

# Исследование структуры и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония

А. М. Магеррамов, М. А. Рамазанов, Ф. В. Гаджиева

*Бакинский государственный университет,  
ул. 3. Халилов, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика,  
e-mail: [nanomaterials@bsu.az](mailto:nanomaterials@bsu.az), [mamed\\_r50@mail.ru](mailto:mamed_r50@mail.ru)*

Разработаны новые нанокompозиционные структуры на основе изотактического полипропилена и наночастиц диоксида циркония и исследовано распределение последних методом оптической (Motic AE 30/31) и сканирующей электронной микроскопии (SEM, Carl Zeiss). Показано, что при непосредственном введении нанопорошков в полимерную матрицу их частицы на первой же стадии перемешивания компонентов образуют кластерообразные фрактальные структуры в виде дендритов. Исследование образцов с помощью электронной микроскопии показывает, что разработанная технология изготовления нанокompозитов позволяет получить однородное распределение наночастиц диоксида циркония в матрице полипропилена. Изучены диэлектрические характеристики нанокompозитов на основе полипропилена и диоксида циркония. Установлено, что в нанокompозитах ПП+ZrO<sub>2</sub> изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты обуславливается низкочастотной поляризацией.

*Ключевые слова:* нанокompозиционные структуры, полипропилен, диоксид циркония, наночастицы.

УДК 537.226.83

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерно-неорганические композиты широко применяются в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя, что позволяет получать материалы с регулируемыми характеристиками в зависимости от соотношения компонентов, размера частиц наполнителя и условий синтеза. Эти свойства нанокompозитов дают возможность использовать достоинства полимерной матрицы (гибкость, устойчивость к механическим воздействиям) и изменение электрофизических свойств в широких диапазонах функциональных наполнителей, создавать гибкие технологии и снижать себестоимость изделий электронной техники. Варьирование состава матрицы и наполнителя, их соотношения, а также степени дисперсности и других характеристик наполнителя позволяет получать материалы с требуемым набором свойств.

Важнейшим элементом структуры полимерных нанокompозиционных материалов являются наполнители. Функции наполнителя в последних весьма разнообразны – от формирования комплекса механических свойств до придания материалу разнообразных специфических свойств. Он определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает его монолитность, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям. Свойства композитов во многом опреде-

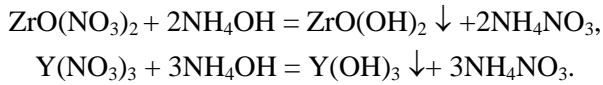
ляются, помимо других параметров, площадью поверхности раздела и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия между материалами матрицы и наполнителя. Поскольку размер частиц нанонаполнителя в основном менее 100 нм, то их более высокая удельная поверхность по сравнению с наполнителями с более крупными частицами позволяет существенно снизить степень наполнения композита. Переход к наноразмерности наполнителя при оптимизации параметров синтеза помогает не только сократить его удельный расход, но и получать материалы с более высокими эксплуатационными характеристиками [1].

В данной статье разработаны и изучены новые нанокompозиционные материалы на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония, исследованы структура и диэлектрические свойства синтезированных нанокompозитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКА

Полимерной матрицей служил порошок изотактического полипропилена (ПП) с размером частиц 0,5–1,0 мкм, наполнителем – наночастицы диоксида циркония (ZrO<sub>2</sub>) с размером частиц 21 нм, стабилизированного 3% оксидом иттрия (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для получения наночастиц ZrO<sub>2</sub> использовались растворы азотно-кислых солей, соответствующие стехиометрии конечного продукта. Осаждение проводилось в реакторе «Simax» при

комнатной температуре в течение часа в водном растворе аммиака. В процессе химической реакции растворов образуется осадок – полимерные частицы гидроксида циркония и иттрия:



Осадок многократно промывался дистиллированной водой и высушивался в СВЧ-печи [2–4].

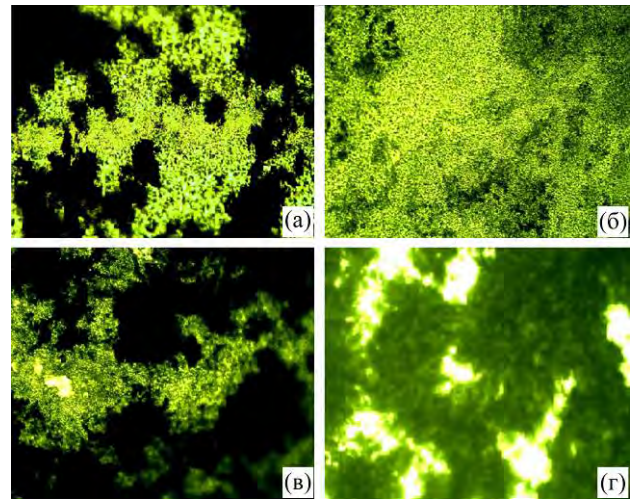
Нанокomпозиты полимер+ZrO<sub>2</sub> получали следующим образом: порошки изотактического полипропилена с размерами частиц 0,5–1,0 мкм при температуре 120<sup>0</sup>С растворяли в толуоле, органическом растворителе. Затем в исходную жидкую полимеризационную систему, не охлаждая раствор полимера, при температуре 120<sup>0</sup>С добавляли нанопорошки ZrO<sub>2</sub> – 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами частиц 21 нм. Для обеспечения седиментационной стабильности дисперсии оксида циркония в полимеризационной системе проводили смачивание нанопорошков в небольшом количестве толуола. Далее смесь нанопорошка диоксида циркония с толуолом вводилась в полимеризационную систему. Эта процедура обеспечивала равномерное и стабильное распределение порошкообразного наполнителя в исходной полимеризационной системе и в конечном материале. Методом горячего прессования при температуре плавления ПП и давлении 10 МПа из этих порошков готовили образцы нанокomпозитов. Таким образом были синтезированы нанокomпозиты с содержанием наполнителя ZrO<sub>2</sub> 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 7; 10 масс.%. Установлено, что предел заполнения полимера наполнителем составляет 10% ZrO<sub>2</sub>.

Исследования микроstructures образцов нанокomпозитов выполнялись на оптическом микроскопе Motic AE 30/31. Морфология нанокomпозитов, включая распределение наночастиц диоксида циркония по глубине полимерной матрицы, изучалась на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss).

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь нанокomпозитов измерялись с помощью иммитанса МНИПИ Е7-20. Широкополосный измеритель – иммитанс Е7-20 – применялся и для измерения частотной зависимости емкостей и диэлектрических потерь при температуре  $T = 293\text{К}$  в интервале частот  $f = 25\text{--}10\text{ Гц}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом оптической микроскопии исследованы поверхности нанокomпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> при различных концентрациях ZrO<sub>2</sub> (рис. 1).



**Рис. 1.** Микроstructure нанокomпозитов на основе ПП и диоксида циркония (оптический диапазон): (а) – ПП+0,5% ZrO<sub>2</sub>; (б) – ПП+1% ZrO<sub>2</sub>; (в) – ПП+5% ZrO<sub>2</sub>; (г) – ПП+10% ZrO<sub>2</sub>.

Установлено, что при непосредственном введении нанопорошков их частицы на первой же стадии перемешивания компонентов образуют кластерообразные фрактальные структуры в виде дендритов. Это объясняется тем, что в ходе механического перемешивания полимера с нанопорошками в присутствии частиц проходят нелинейные процессы самоорганизации наночастиц, которые приводят к появлению сложной упорядоченной структуры распределения частиц в матрице полипропилена. Для обеспечения седиментационной стабильности дисперсии оксида циркония в полимерной системе нанопорошок смачивали в небольшом количестве толуола. Затем смесь нанопорошка диоксида циркония с толуолом вводилась в полимеризационную систему. Эта процедура обеспечивала равномерное и стабильное распределение порошкообразного наполнителя в исходной полимеризационной системе и в конечном материале.

Высокая характеристическая вязкость полиолефинов, в том числе полипропилена, обеспечивает двойное преимущество: во-первых, она способствует увеличению сдвиговых напряжений, которые приводят к разрушению кластеров диоксида циркония в надмолекулярной структуре полипропилена; во-вторых, высоковязкая среда с низкой молекулярной подвижностью препятствует повторной агрегации нанонаполнителей диоксида циркония. Гомогенному распределению наночастиц в полимерной матрице способствует повышение адгезии между компонентами композиционного материала.

Электронно-микроскопическое исследование образцов нанокomпозитов показывает, что разработанная технология изготовления нанокomпозитов позволяет получать гомогенное и однородное распределение наночастиц диоксида циркония в



матрице полипропилена. Образцы нанокомпозитов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM, Carl Zeiss). На рис. 2–4 показаны электронно-микроскопические изображения нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>, сделанных при различных значениях энергии пучка электронов. Как следует из рисунков, при облучении поверхности нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> пучком электронов с энергией 3 кэВ наночастицы в матрице полипропилена практически не видны. Однако при энергии пучка электронов выше 4 кэВ распределение наночастиц в полимере становятся видны и при достижении энергии пучка электронов 20 кэВ становятся четкими. Это свидетельствует о том, что наночастицы диоксида циркония распределены не на поверхности полимера, а непосредственно в объеме полимерной матрицы.

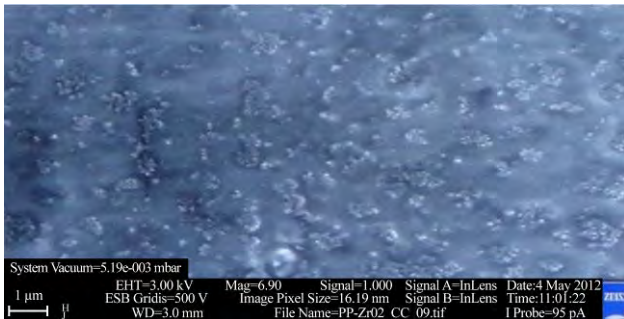


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> (облучение поверхности пучком первичных электронов с энергией 3 кэВ).



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> (облучение поверхности пучком первичных электронов с энергией 5 кэВ).

Данные приведены для распределения наночастиц ZrO<sub>2</sub> в матрице с массовыми концентрациями наночастиц 5%. Из рис. 4 видно, что для концентрации 5% ZrO<sub>2</sub> средний размер наночастиц в полимере составил 25 нм.

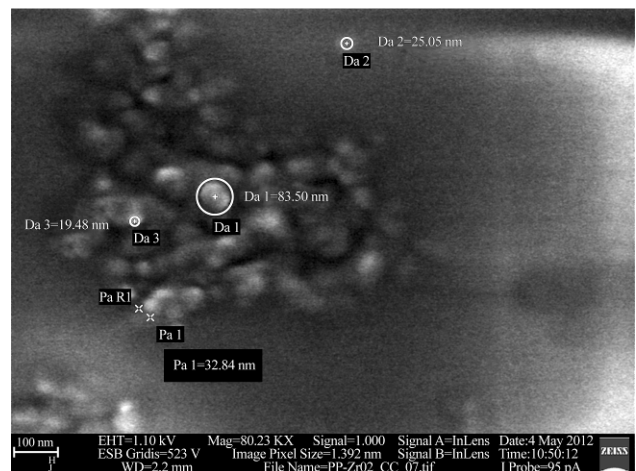
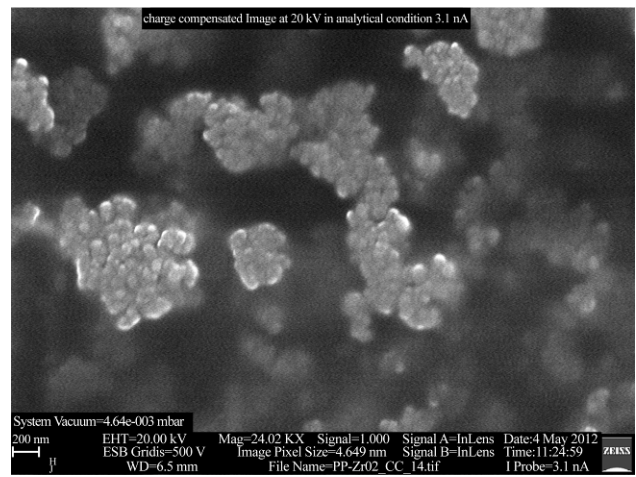
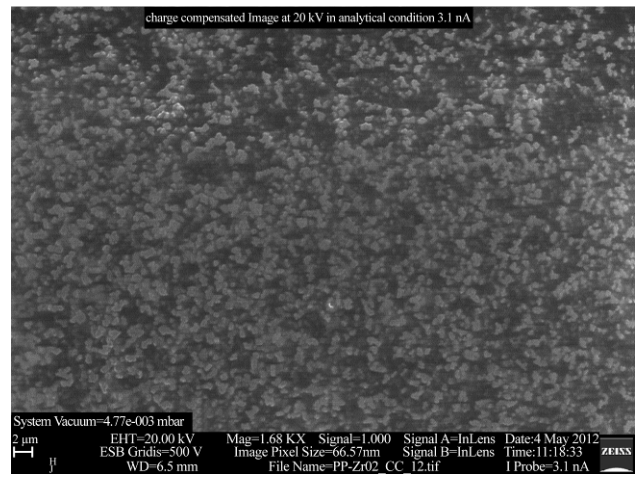
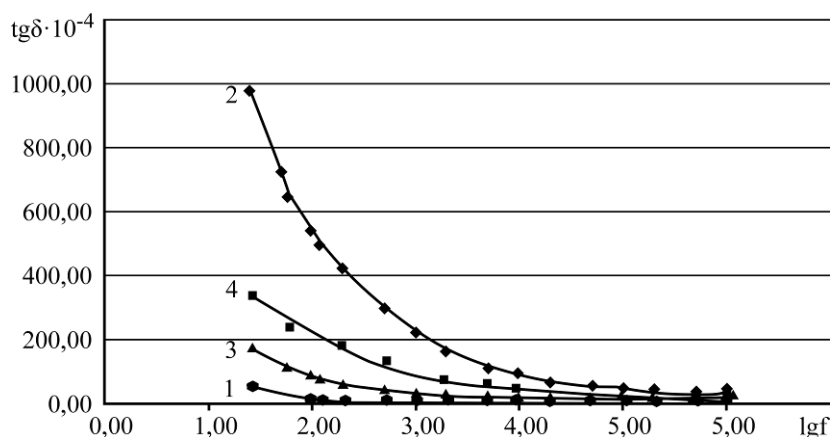
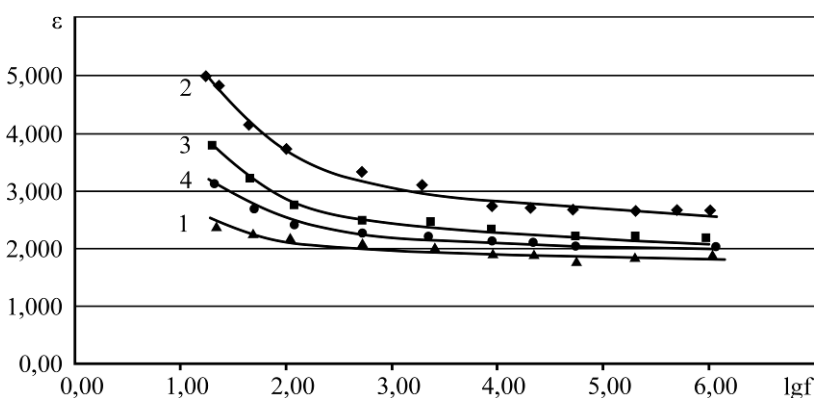


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> (облучение поверхности пучком первичных электронов с энергией 20 кэВ).

Изучены также диэлектрические характеристики нанокомпозиций на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>. Из рис. 5 и 6 видно, что с увеличением частоты значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  нанокомпозитов уменьшаются. Уменьшение  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  нанокомпозитов с ростом частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации, то есть ухудшением поляризационного процесса. Следует обра-



**Рис. 5.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозита ПП+ZrO<sub>2</sub> от частоты. 1 – ПП; 2 – ПП+1% ZrO<sub>2</sub>; 3 – ПП+2% ZrO<sub>2</sub>; 4 – ПП+7% ZrO<sub>2</sub>.



**Рис. 6.** Зависимость диэлектрической проницаемости нанокompозита ПП+ZrO<sub>2</sub> от частоты. 1 – ПП; 2 – ПП+1% ZrO<sub>2</sub>; 3 – ПП+2% ZrO<sub>2</sub>; 4 – ПП+7% ZrO<sub>2</sub>.

тратить внимание на то, что при малой концентрации наночастиц (1% ZrO<sub>2</sub>) в высокочастотном диапазоне наблюдается повышенная диэлектрическая проницаемость по сравнению с образцами, полученными при их больших концентрациях: 2% и 7% ZrO<sub>2</sub>. При маленьких концентрациях ZrO<sub>2</sub> и, следовательно, при малых размерах частиц неорганического материала объемная плотность дефектов значительно ниже, чем в образцах с большими размерами наночастиц ZrO<sub>2</sub>, что сказывается не только на диэлектрических, но и других электрофизических свойствах [5–7].

Из экспериментальных фактов следует, что в нанокompозитах ПП+ZrO<sub>2</sub> изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты обуславливается низкочастотной поляризацией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
2. Константинова Т.Е., Пилипенко Н.П., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Даниленко И.А., Токий Н.В., Токий В.В., Дорошкевич А.С., Носолев И.К. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: збірник наукових праць*. 2004, **2**(2), 609–631.
3. Konstantinova T., Gorban O., Glasunova V., Doroshkevich A., Danilenko I., Volkova G., Synyakina S. Evolution of the Nanosized Powder System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Crystallization. *Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites: abstracts*. Saint-Petersburg, 27–29 June, 2006. Saint-Petersburg, 2006. С. 58.
4. Дорошкевич А.С., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Глазунова В.А., Синякина С.А. Диагностика нанопорошковых систем на основе диоксида циркония методами просвечивающей электронной микроскопии. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. 2006, (13), 151–159.
5. Сажин Б.И. *Электрические свойства полимеров*. Л.: Химия, 1986. 224 с.
6. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Role of Phase Interactions in Formation of Photoluminescent and Dielectric Properties of Polymeric Nanocomposites PP+CdS. *The Journal of American Science*. 2009, **5**(6), 95–101.
7. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Properties and Structure Formation of Cadmium Sulfide Nanocomposites with Polypropylene. *Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications*. 2008, **2**(11), 743–745.

Поступила 20.07.12  
После доработки 08.08.12

### Summary

New nanocomposite structures on the base of isotactic polypropylene and nanoparticles of zirconium dioxide have been developed. The distribution of nanoparticles of zirconium dioxide have been studied by optical microscopy (Motic AE 30/31) and scanning electron microscopy (SEM, Carl Zeiss). It is demonstrated that even on the first stage of mixing components the direct introduction of nano powder into the polymeric matrix produces cluster-like fractal dendrite structures. Electron microscopy study

of the investigated samples shows that the developed technology of nanocomposite preparation allows for homogenous dispersion of the zirconium dioxide nanoparticles in the polypropylene matrix. Dielectric properties of the developed and prepared nanocomposites have been analyzed. It has been found out that in PP+ZrO<sub>2</sub> nanocomposites a change of a dielectric permittivity, depending on frequency, is due to low-frequency polarization.

*Keywords: nanocomposite structures, polypropylene, zirconium dioxide, nanoparticles.*

# Влияние технологии модификации композитов полимер–пьезокерамика на их пироэлектрические свойства

М. К. Керимов, М. А. Курбанов, А. А. Байрамов,  
Ф. Н. Татардар, Г. Х. Гулиева, О. А. Алиев

*Институт физики национальной академии наук Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: [azad.bayramov@yahoo.com](mailto:azad.bayramov@yahoo.com)*

Исследованы пироэлектрические свойства композитов полимер–пироэлектрическая керамика, компоненты которых были предварительно модифицированы в условиях действия плазмы барьерного разряда, и пироэлектрические свойства композитов, кристаллизованных в условиях одновременного воздействия плазмы барьерного разряда и температуры. Показано, что более эффективной технологией с точки зрения повышения пироэлектрических свойств является плазменная кристаллизация композитов. Высокое и стабильное пироэлектрическое состояние при плазменной кристаллизации формируется в случае создания в квазизапрещенной зоне полимерной фазы локальных уровней с энергией активации больше, чем энергия деориентации доменов пирофазы композита.

*Ключевые слова: полимерные композиты, пироэлектрическая керамика, плазма барьерного разряда, плазменная кристаллизация.*

УДК 541.64:537.228.1

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что причинами формирования пьезо- и пироэлектрических эффектов в сильном гетерогенном композите полимер–пьезокерамика являются образование в процессе электротермополяризации квазинейтральной системы электрон-ориентированный домен на границе раздела фаз и изменение дипольного момента этой системы при приращении температуры и механического напряжения [1–3]. Эффективность сформированной квазинейтральной системы прежде всего зависит от структуры пьезоэлектрической фазы, концентрации и энергии активации локальных уровней квазизапрещенной зоны центров локализации носителей заряда, полимерной фазы [3]. Поверхностные и электронные состояния отдельных компонентов и межфазных границ композитов влияют на их пьезо- и пироэлектрические свойства [4–6]. В условиях наших экспериментов композиты получают путем механического смешивания порошков полимера и пьезокерамики.

Существует более простая технология – электроразрядовая обработка поверхности дисперсных частиц: искровая, факельная, тлеющая, коронная [7, 8]. Однако модификация поверхности микродисперсных порошков вышеуказанными типами разряда в большинстве случаев сопровождается обугливанием и изменением химической структуры частиц. Имеет место электрический разряд в газе между диэлектрическими стенками (барьерный разряд). Особой чертой этого вида разряда является мало-

мощность микроразрядов из-за заторможенности развития каналов диэлектрическими барьерами. При этом разряды с большим выходом синтезируют химически активные продукты: атомарный кислород, озон, гидроксильные группы, окиси азота и т.д. Кроме этого, при наличии барьерного разряда образуются ионизирующее излучение, акустические волны, электроны, ионы с высокой энергией. Указанные физические факторы способствуют развитию фотохимических, термохимических, физических эффектов в диэлектриках, ограничивающих газовую фазу экспериментальной ячейки, где возникает электрический разряд. В связи с этим композит полимер–пьезокерамика и его компоненты модифицированы в условиях действия разрядов в электроотрицательном газе между диэлектрическими барьерами [8]. В наших экспериментах барьерный разряд формируется в системе металл–диэлектрик–воздушная среда–обрабатываемая частица–диэлектрик–металл. Отличительными чертами этого вида разряда от других (корона, тлеющий, факельный) являются также: 1) возможность равномерной обработки поверхности частиц отдельных фаз (полимер и пьезокерамика); 2) обеспечение равномерной обработки поверхности композита в процессе кристаллизации.

Цель работы: 1) определение влияния модификации поверхности частиц фаз и кристаллизации композита полимер–пьезокерамика в условиях действия плазмы барьерного разряда на их пироэлектрические свойства; 2) исследование влияния кристаллизации композита при одновременном воздействии плазмы барьерного раз-

ряда и температуры на пьезоэлектрические свойства.

Поставленные задачи, связанные с модификацией поверхности частиц фаз и кристаллизацией композитов в условиях действия плазмы барьерного разряда, решались следующим образом: 1) модификацией поверхности полимерных частиц под действием плазмы барьерного разряда; 2) модификацией поверхности пьезокерамических частиц под действием плазмы барьерного разряда; 3) модификацией смеси порошков полимера и пьезокерамики под действием плазмы барьерного разряда; 4) кристаллизацией композита при одновременном воздействии плазмы барьерного разряда и температуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазменная модификация (обработка) частиц полимера и пьезокерамики осуществлялась в следующих режимах [1–3]: 1) в реакторе, в зоне развития разряда, находятся только частицы полимера; 2) в реакторе, в зоне развития разряда, находятся только частицы пьезокерамики; 3) модификация гомогенной смеси из пьезокерамических и полимерных частиц с объемным содержанием фаз 50% каждый в условиях действия плазмы барьерного разряда; 4) кристаллизация композитов при температуре реактора меньше на 10–20 К температуры плавления полимерной матрицы.

В качестве полимерного компонента использованы полипропилен (ПП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и поливинилиденфторид (ПВДФ), а в качестве пьезоэлектрического – спеченные керамики семейства цирконата-титаната свинца типа ПКР (пьезокерамика ростовская). Пьезофазой являлись пьезокерамики ромбоэдрической и тетрагональной структуры с различной температурой Кюри ( $T_C$ ) и пьезокоэффициентом ( $\gamma$ ): ПКР-7М (тетрагональная  $T$ ,  $T_C = 448$  К,  $\gamma_p = 5,6 \cdot 10^{-4}$  С/м<sup>2</sup>К), ПКР-3М (ромбоэдрическая Re,  $T_C = 533$  К,  $\gamma_p = 5 \cdot 10^{-4}$  С/м<sup>2</sup>К) и ПКР-57 (гетероструктурный T+Re,  $T_C = 463$  К,  $\gamma_p = 6 \cdot 10^{-4}$  С/м<sup>2</sup>К).

Композиты получены из гомогенной смеси порошков полимера и пьезокерамики, предварительно модифицированных в условиях действия плазмы барьерных разрядов методом горячего прессования. Заключительным этапом изготовления пьезоэлектрических композитов является их электротермополяризация [3]. Величина зарядов, стабилизированных на границе раздела фаз композитов при их электротермополяризации, определена методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [9], пьезоэлектрический коэффициент  $\gamma$  композитов – из температурной зависимости их пьезоэлектрического тока.

Предлагается новый технологический метод вариации гетерогенности структур полимеров и их композитов, заключающийся в кристаллизации, начинающейся с температуры плавления композита в условиях действия плазмы барьерного разряда в воздушной среде, – плазменная кристаллизация. Плазменная кристаллизация осуществлялась следующим образом. После кратковременного прессования композита при температуре плавления верхний пуансон прессы отделяется от поверхности образца и к нему прикрепляется специальная разрядная ячейка. Разрядная ячейка позволяла инициировать в ней электрические разряды в воздушной среде различной интенсивности. Электрический разряд возникал в воздушном слое толщиной 4 мм между тефлоновой пластинкой ячейки и образцом композита, то есть был инициирован барьерный разряд [8]. К ячейке прикладывалось синусоидальное электрическое напряжение амплитудой 15 кВ, частотой 50 Гц. Начиная с температуры плавления полимерной фазы композита, изменение температуры кристаллизации в условиях действия плазмы барьерного разряда осуществлялось ступенчато на начальной стадии охлаждения (по 10 К в течение 0,5 часа), а затем со скоростью  $(0,25 \div 2)$  К/мин до температуры поляризации  $\sim 373$  К, или комнатной температуры. Изменение структуры исследовалось по ИК-спектрам полимерной фазы композита.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показаны зависимости величин пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma_p$  и электрических зарядов  $Q_p$ , стабилизированных на границе раздела фаз композитов ПЭВП+50% об. ПКР–57 и ПП+50% об. ПКР–57, от времени модификации  $t_m$  полимерной фазы в условиях действия плазмы электрического разряда.

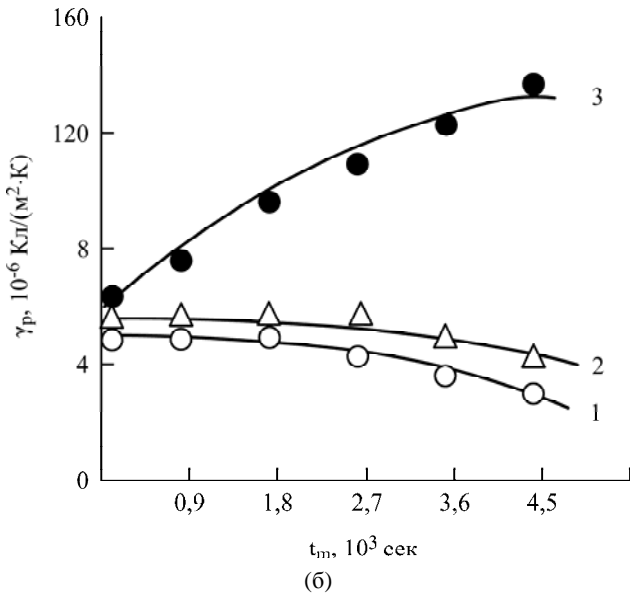
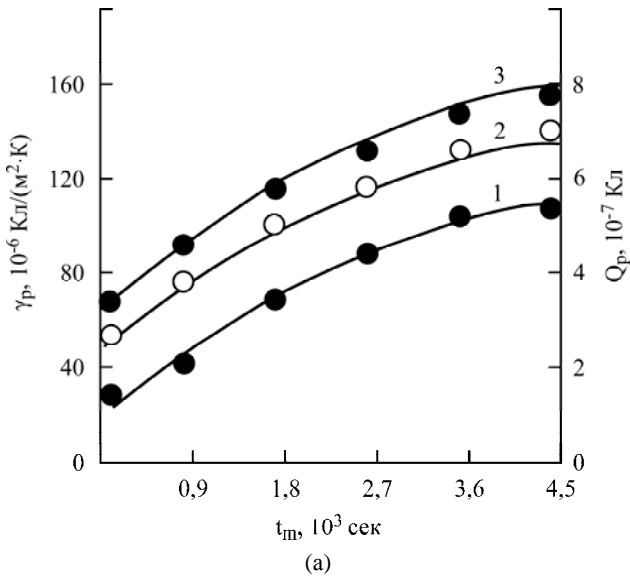
Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) композиты на основе полимерной матрицы, предварительно модифицированной плазмой электрического разряда, имеют заметно высокий пьезоэлектрический коэффициент (рис. 1а, кривые 1 и 2);

2) в композитах на основе предварительно обработанной (в условиях действия плазмы электрического разряда) полимерной фазы в процессе электротермополяризации стабилизируются большие заряды, и зависимость  $Q_p = f(t_m)$  имеет линейный характер (рис. 1а, кривая 3). Необходимо также определить, как влияет модификация частиц пьезоэлектрической фазы композитов на их пьезоэлектрические свойства. Нами выбраны два режима модификации пьезоэлектрических частиц: при температуре 293 К и при температу-



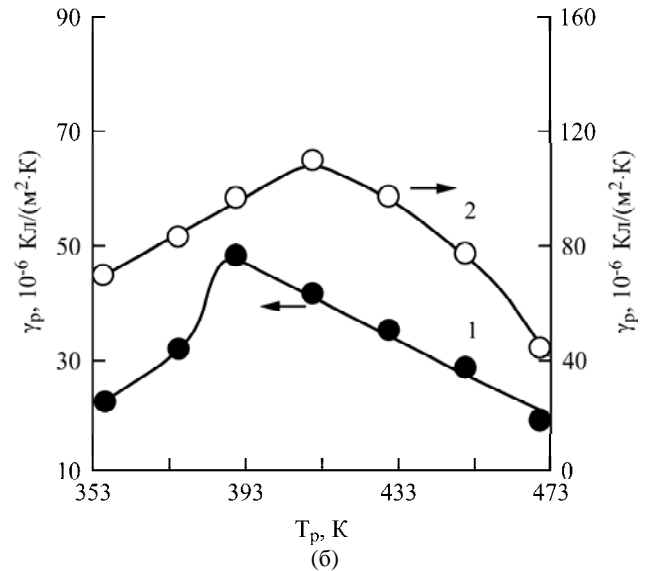
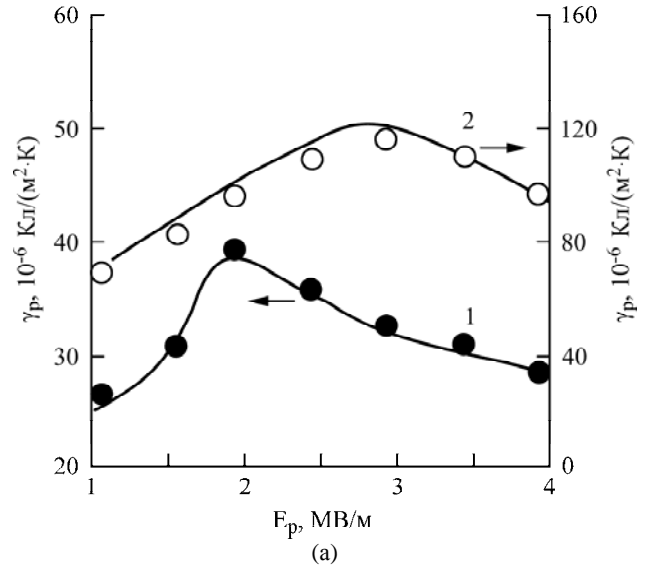
ре, которая на 10–20 К меньше, чем температура Кюри.



**Рис. 1.** Зависимости пироэлектрического коэффициента  $\gamma_p$  композитов ПЭВП+50% об. ПКР-57 (1), ПП+50% об. ПКР-57 (2), электрических зарядов  $Q_p$  (3) от времени модификации  $t_m$  полимерной фазы (а).  $E_p = 2$  МВ/м,  $T_p = 393$  К,  $t_p = 0,5$  час,  $T_{из} = 353$  К. Зависимости коэффициента  $\gamma_p$  модифицированного композита ПП+50% об. ПКР-57 от времени модификации (б). 1 – композит с модифицированной фазой САТР; 2 – композит с модифицированной фазой САТР при температуре реактора, меньшей температуры  $T_m = 413$  К плавления полимерной матрицы; 3 – композит, в котором совместно модифицированы порошки САТР и полимера.  $E_p = 2$  МВ/м,  $T_p = 393$  К,  $t_p = 0,5$  час.

Результаты исследования показывают, что предварительная модификация пьезочастиц под действием плазмы электрического разряда заметно уменьшает пироэлектрические свойства композитов (рис. 1б, кривые 1 и 2). Совместная модификация частиц компонентов композита приводит к увеличению пироэлектрического коэффициента, как в случае композитов, у кото-

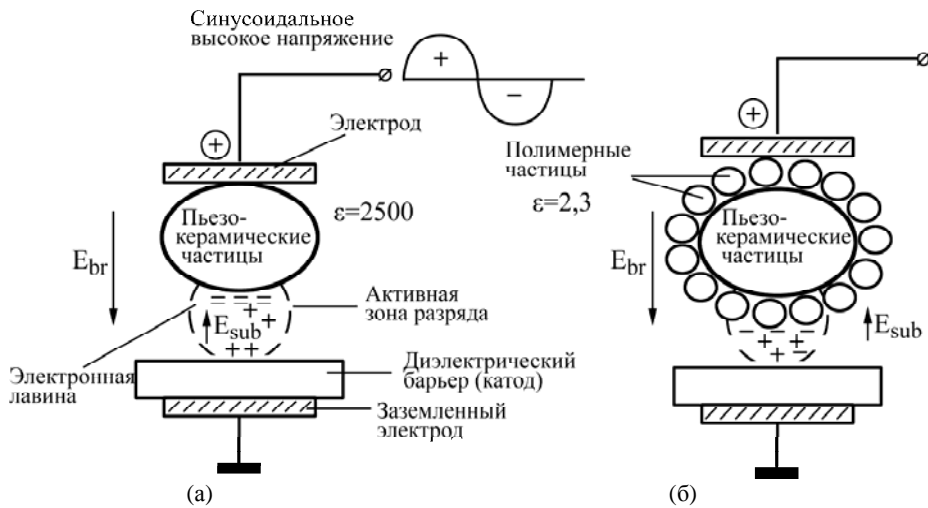
рых модифицирована только полимерная фаза (рис. 1а, кривая 1, 2, рис. 1б, кривая 3).



**Рис. 2.** Зависимости пироэлектрического коэффициента  $\gamma_p$  композита ПЭВП+50% об. ПКР-57 от напряженности электрического поля  $E_p$  при  $t_m$ , с (а): 1 – 0; 2 –  $4,5 \cdot 10^3$ .  $T_p = 393$  К,  $t_p = 0,5$  час. Зависимости коэффициента  $\gamma_p$  композита ПЭВП+50% об. ПКР-57 от температуры  $T_p$  поляризации при  $t_m$ , с (б): 1 – 0; 2 –  $4,5 \cdot 10^3$ .  $E_p = 2$  МВ/м,  $t_p = 0,5$  час.

Исследования зависимостей пироэлектрического коэффициента от напряженности электрического поля  $E_p$  и температуры  $T_p$  поляризации (рис. 2) позволяют определить причины увеличения коэффициента  $\gamma_p$  в композитах, полимерная фаза которых предварительно модифицирована в условиях действия плазмы электрического разряда. Полученные результаты показывают: 1) зависимости  $\gamma_p = f(E_p)$  и  $\gamma_p = f(T_p)$  имеют экстремальный характер; 2) величина максимума зависимостей  $\gamma_p = f(E_p)$  и  $\gamma_p = f(T_p)$  композитов с предварительно модифицированной матрицей заметно больше; 3) положение максимумов этих





**Рис. 3.** Модель элементарных процессов модификации частиц фаз в условиях действия плазмы электрического разряда. (а) реактор наполнен частицами САТР; (б) – реактор наполнен гомогенной смесью из частиц полимер и САТР.

зависимостей для композитов с модифицированной матрицей смещается в сторону больших  $E_p$  и  $T_p$ .

Полученные экспериментальные результаты (рис. 1) в первом приближении можно объяснить следующим образом. Модификация частиц пьезокерамики плазмой барьерного разряда в первом и втором режимах приводит к заметному уменьшению пьезоэлектрического коэффициента (рис. 1б, кривые 1 и 2). Для определения механизма этого эффекта необходимо рассматривать элементарные процессы, происходящие как в самом реакторе, так и в частицах пьезокерамики.

Смещение максимумов указанных зависимостей для композитов с модифицированной полимерной матрицей в сторону высоких  $E_p$  и  $T_p$  свидетельствует об усилении межфазных взаимодействий и увеличении энергии активации центров локализации зарядов.

Немаловажной является также взаимосвязь между объемными электронно-ионными и доменно-ориентационными процессами, происходящими в частицах пьезокерамики, и развитием электрических разрядов в реакторе. Действительно, модификация электронно-ионных состояний поверхностного слоя частиц пьезокерамики с доменной структурой – одно из основных явлений, определяющих перераспределение электрического поля в системе металл–диэлектрик–газовая среда–частица пьезокерамики–газовая среда–диэлектрик–металл (рис. 3).

Процессы, происходящие в плазменном канале разряда в электроотрицательной среде (воздушная среда), приводят к постепенной зарядке поверхности частицы пьезокерамики и диффузии зарядового слоя в его объем. В первом приближении постараемся определить некоторые особенности этих процессов. При заданных размерах частиц и с увеличением их диэлектрической проницаемости произойдут более интенсивное

поступление зарядов по микроплазменным каналам на поверхности частиц пьезокерамики и их захват на различных ловушках. Естественно полагать, что такое поступление зарядов на поверхности частиц пьезокерамики приведет к заметному уменьшению электрического поля в газовых включениях и, следовательно, их погашению. Далее произойдет постепенное нагружение зарядов в объем частиц, а это в свою очередь будет способствовать росту электрического поля в микровключениях и подготовке к следующему возникновению плазменного канала. Таким образом, растут вероятности экранирования доменов и зарядки поверхности частиц пьезокерамики. Более трудным является интерпретация полученных экспериментальных результатов, относящихся к пироккомпозитам, компоненты которых модифицированы одновременно в условиях действия плазмы электрического разряда (рис. 1б, кривая 3). Заметный рост пьезокоэффициента композита при совместной модификации компонентов свидетельствует о том, что наличие полимерных частиц якобы уменьшает интенсивность электронно-ионных процессов на поверхности частиц пьезокерамики и, следовательно, эффекта экранирования их доменов.

Пока трудно описать полную картину процесса модификации поверхности фазы пьезокерамики под действием разряда при наличии частиц полимера. Однако можно сказать, что эффекты, происходящие как на поверхности, так и в объеме частиц пьезокерамики, непосредственно связаны с ионизационными и рекомбинационными процессами, протекающими в плазменном реакторе. Нахождение взаимосвязи между энергетическими параметрами разряда (энергия разряда, или величина заряда) реактора и пьезоэлектрическим коэффициентом композитов позволит оптимизировать технологические режимы модификации отдельных фаз под действием плазмы

электрического разряда. Здесь в первую очередь необходимо определить, как изменяется энергия разряда в реакторе при использовании в качестве модифицируемых частиц полимера, пьезокерамики и их гомогенной смеси.

Эксперименты показали, что при прочих равных условиях (размер частиц, толщина и давление воздушного слоя реактора, величина высокого напряжения на реакторе) в случае пьезокерамики энергия реактора достигает самых высоких значений:  $W/S = (14-16) \text{ Дж/м}^2$ . Минимальное значение энергии реактора  $W/S = 5 \text{ Дж/м}^2$  имеет место при использовании в качестве модифицируемой фазы частицы полимера. Промежуточное значение  $W/S = (6-8) \text{ Дж/м}^2$  энергии реактора получалось, когда модифицируемыми частицами служила смесь порошков полимера и пьезокерамики. Энергия реактора определялась на основе вольт-кулоновой характеристики реактора [7, 8]. Для объяснения этого эффекта составим элементарную модель реактора (рис. 1), наполненного частицами фаз композита в отдельности.

Предположим, реактор наполнен только частицами пьезокерамики (рис. 3а). После достижения напряженности поля  $E_{np}$  в воздушном зазоре, ограниченном частицей пьезокерамики и диэлектрическим барьером, значения, равного или близкого к его пробивному напряжению, с поверхности диэлектрического катода инициируется начальная лавина. В результате ее развития на противоположных поверхностях воздушного зазора, ограниченного пьезокерамикой и диэлектрическим катодом, образуется скопление зарядов (зарядное пятно). Электрическое поле в воздушном зазоре в месте возникновения лавины в процессе ее развития является суперпозицией двух полей: внешнего  $\vec{E}_{np}$  и поля осевших на

поверхности частиц пьезокерамики зарядов  $\vec{E}_{осев}$ , то есть  $\Delta E = E_{np} + (-E_{осев})$ . Емкость  $\Delta C$  единицы поверхности  $\Delta S$  частицы пьезокерамики с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{САТР}$  и толщиной частицы  $d$  можно оценить как  $\Delta C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{САТР} \Delta S}{d}$ . Заряд  $\Delta q$ , приходящий на рас-

считываемый участок  $\Delta S$  частицы пьезокерамики, вызывает на нем изменение напряжения, равное  $\approx \Delta q / \Delta S$ , то есть  $\Delta U = \frac{\Delta q \cdot d}{\epsilon_0 \epsilon_{САТР} \Delta S}$ . При этом

приблизительно на столько же снижается напряжение в воздушном зазоре. Из формулы видно, что спад напряжения на воздушном зазоре при каждой раскатке лавины обратно пропорционален диэлектрической проницаемости частицы пьезокерамики. Если не учитывать уменьшение плотности поверхностных зарядов за счет объемной и поверхностной проводимостей пьезоке-

рамики из-за малости времени формирования отдельной лавины ( $10^{-8}$  с) [8], то снижение напряжения в зазоре после начальной лавины зависит от диэлектрической проницаемости и толщины частицы пьезокерамики.

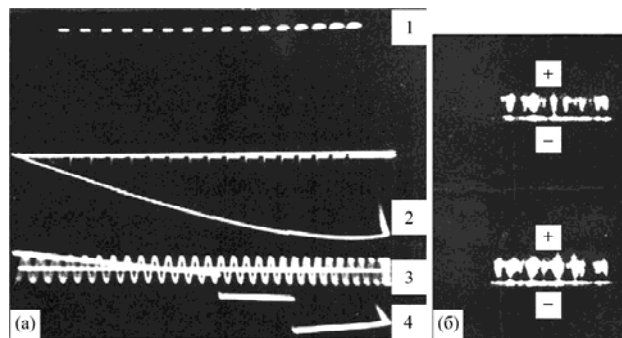
Можно допустить, что при формировании отдельного канала разряда генерация электронных лавин по нему будет продолжаться до тех пор, пока поле осевших зарядов не снизит величину внешнего поля до того значения, при котором дальнейшая генерация лавин станет невозможной, то есть погаснет разряд в системе частица пьезокерамики–воздушный зазор–диэлектрик. С увеличением  $\epsilon$  модифицируемых компонентов, например в случае пьезокерамики, на поверхность частицы будет оседать больше зарядов в результате пробега большого числа лавины и поверхностная плотность зарядов на частице будет расти. Естественно полагать, что увеличение числа лавин будет сопровождаться ростом энергии отдельных плазменных каналов. Это приведет к возникновению на поверхности модифицируемых частиц большого градиента плотности заряда. Произойдет постепенная диффузия этих зарядов в объем частицы, и в ней возникнут участки локальных напряжений. В случае частиц пьезокерамики эти заряды могут полностью экранировать домены и, следовательно, лишать их возможности участвовать в процессе электротермополяризации композитов. Такое уменьшение поляризованности частиц пьезокерамики после их модифицирования в условиях действия плазмы электрического разряда, по нашему мнению, является главной причиной уменьшения пироэлектрического коэффициента композитов, полученных на основе модифицированной пьезокерамики.

Заметное уменьшение энергии разряда в реакторе при совместном использовании частиц полимера и пьезокерамики в процессе гомогенизации порошков фаз приводит к тому, что на поверхность сильнополярной пьезокерамики оседают полимерные частицы (модель на рис. 3б). Поэтому ионизационная зона разряда (или плазменные каналы) имеет непосредственный контакт с полимерными частицами, в окружении которых находятся частицы пьезокерамики. Такое допустимое расположение частиц полимера и пьезокерамики приводит к заметному уменьшению зоны контакта плазменных каналов с частицами пьезокерамики. Энергия разряда в реакторе в основном определяется электрофизическими параметрами частиц полимера. Поэтому заметной модификации частиц пьезокерамики не происходит. А это в свою очередь приводит к уменьшению экранирования доменов пьезокерамики в процессе плазменной модификации.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что плазменную модификацию следует осуществлять в полимерной фазе, не допуская по возможности внедрения зарядов в сегнетопьезоактивную фазу. Нельзя оставлять без внимания роли возможной диффузии активных газообразных продуктов разряда в субмикроскопических и микроскопических порах пьезоэлектрических частиц. Такая диффузия активных газообразных продуктов в пьезочастицах наряду с инжектированными зарядами может сильно экранировать домены и лишать их участия в формировании реориентационной поляризации, определяющей величину пьезоэлектрического коэффициента композитов. Экспериментальное подтверждение этого предположения – заметное уменьшение  $\gamma$  пьезоэлектрических композитов, состоящих только из предварительно модифицированной пьезокерамической фазы – частиц (рис. 1б, кривая 1). Таким образом, только эффективная модификация полимерной фазы в условиях действия плазмы электрического разряда сопровождается ростом пьезоэлектрических свойств композитов.

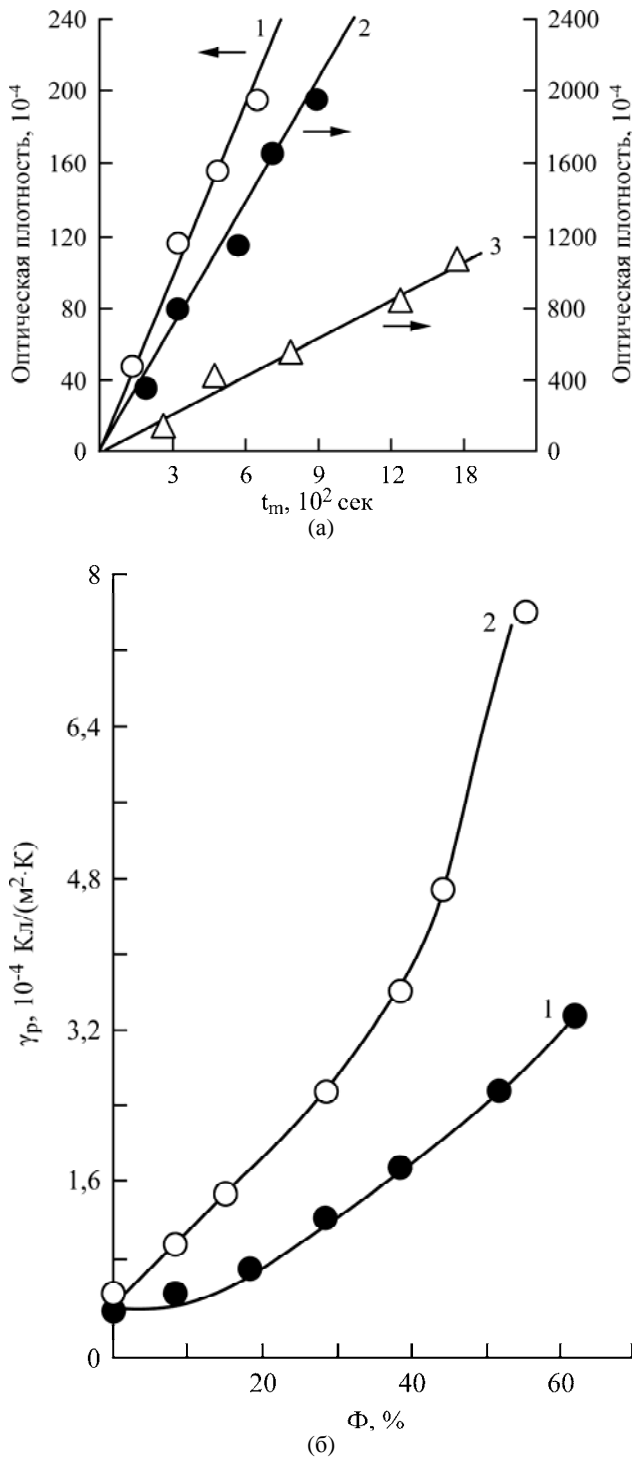
При любых способах модификации пьезоэлектрических композитов не следует осуществлять контакт пьезоэлектрических частиц с зоной развития плазмы электрического разряда, и по возможности интенсивную модификацию следует ограничивать только в полимерной матрице. Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что предварительная обработка только порошкообразной полимерной фазы плазмой электрического разряда хотя и приводит к заметному изменению ее структуры и, как следствие, росту пьезокоэффициента композита (рис. 1), но часто ограничивает процесс модификации на поверхности полимерных частиц. Относительно высокая поверхность порошкообразного полимера приводит к аккумуляции эффекта модификации только на приповерхностных слоях полимерной фазы. Поэтому для увеличения степени модификации нами предложена новая технология получения пьезоэлектрических композитов с высокими пьезоэлектрическими свойствами, заключающаяся в кристаллизации композитов при совместном воздействии плазмы электрического разряда и температуры. В основе этой технологии лежат эффекты, возникающие при плазмотермокристаллизации композитов: окисление полимерных цепей, усиление межфазного взаимодействия, увеличение концентрации локальных уровней с высокой энергией активации в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, аккумуляция на границе раздела фаз зарядов и возникновение сильного локального поля на пьезочастицах в процессе поляризации.

На рис. 4 приведены синхронно снятые пространственная (ЭОП-грамма) и временная (осциллограмма) картины развития электрического разряда в воздухе между тefлоновой пластинкой и композитом. Как видно из ЭОП-грамм и осциллограмм, электрический разряд в воздушном зазоре, ограниченном композитом и диэлектриком, сопровождается отдельными сериями дискретных микроразрядов. Каждый импульс напряжения на осциллограмме (рис. 4, осциллограмма 4) соответствует одной серии микроразрядов. Каждая серия, в свою очередь, состоит из нескольких микроразрядов, возникающих с разных участков поверхности диэлектриков. Такой характер развития частичных разрядов (микроразрядов) позволяет равномерно обработать поверхность композита и, следовательно, осуществить эффективную кристаллизацию композита в условиях действия плазмы электрического разряда в воздухе с электроотрицательными компонентами.



**Рис. 4.** Синхронно снятые электрические (а) и оптические (б) картины развития разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. В осциллограмме: 1 – затворные импульсы ЭОП; 2 – изменение напряжения на испытательной ячейке; 3 – калибрующее напряжение ( $T = 200$  мкс); 4 – импульсы напряжения в момент воздействия отдельных серий микроразрядов.

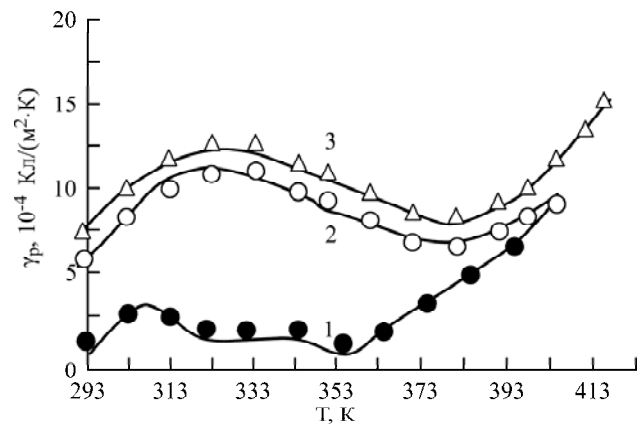
На рис. 5а приведены изменения оптической плотности полос (C-O-C; C=O; OH), появившихся в ИК-спектре полимерной матрицы композита ПЭВП+ПКР-57 в процессе ее кристаллизации при одновременном воздействии температуры, электрического разряда и разрядного излучения. Полученные результаты показывают, что в процессе электроразрядовой кристаллизации структура полимерной матрицы подвергается интенсивному изменению. Действительно, возникновение в ИК-спектре C-O-C, C=O и OH групп свидетельствует об изменении химической структуры макромолекул, усилении молекулярных взаимодействий за счет полярности этих групп и образовании между макромолекулами C-O-C мостиков. Безусловно, эти химические изменения сопровождаются и изменением условий кристаллизации, и, следовательно, физической структуры полимерной фазы композита.



**Рис. 5.** Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита ПЭВП+50% об. ПКР-57, при электротерморазрядовой кристаллизации (а). Скорость охлаждения 2 К/мин;  $U_p = 118$  кВ;  $\Delta W = 1,4 \cdot 10^{-6}$  Дж.  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1 – 3380(ОН); 2 – 1735(C=O); 3 – 1280(C-O-C). Зависимость пирокoeffициента  $\gamma_p$  от объемного содержания  $\Phi$  пирокерамики в композите ПВДФ+50 об.% ПКР-57 (б).  $T_p = 373$  К,  $E_p = 4$  МВ/м;  $t_p = 1$  час и  $T = 358$  К. 1 – после термокристаллизации; 2 – после электротерморазрядовой кристаллизации.

На рис. 5б приведены зависимости пирокoeffициента композита ПВДФ+ПКР-57 от объемного содержания  $\Phi$  пирокерамической фазы. Видно, что при одинаковых условиях кристаллизации  $\gamma$  с увеличением  $\Phi$  растет быстрее, чем по

линейному закону. Однако пирокoeffициент электротермокристаллизованных композитов при прочих равных условиях поляризации ( $E_p$  и  $T_p$ ) и температуры измерений ( $T$ ) заметно больше, чем  $\gamma$  термокристаллизованных пироэлементов.

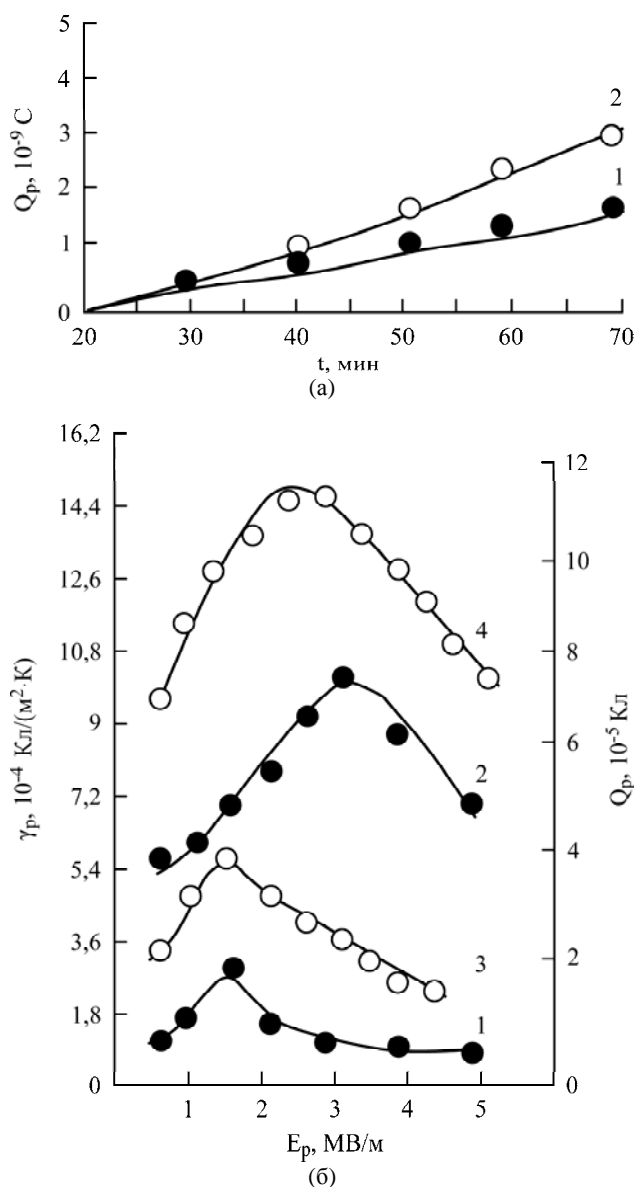


**Рис. 6.** Зависимость пирокoeffициента  $\gamma_p$  от температуры измерения  $T$  композита ПВДФ+50% об. ПКР-3М.  $T_p = 373$  К,  $t_p = 1$  час. 1 – после термокристаллизации при  $E_p = 1,5$  МВ/м; 2, 3 – после электротерморазрядовой кристаллизации при  $E_p = 1,5$  (кривая 2) и 3 МВ/м (кривая 3).

Были исследованы также пироэлектрические характеристики композита на основе ПВДФ, наполненного частицами пирокерамики ПКР-3М, имеющей ромбоэдрическую структуру и относительно высокую температуру Кюри. Пирокерамика ПКР-3М, как и ПКР-57, характеризуется высоким пироэлектрическим коэффициентом и в сочетании с низкой диэлектрической проницаемостью обеспечивает высокий фактор качества пироприемника, определяемый как  $M_r = \gamma/\epsilon = 1,4 \cdot 10^{-6}$  С/м<sup>2</sup>К [8]. Высокие значения пирокoeffициента в пределах комнатной температуры (рис. 6) делают этот композит эффективным с точки зрения изготовления на его основе пироэлементов. На рис. 6 видно, что электротерморазрядовая кристаллизация композитов ПВДФ+ПКР-3М приводит к заметному увеличению их пирокoeffициентов по всему интервалу температуры измерения  $T$ , в том числе в пределах комнатной температуры. Кроме того, электротерморазрядовая кристаллизация приводит к заметному смещению температуры резкого роста пирокoeffициента и, следовательно, пиротока. Этот экспериментальный результат показывает, что электротерморазрядовая кристаллизация приводит также к увеличению межфазных взаимодействий, ограничивающих подвижности макромолекул полимерной фазы и релаксации зарядов на границе полимер–пирокерамика.

Большое значение имеет рассмотрение кинетики накопления зарядов (электронов) на различных стадиях процесса кристаллизации в условиях действия разряда. На рис. 7а приведены





**Рис. 7.** Зависимость стабилизированного заряда  $Q_p$  от времени охлаждения в процессе электротерморазрядовой кристаллизации композита ПЭВП+40%об. ПКР-57 (а). Скорость охлаждения 1,5 К/мин.  $U_p$ , кВ: 1 – напряжение обработки 16; 2 – 16. Зависимости пирокоэффициента  $\gamma_p$ (1, 2) и заряда  $Q_p$  (3, 4), накопленного в процессе поляризации, от напряженности электрического поля поляризации  $E_p$  композита ПВДФ+ПКР-3М (б).  $T_p = 373$  К,  $t_p = 1$  час,  $T = 373$  К. 1, 3 – после термокристаллизации; 2, 4 – после электротерморазрядовой кристаллизации.

зависимости величины объемных зарядов, образовавшихся в композите ПЭВП+ПКР-57, от времени плазменной кристаллизации. Величина заряда определялась по спектрам тока деполяризации (ТСД) сразу после электротермоплазменной кристаллизации. Низкие значения заряда на начальной стадии кристаллизации можно объяснить разрушением электронных ловушек под действием температуры и импульсов напряжения, возникающих при каждой серии микрозарядов, а также акцептированием электронов свободными радикалами полимерной фазы [7, 8]. Полученные результаты позволяют предложить

следующий механизм изменения пироэлектрических свойств композитов при их электротермоплазменной кристаллизации. Считаем, что в процессе электрического нагружения системы композит–газовая среда–композит в ней возникают частичные разряды и создаются условия для инициирования в объеме полимерной фазы достаточно сложных физико-химических процессов при наличии электронно-ионной бомбардировки, излучения, локального разогрева места контакта канала микрозаряда (рис. 4б) с полимером, активных газоразрядных продуктов ( $O_3$ , O, OH, NO). В совокупности эти компоненты частичного разряда определяют ряд особенностей в образовании, превращении и накоплении свободных радикалов, дающих начало всем структурным и энергетическим изменениям в полимерной фазе композита.

Отметим, что структурные перестройки, сопровождающие переход от текучего к высокоэластичному, далее к стеклообразному состоянию при кристаллизации, приводят к резкому изменению амплитуды вращательных сегментальных движений. А при наличии температуры и действия плазмы электрических разрядов указанные перестройки структуры и изменения амплитуды вращательных сегментальных движений из-за электронно-ионных, деструктивных и окислительных процессов будут заметно отличаться. Поэтому по мере кристаллизации в условиях действия электрического разряда изменяются условия инжекции, генерации и переноса носителей заряда, а также их взаимодействия с макромолекулами. Под действием электронно-ионных бомбардировок и разрядного излучения при кристаллизации будут образовываться свободные радикалы, особенно в температурных областях, соответствующих текучему и высокоэластичному состояниям. В ионизированных макромолекулах химические связи возбуждены, вследствие чего они относительно легко распадаются, и закладывается начало окислительных процессов, непосредственно приводящих к возникновению новых локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимера и, следовательно, дополнительных ловушек для носителей заряда, что экспериментально подтверждается результатами, приведенными на рис. 7. Эффективная аккумуляция зарядов на границе полимер–пирокерамика и высокая доменно-ориентационная поляризация пирофазы приводят к заметному увеличению пирокоэффициента композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда.

#### ВЫВОДЫ

Полученные результаты указывают на перспективность применения технологии электро-

термоплазменной кристаллизации для разработки высокоэффективных активных композитов. Однако дать исчерпывающее объяснение этим интересным результатам на сегодняшний день не представляется возможным, так как исследования находятся на начальной стадии. Можно считать, что в композитах полимер–пирокерамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда, заметно растут пироэлектрические свойства и концентрация аккумулярованных на границе раздела фаз при электро-термополяризации носителей заряда.

Для разработки высокоэффективных пирокомпозитов на основе полимер–пирокерамика необходимо увеличивать плотность локализованных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы на границе раздела фаз, что может быть достигнуто использованием плазменной кристаллизации композитов. Энергия активации созданных при плазменной кристаллизации локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы должна быть больше, чем энергия деориентации доменов пироэлектрической фазы композита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kurbanov M.A., Musaeva S.N., Kerimov E.A. The Role of Polymer Phase Disorder in Piezoelectric Effect for a Thermally Polarized Polymer-piezoceramic Composite. *Polymer Science, Ser. B.* 2004, **46**(11–12), 359–361.
2. Kurbanov M.A., Kerimov M.K., Musaeva S.N., Kerimov E.A. Effect of Crystallochemical Parameters of a Piezophase on Piezoelectric and Pyroelectric Properties of a Polymer-piezoceramic Composite. *Polymer Science, Ser. B.* 2006, **48** (5), 262–266.
3. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрических параметров пироэлектрической фазы на пироэлектрические свойства композита полимер–пироэлектрическая керамика. *Физика твердого тела.* 2007, **49**(5), 925–929.
4. Bechstedt F. and Enderlein R. *Semiconductor Surfaces and Interfaces.* Akademie-Verlag, Berlin, 1988. p. 476.
5. Меден А., Шо Н. *Физика и применение аморфных полупроводников.* Перевод с англ. С.А. Костылева. М.: Мир, 1991. 670 с.
6. Першенков В.С., Попов В.Д., Шальнов А.В. *Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем.* М.: Энергоатомиздат, 1998. 253 с.
7. *Электрические свойства полимеров.* Под ред. Б.И. Сажина. Ленинград: Химия, 1986. 350 с.
8. Багиров М.А., Нуралиев Н.Э., Курбанов М.А. Исследование разряда в воздушном зазоре между диэлектриками и метод подсчета числа импульсов. *Журнал технической физики.* 1972. **12**(3), 629–634.
9. Гороховатский Ю.А. *Основы термодеполяризационного анализа.* М.: Наука, 1981. 173 с.

Поступила 03.07.12

#### Summary

Under investigation have been pyroelectric properties of polymer-pyroelectric ceramic composites whose components had been previously modified by the electric discharge plasma effect, as well as pyroelectric properties of composites crystallized under the simultaneous action of the barrier discharge plasma and temperature. Plasma crystallization of composites is shown to be a more effective technology with the view of improvement of pyroelectric properties. By plasma crystallization a high and stable pyroelectric state is formed in case of the formation of the local level phase in the quasi-gap of the polymer, with the activation energy being higher than deorientation energy of composite pyrophase domains.

*Keywords: polymer composites, pyroelectric ceramic, barrier discharge plasma, plasma crystallization.*

# Электролитические бинарные металлооксидные соединения. Принципиальные особенности структуры и образования

**В. М. Нагирный, Р. Д. Апостолова, С. В. Петриченко**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: [petal@res.dp.ua](mailto:petal@res.dp.ua)*

На основании экспериментальных и литературных данных исследованы специфические особенности и качественные отличия электролитических бинарных металлооксидных систем (V–Mn, Co–Ni, Co–Cr, Mn–Ni, Mn–Cr) от входящих в них индивидуальных оксидов. В бинарной системе последние взаимодействуют между собой, образуя сложный структурно-однородный конгломерат. Для осадков бинарных соединений характерна мелкозернистая плотноупакованная структура преимущественно столбчатого (нитеобразного) типа, образование которой обусловлено взаимным подавлением роста базисного и легирующего металлооксидных компонентов.

*Ключевые слова: бинарные металлооксидные соединения, однородный конгломерат, структура осадка, механизм образования.*

УДК 621.357.6

## ВВЕДЕНИЕ

Электролитические бинарные металлооксиды привлекают внимание более высокими удельными электрохимическими характеристиками по сравнению с индивидуальными оксидными соединениями [1, 2]. В последнее время они положительно зарекомендовали себя в качестве эффективных катодных материалов в литиевых источниках тока [3]. К достоинствам биметаллооксидов следует отнести устойчивую обменную емкость при длительном циклировании и придание некоторым индивидуальным оксидным соединениям, инертным в исходном состоянии, способности к реверсированию тока. Так,  $MnO_2$  в составе смешанного (бинарного) оксида, например с  $Ni_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , повышает способность к циклированию в макете литиевого аккумулятора.

Цель настоящей работы – рассмотрение и возможное выявление характерных особенностей структурного строения и механизмов электролитического формирования двойных металлооксидных соединений, объединяющих их в особый класс электролитических материалов. Целесообразность проведения такой работы продиктована очевидной ее полезностью для дальнейшего совершенствования метода получения соответствующих оксидных систем, повышения их удельных электрохимических характеристик и расширения имеющихся научных представлений в данной области.

К числу оксидных систем, самостоятельно выделяющихся при анодном осаждении из водных растворов, относятся  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$ .

Кинетика процессов их получения подробно описана в работах [3–5].

Различные комбинации между ними при совместном осаждении на аноде из смешанных растворов солей соответствующих металлов приводят к образованию компактных и достаточно структурно-однородных бинарных оксидных материалов. К ним относятся условно обозначенные формирования оксидов в комбинациях V–Mn, V–Co и Mn–Co. Обозначенные первыми индивидуальные оксиды и растворы, из которых они выделяются, являются базисными, а вторые – легирующими компонентами [6, 7].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Биметаллооксиды массой  $0,8–2,5 \text{ мг/см}^2$  получали из смешанных растворов сульфатов оксидов марганца, никеля или хрома с суммарной концентрацией  $0,40–0,45 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  при различных соотношениях компонентов [3–7]. В кобальтосодержащих растворах, где оба оксида являются базисными и разграничение их функций не представляется возможным, суммарная концентрация не превышала  $0,30–0,35 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Технологические параметры электролиза:  $T_{\text{электролита}} = 80–85^\circ\text{C}$ ,  $i_{\text{анод}} = 10 \text{ мА/см}^2$ .

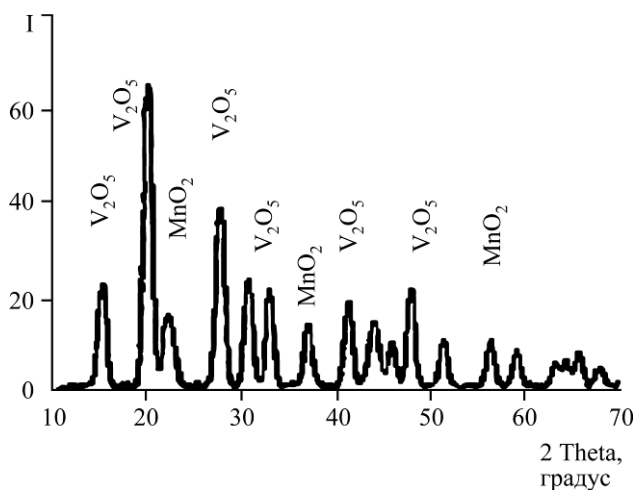
Для определения морфологии поверхности осадков оксидных соединений использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ) Nanoscop 111-a Dimention 3000 (Digital Instrument), а также профилометр Dektak 3030 (Германия).

Фазовый состав плотных осадков на подложке из стали 18Н12Х9Т определяли с помощью дифрактометра ДРОН-2 (Россия) с использованием

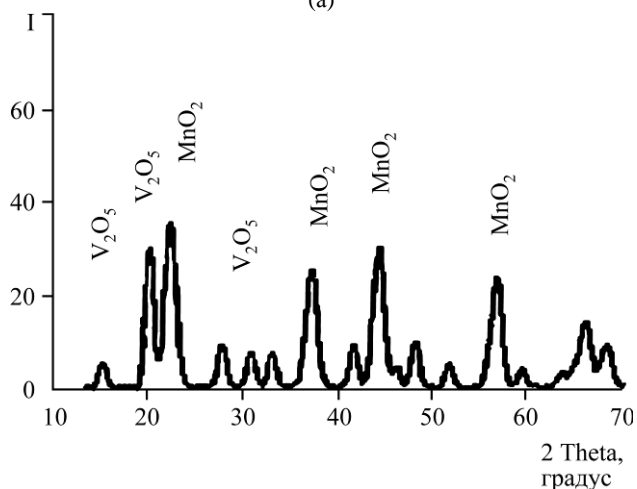
LiF в качестве монохроматора (CoK $\alpha$ -излучение).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы анодных осадков бинарного оксида V–Mn. Образование бинарного оксида V–Mn обусловлено одновременным зарождением и ростом кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MnO<sub>2</sub> на ранних стадиях их развития с последующим сращиванием в более крупные кристаллические агрегаты (зерна) смешанного типа. Механизм этого процесса и количественное соотношение фаз в анодном осадке определяются соотношением концентраций оксидообразующих металлов в смешанном растворе, совместной диффузией и скоростью поступления ионов каждого вида в приповерхностный слой анода, а также строением двойного электрического слоя. При совместной диффузии ионы Mn<sup>2+</sup>, обладая меньшим, чем у VO<sup>2+</sup>, радиусом, более подвижны и внедряются во внешнюю обкладку двойного слоя с некоторым опережением.

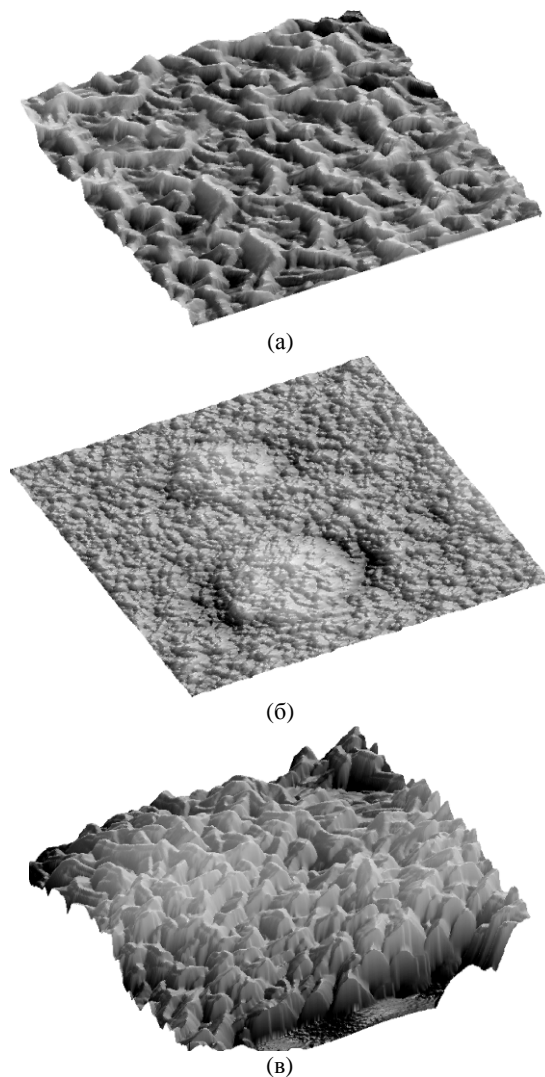


(a)

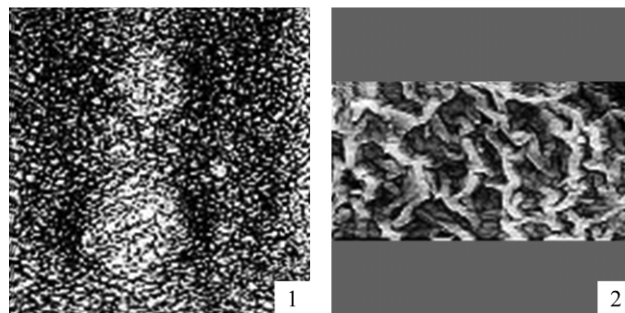


(b)

**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы бинарных оксидов V–Mn из растворов  $C_{\text{сум}} = 0,3\text{--}0,4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $i_a = 10$  мА·см<sup>-2</sup>, 85°C, рН 1,9–2,2. Соотношение концентраций V:Mn: 3:1(а); 1:3(б).



**Рис. 2.** Трехмерная реконструкция изображения поверхности осадков индивидуальных (а, б) и бинарного (в) оксидов в АСМ: (а) – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (б) – MnO<sub>2</sub>; (в) – V–Mn. Соотношение V:Mn = 3:1 в растворе.



**Рис. 3.** Двумерное изображение поверхности осадков оксидов: 1) – Mn; 2) – V. 5x5 мкм.

Согласно данным рентгенофазового анализа по методу сравнения с эталонным образцом [3], содержание фазы MnO<sub>2</sub> в смешанном осадке при соотношении V:Mn = 3:1 и 1:3 составляет соответственно 27–30 и 50–55 мас.%, что подтверждает изложенное выше. Отсюда следует, что даже при значительно меньшей концентрации марганца в растворе (V:Mn = 3:1) на аноде вначале зарождаются кристаллы MnO<sub>2</sub>, рост кото-



рых подавляется соосаждающимся  $V_2O_5$ , следствием чего является качественное изменение морфологии и рельефа поверхности совместно выделяющихся индивидуальных оксидов. На рис. 2а,б и 3 представлено изображение поверхности индивидуальных оксидов  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ . Ванадиевый оксид осаждается на аноде в виде мелкодисперсного кристаллического конгломерата, образующего узорчатый гребнеобразный рельеф поверхности анодного осадка (рис. 2а). Верхние слои осадка рыхловаты и легко истираются при слабом механическом воздействии. Структура поверхности осадка  $MnO_2$  отличается строением блочного типа со слегка закругленными боковыми гранями, что может быть следствием воздействия природы  $\gamma$ - $MnO_2$ , а также тенденции соответствующей энергетической системы к термодинамической устойчивости (рис. 2б). Кинетика ее формирования, очевидно, обусловлена напластованием друг на друга двумерных кристаллических зародышей с некоторым нарушением геометрии огранки кристаллов.

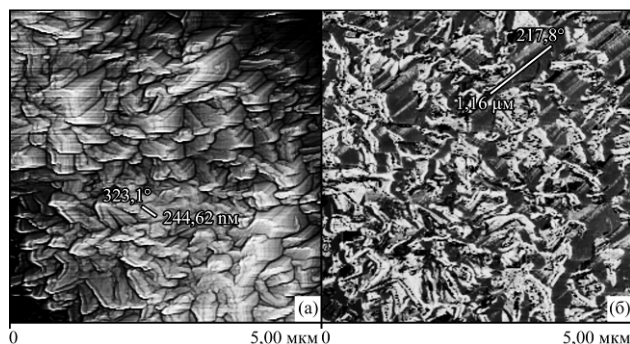


Рис. 4. Двумерное изображение поверхности осадка бинарного оксида V-Mn при соотношении в растворе осаждения V:Mn = 2:1.

При совместном осаждении индивидуальных оксидов  $V_2O_5$  и  $MnO_2$  исходная кристаллическая структура этих соединений претерпевает качественные изменения, зависящие от соотношения компонентов в электролите осаждения. Размер зерен при соотношении концентрации компонентов в растворе V:Mn = 3:1 и 2:1 равен 0,04–0,07 и 0,8–1,0 мкм соответственно. Осадки достаточно равномерны и отличаются однородной поверхностью (рис. 2в), при более высокой концентрации марганца в растворе (V:Mn = 2:1) зерна укрупняются (рис. 4а, где б – контрастное изображение). Можно сказать, что определяющим фактором процесса фазообразования в данном случае являются опережающее зарождение и рост кристаллов  $MnO_2$ , что становится, очевидно, основой формирования бинарных кристаллических агрегатов.

Осадки  $Co_2O_3$  характеризуются крупнозернистой структурой поверхности (размер зерен 0,05–0,10 мкм), состоящей из плотноупакован-

ных кристаллических зерен глобулярного типа, придающих поверхности своеобразный бугристый рельеф [8]. Характер процесса фазообразования при совместном электроосаждении  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$  принципиально мало отличается от рассмотренного выше. Уравнение соответствующего суммарного процесса можно представить в следующем виде:

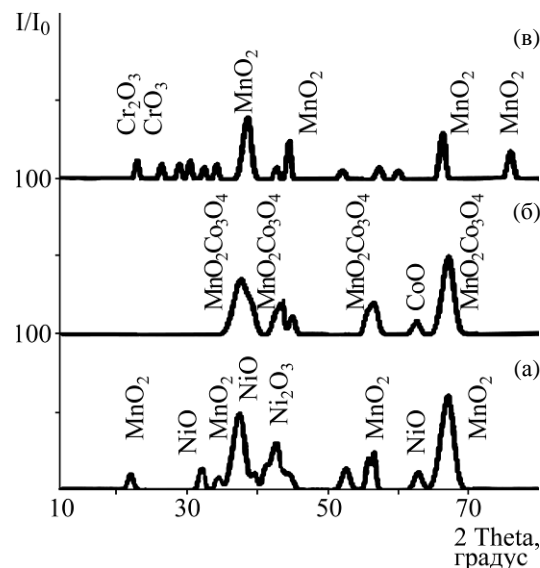
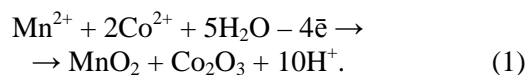
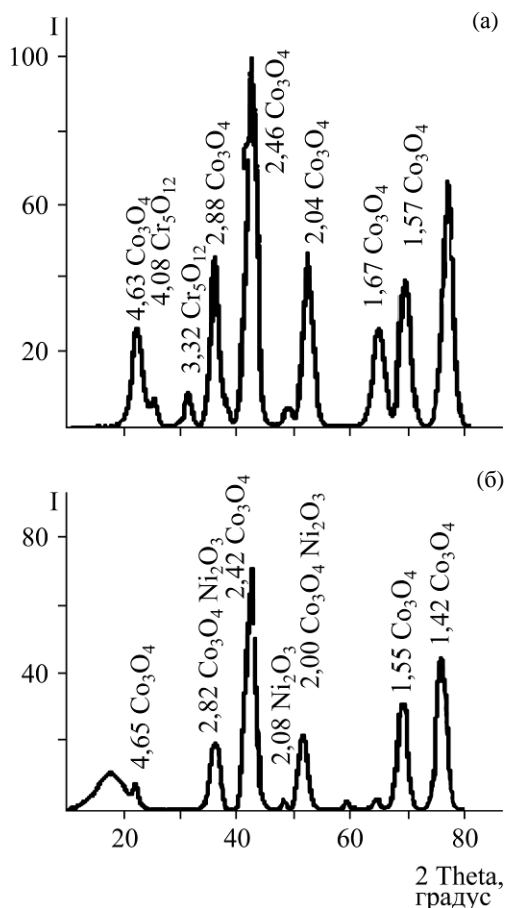


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы (а), (б), (в) осадков бинарных оксидов Mn-Ni, Mn-Co и Mn-Cr соответственно, полученных из растворов с соотношением 1:3 после термообработки на воздухе при температуре выше 300°C.

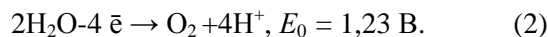
Однако индивидуальные реакции протекают параллельно, воздействуя друг на друга в процессе совместного фазообразования. По аналогии с бинарным соединением V-Mn анодные осадки, полученные при соотношении Mn:Co = 1:2, представляют собой двухфазные системы, состоящие из оксидных фаз  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$ , однако на соответствующей дифрактограмме выявляются также рефлексы CoO (рис. 5). Идентификация указанных фаз более четко проявляется после термообработки в среде воздуха при температуре 300°C и выше. При этом  $Co_2O_3$  окисляется с переходом в соединение шпинельного типа  $CoO \cdot Co_2O_3$  ( $Co_3O_4$ ), что заметно выражено на дифрактограммах смешанных осадков Co-Cr и Co-Ni (рис. 6). При этом характерным является совмещение рефлексов  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$  (рис. 5б). Рост осадков с нитеобразной (столбчатой) структурой, состоящей из тонких кристаллитов, вытянутых перпендикулярно к поверхности подложки, может происходить путем попеременного напластования кристаллических зародышей совместно соосаждающихся оксидов. Структура такого типа характерна для бифазных соединений Mn-Co.



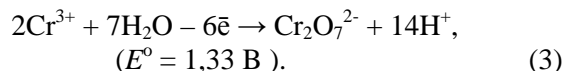
**Рис. 6.** Рентгеновские дифрактограммы оксидных систем Co-Cr (а) и Co-Ni (б), полученных из растворов с соотношением концентраций 1:3 и 3:1 соответственно после термообработки на воздухе при температуре 300°C.

Вершины вытянутых нормально к поверхности электрода нитеобразных зерен, смыкаясь между собой, образуют тонкие ребристые узоры. Механизм образования такой структуры определяется главным образом опережающим зарождением кристаллов  $\text{MnO}_2$  за счет более высокой скорости их выделения, чем у  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Об этом свидетельствуют данные условного выхода по току (ВТ) соосаждающихся оксидов. ВТ установлен по соотношению фактического привеса осадка в зависимости от плотности тока ( $m_{\text{факт}}$ ,  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ) с теоретическим ( $m_{\text{теор}}$ ,  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ), соответствующим основной реакции оксидообразования ( $\text{ВТ} = m_{\text{факт}}/m_{\text{теор}}$ ), посредством анализа поляризационных кривых ( $E = f(i)$ , зависимости потенциала электрода от плотности тока при осаждении) [3].  $\text{ВТ}_{\text{MnO}_2} > \text{ВТ}_{\text{Co}_2\text{O}_3}$  в 3,5–4,0 раза. Образующиеся на начальной стадии двумерные зародыши  $\text{MnO}_2$  блокируются в дальнейшем осаждающимися зародышами  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Количественная оценка ВТ оксидов в осадке показывает, что при изменении соотношения концентраций Mn:Co в растворе от 1:2 до 1:3 содержание  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в анодных осадках увеличивается от 12–15 до 20 мас.%. В связи с этим особый интерес вызывают бинарные металлооксиды, полу-

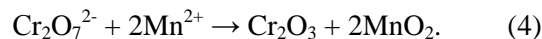
чаемые совместным осаждением на аноде из смешанных растворов базисного оксида ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) с оксидными соединениями никеля и хрома, которые самостоятельно не выделяются из собственных растворов. Для никелевого оксида ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) это связано с недостижимостью в данных условиях потенциала его выделения ( $E^0 = 1,78 \text{ В}$ ) из-за подавляющей конкуренции реакции побочного выделения кислорода:



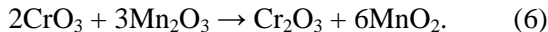
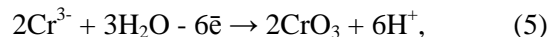
При анодной поляризации в растворе  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  на аноде протекает реакция:



Образующийся при этом ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  химически очень устойчив, поэтому с увеличением поляризующего тока реакция сопровождается повышением интенсивности совместного выделения кислорода.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  может химически взаимодействовать с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  по реакции:



Наряду с этим  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  может выделяться также вследствие взаимосвязанных электрохимической (5) и химической (6) реакций:



Рентгенофазовый анализ соответствующих анодных осадков (рис. 3а–в) отчетливо показывает, что они представляют собой смешанные двухфазные системы, состоящие из оксидов  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , причем содержание двух последних достаточно велико.

Так, при соотношении концентраций Mn:Ni = 1:3 в растворе содержание легирующего компонента в анодном осадке составляет около 12–15 мас.%. При том же соотношении концентраций Mn:Cr = 1:3 в системе Mn-Cr бинарные осадки содержат приблизительно 5–7 мас.%.

В случае более высокого содержания Co в осадке Co-Cr при соотношениях концентраций компонентов в растворе Co:Cr = 3:1 и 1:3 на аноде выделяется зернистый осадок с ограниченными зернами средней величины (0,05–0,10 мкм). При обратном соотношении концентраций компонентов в растворе (Co:Cr = 1:3) происходит измельчение зерен осадка с одновременным образованием компактного агломерата, характеризующегося равномерной и однородной микроструктурой поверхности. Осадки состоят из мелких неограниченных зерен округлой формы с хаотической ориентацией, которые равномерно распределены в объеме и на их поверхности. Зерна представляют собой, очевидно, мелкие кристал-

лические агрегаты, состоящие преимущественно из  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и включений кристаллических агломератов из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Процесс образования соответствующей структуры протекает практически по изложенным выше канонам с учетом преобладающей скорости зарождения и роста кристаллов  $\text{Co}_2\text{O}_3$  при одновременном образовании двумерных зародышей и последующего их напластования. Объемный рост возникающих кристаллов (вдоль и нормально к поверхности анода) ограничен соосаждающимся оксидом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который одновременно выполняет функцию сглаживания поверхности растущих зерен путем заполнения вакансий и дефектов поверхности. В итоге это приводит к образованию агрегатов, состоящих из стержневого кристалла  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , обрамленного мелкими кристаллическими агрегатами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Бинарные оксидные соединения Mn-Cr выделяются при совместном осаждении электролитического  $\text{MnO}_2$  и химически образующегося в приповерхностном слое анода  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Морфология и микроструктура поверхности соответствующих осадков, полученных при соотношениях Mn:Cr = 1:3, 2:1 и 1:2, зависят от соотношения основных компонентов в растворе, что проявляется в уменьшении размеров зерен при увеличении относительной концентрации хрома в последнем. Характерной для этих осадков является нитеобразная (столбчатая) структура, образование которой обязано зарождению и росту кристаллических агрегатов в виде тонких кристаллитов, нормально расположенных относительно поверхности основы. Формирование такой структуры аналогично рассмотренной выше для системы Co-Cr. Однако в данном случае наблюдается тенденция к образованию осадков со смешанной структурой – столбчатой и двойниковой, возникновение которой обусловлено, очевидно, опережающим ростом кристаллов  $\text{MnO}_2$  и торможением их продольного развития соосаждающимися кристаллическими образованиями  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В этой связи развитие кристаллов  $\text{MnO}_2$  стремится в сторону зон раствора с наиболее благоприятным диффузионно-концентрационным режимом. Это получает определенное подтверждение в структуре поверхности осадка, выраженной выходом на поверхность прямоугольных торцевых граней, расположенных параллельно друг к другу с промежуточной прослойкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Длина «прямоугольников» составляет 0,2–0,3 мкм при ширине приблизительно 0,02–0,05 мкм.

Таким образом, электролитические бинарные металлооксидные соединения представляют собой особый класс материалов, которые в отличие от входящих в них индивидуальных оксидов

характеризуются иной природой взаимодействующих в них компонентов.

## ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных и литературных данных исследованы специфика и качественные отличия электролитических бинарных металлооксидных соединений (V–Mn, Mn–Co, Co–Ni, Co–Cr, Mn–Ni, Mn–Cr) от сопряженных в них индивидуальных систем.

2. Установлено, что входящие в бинарную систему компоненты образуют сложный однородный конгломерат.

3. Показано, что для бинарных осадков характерна мелкозернистая плотноупакованная структура, обусловленная взаимным подавлением роста кристаллов базисного и легирующего оксидных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Le Gal La Salle A., Potiron E., Sareiaux S., Guyamard D., Piffard Y. New Mn-containing  $\text{V}_2\text{O}_5$  Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. New Materials for Electrochem. Systems*. 1998, **1**, 89–96.
2. Leroux F., Piffard Y., Ouvrard G., Mansot J.-L., Guyamard D. New Amorphous Transition Metal Oxides and their Li Derivatives: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behavior. *Chem. Mater.* 1999, **11**(10), 2948–2959.
3. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. *Синтез и электрохимические характеристики электролитических металлооксидных соединений для литиевых аккумуляторов*. Днепропетровск: УГХТУ, 2008. 260 с.
4. Шембель Е.М., Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Чайковская В.М. Анодное осаждение оксида ванадия (V) из растворов сульфата оксованадия (IV). *Журнал прикладной химии*. 2000, **73**(3), 409–412.
5. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Характер анодных процессов при электроосаждении  $\text{V}_2\text{O}_5$ . *Журнал прикладной химии*. 2007, **80**(1), 72–74.
6. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Влияние легирующего компонента  $\text{MnO}_2$  на характер электрокристаллизации  $\text{V}_2\text{O}_5$ . *Журнал прикладной химии*. 2008, **81**(7), 1115–1119.
7. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Шембель Е.М. Совместное электролитическое осаждение оксидов ванадия (V) и хрома (III) из водных сульфатных растворов. *Журнал прикладной химии*. 2004, **77**(11), 1795–1798.
8. Апостолова Р.Д., Кирсанова И.В., Шембель Е.М. Электролитический оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для тонкослойных электродов литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2006, **42**(2), 203–212.

Поступила 21.05.12  
После доработки 11.06.12

### Summary

Specific peculiarities and quality differences between the electrolytic binary metal-oxide systems (V–Mn, Co–Ni, Co–Cr, Mn–Ni, Mn–Cr) and individual oxides contained therein have been investigated on the basis of the experimental and literature data. The individual oxides interact with each other in the binary system, forming a complex structurally homogenous conglomerate. The cha-

racteristic feature of deposits of binary compounds is fine-grained close-packed structure of predominantly columnar (filamentous) type, resulting from the mutual suppression of growth of the basic and alloying metal-oxide components.

*Keywords: binary metal-oxide compounds, homogenous conglomerate, structure of residual matter, formation mechanism.*



# Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость

В. В. Михайлов<sup>a</sup>, А. Е. Гитлевич<sup>a</sup>, А. Д. Верхотуров<sup>b</sup>,  
А. И. Михайлюк<sup>a</sup>, А. В. Беляков<sup>c</sup>, Л. А. Коневцов<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [valentin.mihailov@gmail.com](mailto:valentin.mihailov@gmail.com)

<sup>b</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,

ул. Ким-Ю-Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия, e-mail: [dmitry@ivep.khv.ru](mailto:dmitry@ivep.khv.ru)

<sup>c</sup>ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени  
Теплотехнический научно-исследовательский институт» («ВТИ»),

ул. Автозаводская, д. 14, г. Москва, 115280, Россия, e-mail: [bela1@progtech.ru](mailto:bela1@progtech.ru)

<sup>d</sup>Институт материаловедения ХаБНЦ ДВО РАН,

ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, e-mail: [konevts@narod.ru](mailto:konevts@narod.ru)

Проведен детальный анализ работ, посвященных исследованию процесса электроискрового легирования поверхности титана и его сплавов с целью повышения различных физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик металла. Показано, что метод электроискрового легирования позволяет повысить такие важные характеристики титана, как износостойкость, жаростойкость и коррозионная стойкость.

*Ключевые слова:* электроискровое легирование, энергия разряда, эрозия, массоперенос, формирование покрытия, износ, твердость, жаростойкость, фазовые превращения.

УДК 621.9.048.4

## ВВЕДЕНИЕ

Теплозащита, высокая износо- и коррозионная стойкость необходимы деталям, работающим при больших температурах, давлениях, скоростях, в агрессивных средах, что характерно прежде всего для авиационной и космической техники, судостроения, энерго- и химического производства. Наиболее широкими возможностями для получения таких деталей или их рабочих поверхностей обладают методы обработки материалов, которые используют концентрированные потоки энергии, например низкотемпературную плазму, лазерные, электронные и ионные лучи, импульсные разряды и т.п.

Одним из таких методов является электроискровое легирование (ЭИЛ) токопроводящих материалов, созданное в СССР в 40-х годах прошлого века Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко [1–4]. ЭИЛ основано на явлении электрической эрозии и переноса материала анода на поверхность катода-детали при протекании импульсных (искровых) разрядов в газовой среде (воздухе, аргоне, азоте и др.).

Без специальной подготовки поверхности и объемного нагрева деталей ЭИЛ позволяет фор-

мировать покрытия с высокой прочностью сцепления с основой практически из любых токопроводящих материалов – чистых металлов, их сплавов, металлокерамических композиций, тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и т.п.).

Сам процесс ЭИЛ экологически чистый и безопасный, так как осуществляется при напряжении 20–100 В и длительности импульсных разрядов  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  с. При этом толщина формируемых слоев из твердых сплавов составляет ~ 0,01–0,15 мм, а из пластичных и более легкоплавких материалов слой покрытия может достигать  $\geq 0,3$ –0,5 мм.

В зоне разряда электроэрозия, массоперенос материала электродов (в паровой, жидкой и твердой фазах), кристаллизация и другие явления протекают в крайне неравновесных условиях, способствующих образованию структур с мелким зерном, высокой плотностью дислокаций, с особым напряженно-деформированным состоянием. Изменяя параметры и условия ЭИЛ, можно регулировать микрометаллургические процессы в этой зоне, проводить направленный синтез тугоплавких и других химических соединений и формировать сложные композиционные

покрытия из интерметаллидов, карбидов, нитридов, окислов как за счет материалов электродов, так и элементов межэлектродной среды.

С учетом достаточно широкого применения титана и его сплавов в указанных областях техники и производства была изучена возможность использования ЭИЛ для формирования на образцах и деталях из этих материалов упрочняющих и защитных покрытий.

#### *ЭИЛ титана и его сплавов*

В этом плане большой цикл научно-исследовательских работ (НИР) был выполнен под руководством академика Б.Р. Лазаренко в Институте прикладной физики (ИПФ) Академии наук Молдавии В.В. Михайловым [5]. Работы проводились совместно с Институтом проблем материаловедения (ИПМ) Академии наук Украины в отделе зам. директора ИПМ член-корр. АН УССР Г.В. Самсонова при участии к.т.н. А.Д. Верхотурова.

Один из важных этапов проведенных НИР был связан с исследованиями закономерностей электрической эрозии материалов электродов, формированием слоя покрытия на катоде-детали в зависимости от энергии разряда  $W$ , межэлектродной среды и природы материалов электродов. Интенсивность эрозии анода и перенос эродированного материала на катод, а также особенности взаимодействия материалов электродов в зоне разряда являются важнейшими факторами, определяющими свойства формируемых поверхностных слоев, а в конечном итоге – и их эксплуатационные характеристики [2–8]. Обработываемыми электродами (анодами) служили тугоплавкие металлы IV–VI и VIII групп (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) и их карбиды, металлы группы железа (Fe, Co, Ni), а также сплав нихром Х20Н80 и алюминий. Обработка образцов из титана и его сплавов проводилась на ручных и механизированных установках, созданных в ИПФ АН МССР и на его Опытном заводе (установки типа «ЭФИ» и впоследствии «ЭЛИТРОН») при  $W \sim 0,1–6,4$  Дж и длительности импульсных разрядов  $\sim 30–200$  мкс.

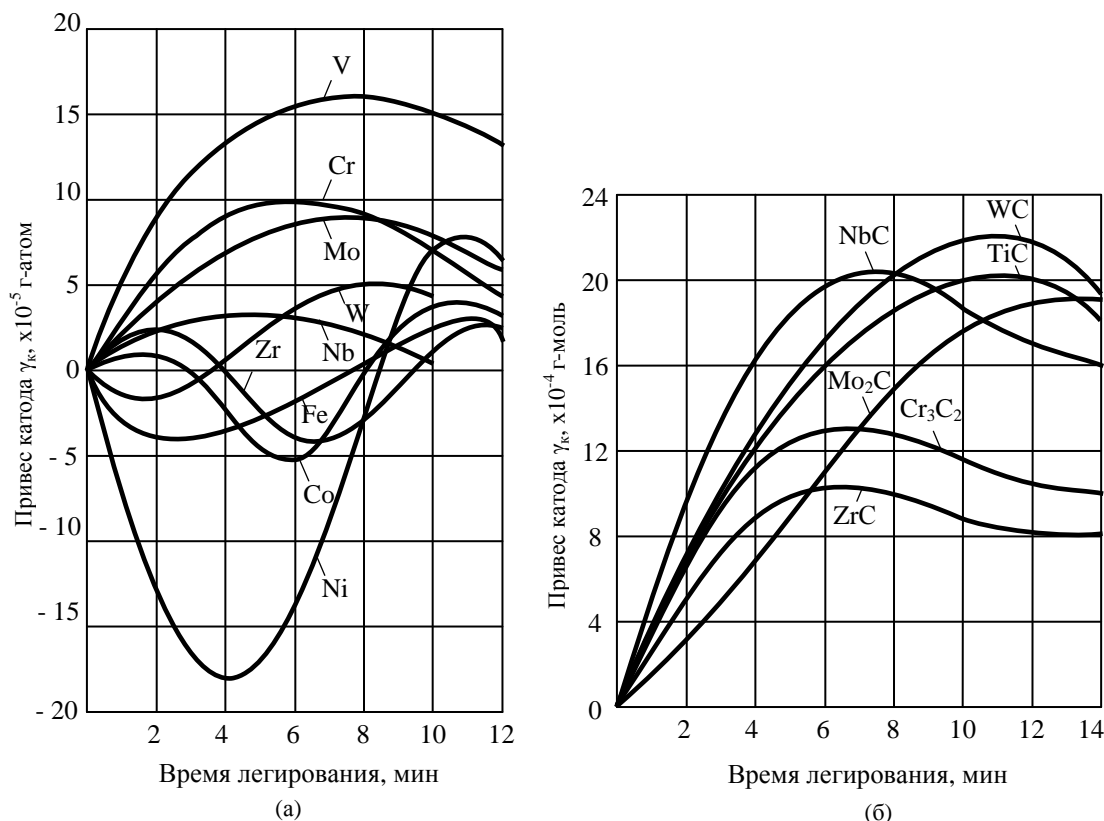
Было показано, что энергия импульсного разряда существенно влияет на формирование различных параметров поверхностного слоя. Наиболее оптимальные покрытия, которые могут быть рекомендованы в качестве износостойких, образуются при обработке титана Cr, Ta, Co, Ni, а также карбидами хрома, молибдена и вольфрама. Слои, полученные при ЭИЛ в аргоне, гелии и вакууме, всегда имеют меньше дефектов, чем при подобной обработке в воздухе.

В работе [5] при использовании РС-генераторов и вибрирующих электродов-инструментов (ручной вариант ЭИЛ) был обнаружен эффект значительной эрозии титанового катода, особенно на начальном этапе формирования покрытий. Наиболее интенсивная эрозия обрабатываемой поверхности происходит в процессе ЭИЛ анодами из переходных металлов группы железа (рис. 1а). При ЭИЛ карбидами тугоплавких металлов IV–VI и VIII групп эффект эрозии титанового катода практически отсутствует (рис. 1б).

Анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных проводились с точки зрения конфигурационной модели электронов в твердом теле с учетом донорной и акцепторной активности взаимодействующих материалов электродов в период разряда [5, 8, 9]. При дальнейших исследованиях особенностей ЭИЛ титана, когда анодами служили металлокерамические твердые сплавы типа ВК и ТК, изготовленные на основе карбидов вольфрама и титана, которые содержат в качестве связки кобальт, вновь проявляется (повышается) активность титанового катода за счет взаимодействия с кобальтом.

Это приводит к появлению эффекта эрозии подложки на начальном этапе ЭИЛ, что необходимо учитывать при обработке деталей из титана и его сплавов, поскольку в результате эрозии могут измениться (уменьшаться) ее геометрические размеры. Как показали эксперименты, эффект эрозии титанового катода может быть существенно уменьшен или полностью устранен путем предварительной обработки поверхности подложки графитом или серебром (которые выбирались как слабо взаимодействующие с титаном) при относительно небольших энергиях разряда ( $W \sim 0,05–0,1$  Дж) [10]. Этот технологический прием как бы обеспечивает «пассивацию» поверхности титана.

Последующая обработка, например твердым сплавом Т15К6, хромом, при более высоких энергиях разряда ( $W \sim 0,5–1,2$  Дж) обеспечивает формирование на титановых сплавах ВТ9, ВТ20 покрытия толщиной 30–50 мкм при сплошности 90–98%. Другие характеристики покрытий получаются при использовании торцевых вращающихся электродов-инструментов диаметром 2–6 мм, расположенных по нормали к обрабатываемой поверхности. Для твердого сплава Т15К6 наиболее устойчиво процесс ЭИЛ протекает при расположении осевого электрода под углом 12–30° к нормали [11]. Чтобы исключить субъективные факторы, данные исследования проводились на действующем макете механизированной установки со стабилизацией процесса при авто-



**Рис. 1.** Зависимость привеса титанового катода от времени электроискрового легирования некоторыми переходными металлами IV–VI групп (а) и их карбидами (б) (4-й режим установки ЭФИ-10М,  $W \sim 1,0$  Дж).

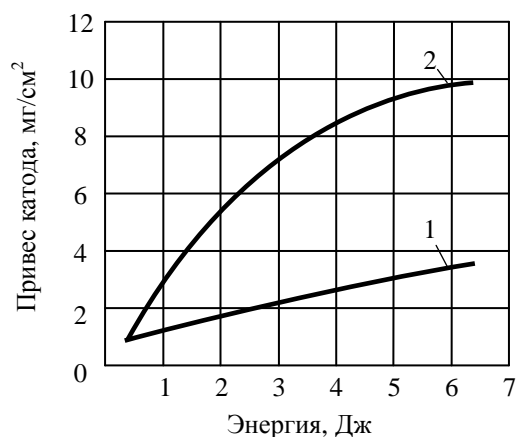
матическом регуляторе точного поддержания межэлектродного промежутка и частоте электрических импульсов в диапазоне 200–2000 Гц [10].

#### *Некоторые особенности ЭИЛ титана алюминием и никелем*

Детальное изучение показателей качества поверхностных слоев (шероховатости, равномерности, сплошности, микротвердости и т.д.) позволило выяснить, что в общем при ЭИЛ титана переходными металлами IV–VI и VIII групп их карбидами не удастся полностью достигнуть того комплекса свойств, которые необходимы для защиты поверхности деталей, работающих, например, при воздействии агрессивных сред, высокотемпературной газовой коррозии и т.п. В этом аспекте предварительный анализ и эксперименты выявили ряд материалов, например Al, Ni, которые, с нашей точки зрения, могут быть перспективными для создания защитных и упрочняющих покрытий на титане методом ЭИЛ.

Применяемые для ЭИЛ рабочие электроды из Al и Ni представляли собой бруски квадратного сечения (5x5x15 мм) или проволоку диаметром 1,5–2,5 мм. Для подложки использовались йодидный технический титан марки ВТ1, а также сплавы ВТ-5, ВТЗ-1. Эксперименты с этими материалами осуществлялись с помощью установок типа ЭФИ-(10М, -50,-25) в воздухе, аргоне, гелии и в вакууме. Электроду-инструменту со-

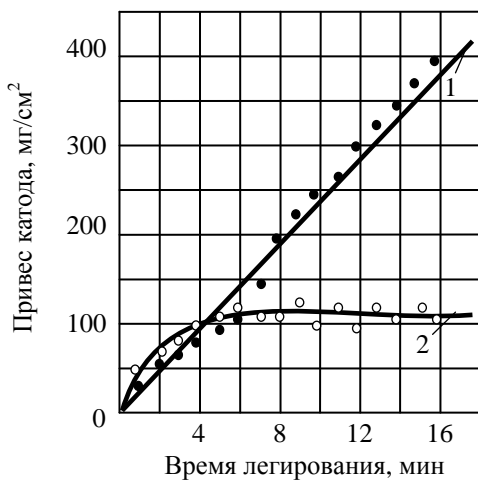
общалась вибрация частотой 100 Гц или вращение вокруг горизонтальной оси (при использовании проволоки) со скоростью 100–1250 об/мин [5, 7, 12].



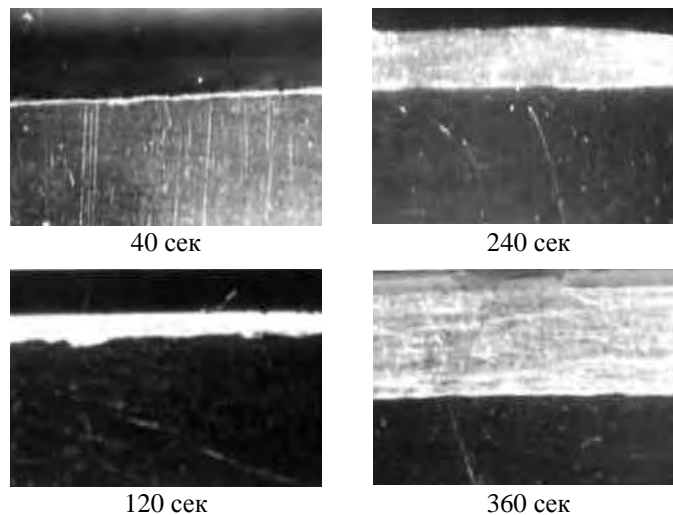
**Рис. 2.** Зависимость привеса катода из технического титана ВТ1 от энергии разряда при электроискровом легировании алюминием: 1 – вибрирующий электрод; 2 – вращающийся электрод.

Если предположить, что в процессе разряда основная масса эродированного материала анода переносится на катод, то приведенная на рис. 2 зависимость (кривая 1) показывает, что количество алюминия, выбрасываемого с анода и осажденного на катоде при вибрирующем электроде, прямо пропорционально энергии разряда и определяется известным [3] соотношением:

$$\gamma = knW, \quad (1)$$



(a)



(б)

**Рис. 3.** Зависимость привеса катода из титана ВТ1(а) и микроструктура образцов с покрытиями, полученными при различном времени ЭИЛ (б). (а): 1 – вибрирующий электрод; 2 – вращающийся электрод; (б): микроструктура образцов титана ВТ1 с покрытиями из Al, полученными при различном времени обработки единицы площади. Материал анода – Al. Установка ЭФИ-10М,  $W = 6,4$  Дж,  $\times 5$ .

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $n$  – количество разрядов (в нашем случае – время легирования);  $W$  – энергия разряда.

Для вращающегося электрода это соотношение принимает вид

$$\gamma = 2,07 W^{0,85}, \quad (2)$$

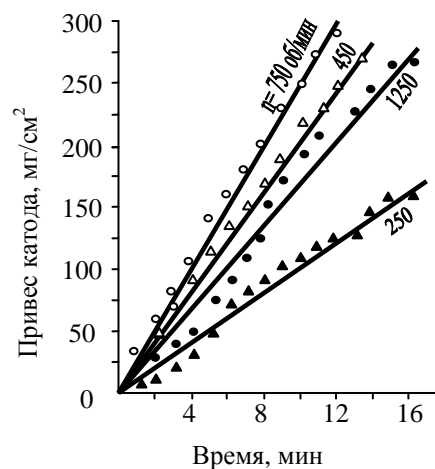
то есть интенсивность процесса переноса возрастает. В этом случае интенсивный перенос связан с особенностью движения электрода–анода относительно поверхности катода.

Конец анода на небольшом участке совершает движение по касательной к поверхности катода. В момент соприкосновения его с этой поверхностью образовавшаяся капля расплавленного металла, отрываясь от положительного электрода, «размазывается по поверхности катода».

Другим фактором, влияющим на интенсивность переноса, очевидно, является дополнительный нагрев контактных зон за счет тока короткого замыкания при более длительном (чем при вибрации) контакте анода с катодом. Если данный процесс развернуть во времени (рис. 3а), то еще резче выявляется количественное различие в формировании покрытия при вращении и вибрации легирующего электрода. При вибрации анода кривая зависимости привеса катода от времени имеет обычный, классический вид – наличие максимума или порога насыщения, характерных для большинства пар металлов [3, 4], а следовательно, ограничена и толщина слоя. При вращении анода перенос алюминия идет равномерно и непрерывно (прямолинейная зависимость), поэтому толщина слоя покрытия почти не ограничена (рис. 3б).

Естественно, с возрастанием скорости вращения до определенной величины ( $n = 750$  об/мин)

количество перенесенного на катод алюминия увеличивается (рис. 4). Уменьшение привеса катода при больших скоростях ( $n = 1250$  об/мин), очевидно, связано с распылением материала анода за счет центробежных сил и малого времени касания между электродами.



**Рис. 4.** Зависимость привеса катода во времени от числа оборотов вращающегося электрода–анода при электроискровом легировании титана алюминием. Установка ЭФИ-10М, 6-й режим.

Но не только количественные характеристики данного процесса связаны с видом движения анода. Как показали структурные исследования, качественные особенности покрытий также зависят от вида движения анода (рис. 5). Как следует из рис. 5а, при обработке вибрирующим электродом под слоем чистого алюминия возникает тонкая упрочненная зона с микротвердостью  $500\text{--}800$  кг/мм<sup>2</sup>, неравномерно распределенная по поверхности образца. При вращении анода под слоем алюминия (рис. 5б) образуется белая зона толщиной  $60\text{--}80$  мкм с микротвердостью  $800\text{--}1000$  кг/мм<sup>2</sup>, причем эта зона относительно

равномерно расположена по всему сечению шлифа. Исследования по выбору оптимального времени легирования алюминием, при котором происходит формирование упрочненного слоя удовлетворительной сплошности, показали, что упрочненный слой формируется в три-четыре раза быстрее при легировании вращающимся электродом, чем вибрирующим.

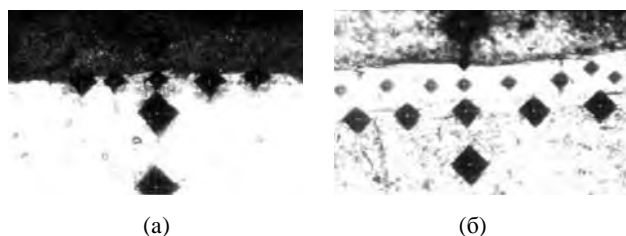


Рис. 5. Микрофотографии поперечных шлифов образцов из йодидного титана, легированного алюминием: (а) – вибрирующий электрод-анод; (б) – вращающийся электрод-анод. Установка ЭФИ-10М, 6-й режим (6,4 Дж)  $\times$  200.

Следует указать, что зона повышенной твердости между алюминием и подложкой возникала только в том случае, если независимо от вида движения электрода энергия разряда составляла не менее 4–6 Дж. По-видимому, это можно связать с той ролью, которую играют в физико-химических превращениях обработанных слоев величина и длительность импульсного теплового поля, созданного искровым разрядом.

При электроискровом легировании никелем характеристики количественных зависимостей мало чем отличаются от результатов, полученных для алюминия (рис. 2–4), но структура слоев, возникающих в процессе обработки, несколько иная (рис. 6). Так, при вибрирующем электроде на поверхности титана образуется единый слой (рис. 6а) с микротвердостью 1200–1400  $\text{кГ/мм}^2$ , причем такая область существует и при энергиях разряда менее 4 Дж. Легирование никелем с помощью вращающегося анода приводит к возникновению двух-трех зон, расположенных на подложке (рис. 6б). Обычно непосредственно на титане или его сплаве появляется «белая зона» с высокой твердостью (1200–1400  $\text{кГ/мм}^2$  при легировании чистого титана и 800–100  $\text{кГ/мм}^2$  при легировании сплавов титана), над которой располагается никель. В некоторых случаях между подложкой и «белой зоной» образуется промежуточный слой.

При обоих видах движения электрода-анода в поверхностных слоях, легированных алюминием, обнаруживается большинство фаз, соответствующих диаграмме состояния системы Ti–Al. Например, в верхнем слое покрытия под чистым алюминием находятся  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и соединение  $\text{TiAl}_3$ , а также и  $\alpha\text{-Ti}$ .

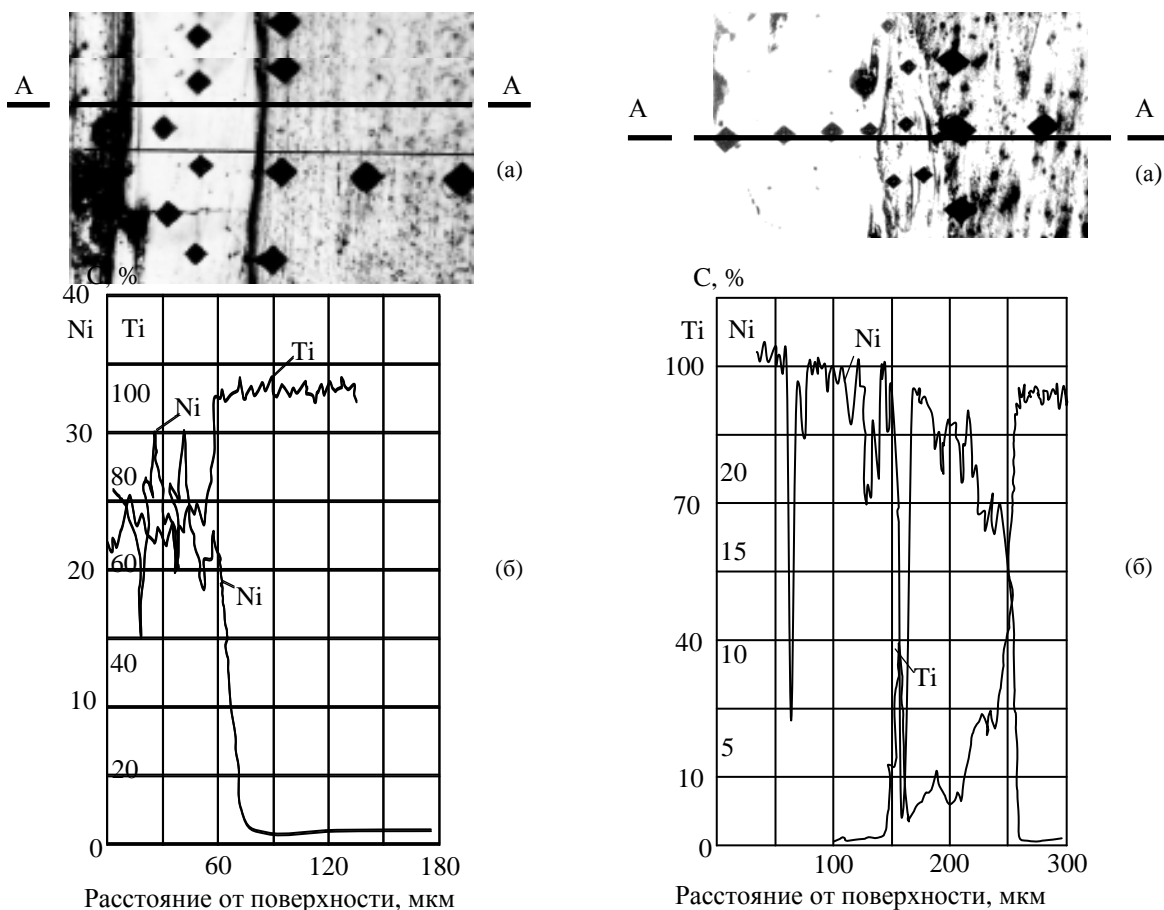
Еще более сложный фазовый состав характерен для поверхностных слоев, легированных никелем. При обработке на пятом-шестом режимах установки ЭФИ-10М как при вибрации, так и при вращении анода в обработанных зонах обнаруживаются никелиды ( $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{TiNi}$ ),  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , окислы ( $\text{NiO}$ ), нитриды ( $\text{TiN}$ ) и твердый раствор титана в никеле. Последний характерен в основном для вращающегося анода (микроструктуру см. на рис. 6).

Отметим некоторые особенности влияния межэлектродной среды на процесс электроискрового легирования исследуемых материалов. Известно [3], что наиболее благоприятной для формирования слоя при данном процессе является восстановительная или инертная среда. В нашем эксперименте слои, полученные в среде аргона и гелия при прочих равных условиях, были лучшего качества (меньше микротрещин, пор, лучше сплошность), чем полученные в воздухе. Наиболее интенсивно происходит перенос материала анода на катод в аргоне (рис. 7), в среде гелия привес катода меньше, чем в воздухе. Сравнивая результаты экспериментов при легировании в аргоне и гелии, можно сделать вывод, что на процесс переноса существенное влияние оказывают физико-химические и термодинамические свойства этих газов.

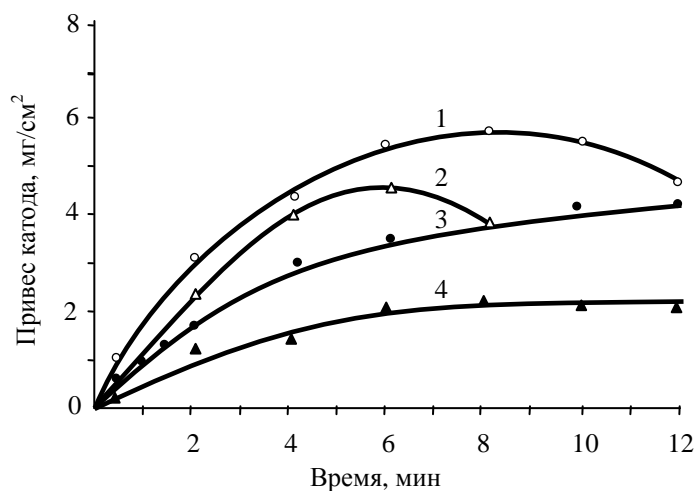
Полученные результаты позволили заключить, что на процесс электроискрового легирования титана и его сплавов алюминием и никелем, помимо энергии разряда, существенное влияние оказывают вид движения обрабатываемого электрода и межэлектродная среда. Наиболее интенсивно происходит процесс переноса материала анода на катод при вращении легирующего электрода в среде аргона. Структура формируемых слоев также связана со средой и видом движения электрода.

Подобные работы, посвященные исследованиям закономерностей формирования поверхностных слоев и изучению их физико-химических свойств при ЭИЛ титановых сплавов, также были проведены в ИПМ АН УССР А.Д. Верхотуровым с коллегами [13]. В этих экспериментах в качестве анодов использовались Al, Ni и интерметаллид NiAl, а подложкой служили образцы из титанового сплава ВТ9.

Процесс ЭИЛ проводился на установках с РС-генераторами, предназначенных как для «чистового» (ЭФИ-46А, ЭФИ-54 –  $W \sim 0,03\text{--}6$  Дж,  $\tau \sim 120\text{--}200$  мкс), так и «грубого» легирования (ЭФИ-25М –  $W \sim 0,2\text{--}0,5$  Дж,  $\tau \sim 200\text{--}300$  мкс). В последнем случае при относительно небольших энергиях разрядов  $W$  за счет высоких рабочих токов ( $I_p \sim 50\text{--}120$  А) и токов короткого замыка-



**Рис. 6.** Микроструктура образцов из титана, покрытого вибрирующим (а) и вращающимся (б) электродами, и соответствующие концентрационные кривые Ni и Ti, полученные при сканировании электронным зондом вдоль линии А–А. Установка ЭФИ-10М; энергия разряда 3 Дж.



**Рис. 7.** Зависимость привеса катода из титана VT1 от времени электроискровой обработки в различных средах: 1 – аргон; 2 – воздух (при нормальном давлении); 3 – гелий; 4 – воздух (при давлении  $10^{-1}$  ат. ст.).

ния ( $I_{к.з.} \sim 70\text{--}150$  А) в зоне разряда и контакта электродов реализуется мощный тепловой импульс, способствующий преимущественно массопереносу материала анода на катод в жидкой фазе и существенному нагреву подложки ( $\geq 60\text{--}150^\circ\text{C}$ ). Такой выбор параметров ЭИЛ позволил проследить формирование легированного слоя в широком диапазоне импульсных электрических и тепловых нагрузок.

Проводился металлогрический, дюрометрический, микрорентгеноспектральный и рент-

геновский анализы сформированных поверхностных слоев, а также послойный рентгеновский фазовый анализ после снятия слоев толщиной 20–50 мкм с помощью алмазной пасты.

Изучение зависимостей эрозии анода и массопереноса от времени обработки позволило установить, что при «чистовых» режимах они подобны полученным в работах [5, 10, 12], а при «грубом» ЭИЛ в оптимальном диапазоне параметров наблюдается линейная зависимость величин эрозии анода и массопереноса на катод от

времени обработки. При этом во втором варианте величины эрозии анода и массопереноса почти на порядок больше, чем при «чистовом» режиме.

В табл. 2, 3 приведены результаты рентгеновского анализа поверхности титановых образцов после ЭИЛ на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М на различных режимах с  $\tau = \tau_{\text{опт.}}$ . В результате ЭИЛ во всех случаях формируется поверхностный слой, фазовый состав которого резко отличается от состава основы. При легировании алюминием на установке ЭФИ-46А (табл. 2) в поверхностном слое обнаруживаются интерметаллиды  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{AlTi}_2$  и  $\text{AlTi}$ .

Основные результаты исследований приведены на рис. 8, 9 и в табл. 1–3.

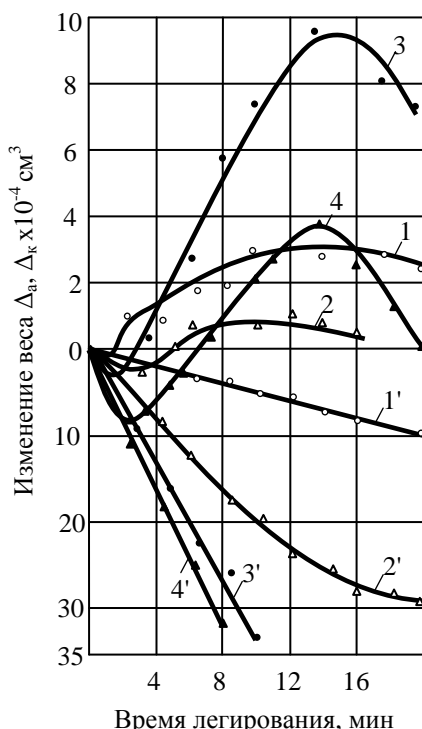


Рис. 8. Изменение веса анода (1'–4') и катода (1–4) титанового образца ВТ9. Установка ЭФИ-46А, анод – Ni.

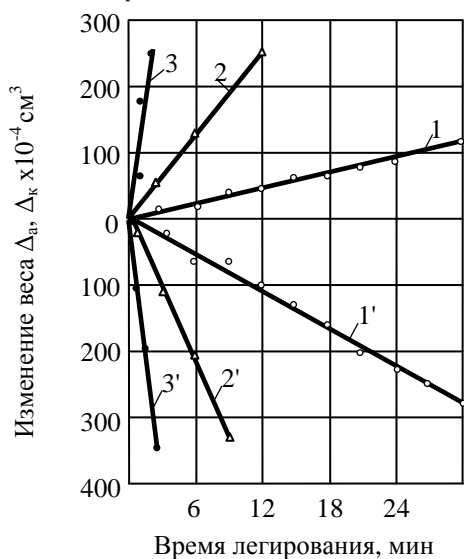


Рис. 9. Изменение веса анода (1'–3') и катода (1–3) титанового образца ВТ9. Установка ЭФИ-25М, анод – Ni.

Номера кривых 1'–4' и 1–4, а также 1–3 и 1'–3 соответствуют номерам режимов установок ЭФИ-46А и ЭФИ-25М.

При легировании в I и III режимах в поверхностном слое наблюдается чистый Al. Интерес представляет образование в поверхностном слое соединения TiN. Если в I режиме энергетических параметров разряда недостаточно для образования TiN ( $W = 0,034$  Дж), то в III режиме ( $W = 0,23$  Дж) наблюдаются следы TiN. Упрочнение в VI режиме ( $W = 6,4$  Дж) уже приводит к образованию значительного количества TiN, который, наряду с  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , является основной фазой в легированном слое. Значительное содержание в слое TiN при легировании в VI режиме приводит к заметному повышению твердости «белого» слоя до  $950 \text{ кгс/мм}^2$  (при толщине слоя 50–90 мкм) по сравнению с  $600 \text{ кгс/мм}^2$  в III режиме. На обработанной поверхности отмечается наибольшее количество TiN. Однако с глубиной количество нитрида титана уменьшается.

Можно предположить, что нитрид титана дисперсионно упрочняет сплав. Содержание интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ti}$  в слое на глубине 60–30 мкм резко уменьшается. При легировании на установке ЭФИ-25М в I–II режимах (табл. 3), то есть при воздействии более высоких тепловых нагрузок, также наблюдается значительное количество фазы TiN, являющейся, наряду с  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , основной. На поверхности образцов обнаружено присутствие значительного количества алюминия. Это связано с тем, что при ЭИЛ на установке ЭФИ-25М на порядок больше эрозия материала анода по сравнению с установкой ЭФИ-46А (рис. 8, 9), который переносится преимущественно в жидкой фазе. Однако при этом твердость поверхностного слоя имеет сравнительно высокие значения –  $900\text{--}1000 \text{ кгс/мм}^2$ .

При обработке в III режиме на поверхности была обнаружена фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом содержание фазы  $\text{Al}_3\text{Ti}$  до глубины слоя 50–60 мкм возрастает, а затем постепенно начинает уменьшаться. В то же время нитрид титана присутствует по всей глубине покрытия. Фазовый состав легированного слоя при изменении режимов обработки практически не изменяется.

При легировании никелем на установке ЭФИ-46А твердость измененного слоя толщиной 50–70 мкм составляет  $600 \text{ кгс/мм}^2$  (I режим) и  $900\text{--}1150 \text{ кгс/мм}^2$  (IV–V режимы), то есть с повышением энергетических параметров процесса твердость слоя возрастает. С повышением режимов обработки изменяются энергетические условия формирования слоя, что приводит к изменению фазового состава поверхности (табл. 2–3). Так, при обработке в IV режиме образуются интерметаллиды  $\text{TiNi}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , TiN. Присутствуют



**Таблица 1.** Толщина слоя и микротвердость покрытий при электроискровом легировании сплава ВТ-9 (микротвердость основы 500–650 кгс/мм<sup>2</sup>)

Толщина (мкм) и твердость (кгс/мм <sup>2</sup> ) слоя	Установка ЭФИ-46А						Установка ЭФИ-25М			Установка ЭФИ-54 с вращающимся катодом
	№ режима обработки									
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	I
Анод – алюминий										
Толщина упрочненного слоя	–	30	30–40	40	60	70	–	–	–	150–200
Толщина переходного слоя	–	2	–	2–10	10	20–30	–	–	–	300–400
Микротвердость покрытия	–	200	200	200	500	900–950	–	–	–	500–850
Микротвердость переходного слоя	–	650	–	800–950	700–800	800–1150	–	–	–	200
Анод – никель										
Толщина упрочненного слоя	60	–	70	60	20–25	–	180–200	250–300	до 200	–
Толщина переходного слоя	–	–	–	60	–	–	–	–	–	–
Микротвердость покрытия	500–650	–	600	650–1150	700–1100	–	700	700	950	–
Микротвердость переходного слоя	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Анод – никель+алюминий										
Толщина упрочненного слоя	–	60–70	60–90	70	Сколы	Слой хрупкий	150	60–80	до 100	–
Микротвердость покрытия	–	850–1000	700–1100	600–1000	Сколы	Слой хрупкий	1150	1150	1150	–

**Таблица 2.** Фазовый состав поверхности упрочненного слоя после ЭИЛ сплава ВТ9 на установке ЭФИ-46А

Материал анода	Режим обработки			
	I	III	V	VI
Al	Al <sub>3</sub> Ti, AlTi <sub>2</sub> , Al, αTi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> Ti, AlTi, Al δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN, α-Ti	–	Al <sub>3</sub> Ti, TiN, AlTi, δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , αTi
Ni	–	TiN, TiNi <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> Ni, NiO, Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	TiNi <sub>3</sub> , TiN, NiO, Ni, Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Ni, TiNi <sub>3</sub> , TiN, NiO <sub>2</sub>
NiAl	Al <sub>3</sub> Ti, Al <sub>3</sub> Ni, TiN, NiAl, Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	–	–	Ni <sub>3</sub> Al, Ni <sub>3</sub> Ti, Al <sub>3</sub> Ti, NiAl, TiN

**Таблица 3.** Фазовый состав поверхности упрочненного слоя после ЭИЛ сплава ВТ9 на установке ЭФИ-25М

Материал анода	Режим обработки	
	I	II
Al	Al <sub>3</sub> Ti, TiN, Al, γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> Ti, TiN, γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al
Ni	Ni, Ti <sub>2</sub> Ni, TiNi <sub>3</sub> , NiO	TiNi <sub>3</sub> , TiN, NiO, Ti <sub>2</sub> Ni, Ni
NiAl	Ni <sub>3</sub> Ti, Al <sub>3</sub> Ti, NiAl, AlNi <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Ti, Al <sub>3</sub> Ti, AlNi <sub>3</sub> , NiAl, γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN, Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>

также окислы никеля и титана. После V и VI режимов легирования в поверхностном слое присутствуют интерметаллиды TiNi<sub>3</sub>, TiN и появляется свободный никель, количество которого возрастает с повышением режимов легирования. Это связано с тем, что с ростом энергетических параметров разряда увеличивается количество перенесенного никеля. Высокая энергия импульса при легировании в VI режиме стабилизировала модификацию β-Ti, которая обнаружена во

внутреннем слое покрытия на глубине порядка 100 мкм. Значительное количество никеля обнаружено до глубины слоя 30–60 мкм, а затем его количество резко уменьшается. Интерметаллид TiNi<sub>3</sub> отмечается до глубины слоя 130–200 мкм.

При ЭИЛ никелем на установке ЭФИ-25М в поверхностном слое обнаружены те же фазы, что и при легировании никелем на установке ЭФИ-46А. Однако никель выявлялся на глубине поверхностного слоя до 200 мкм, что связано с

более высокой температурой, выделяемой в зоне обработки за счет больших рабочих токов. Следует отметить, что в этом случае глубина «белого» слоя составляла 190–270 мкм, твердость 700–950 кгс/мм<sup>2</sup>.

При обработке интерметаллидом NiAl на установке ЭФИ-46А в I и VI режимах легирования в поверхностном слое обнаружены интерметаллиды Al<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Ti, AlNi<sub>3</sub> и т.д. (табл. 2). По-видимому, материал NiAl взаимодействует с подложкой в различных агрегатных состояниях, образуя фазы Al<sub>3</sub>Ti, AlNi<sub>3</sub> и Ni<sub>3</sub>Ti, которые сохраняются по всей толщине покрытия. На поверхности образца, кроме того, присутствует и соединение NiAl. Во всех режимах обработки обнаружен нитрид титана. Твердость легированного слоя до глубины 65–70 мкм составляла 800–900 кгс/мм<sup>2</sup>. Основная фаза в поверхностном слое AlNi<sub>3</sub> отмечается в значительном количестве до глубины 100–120 мкм; содержание интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti начинает уменьшаться с глубины слоя 60–80 мкм, а интерметаллида NiAl – с глубины 20–30 мкм.

Металлографическое исследование сплавов после ЭИЛ электродом из NiAl показало, что поверхностный слой по глубине неоднороден и состоит из нескольких мелкодисперсных слоев, отличающихся друг от друга соотношением темной, серой и светлой фаз. На поверхности образца наблюдается мелкодисперсный «серый» слой большой твердости (1100–1500 кгс/мм<sup>2</sup>). Дальше располагается однородная светлая полоса твердостью 600–900 кгс/мм<sup>2</sup>. Толщина «серой» фазы изменяется в пределах 5–50 мкм, «белого» слоя – от 10 до 15 мкм. За «белым» слоем находится слой, металлографически подобный основному материалу. Однако рентгеноструктурные и микрорентгеноспектральные исследования показали, что легирующие элементы проникают на глубину 100–150 мкм, образуя интерметаллиды на основе титана. Из данных табл. 3 видно, что титан пронизывает весь слой, но к поверхности легированного слоя количество его уменьшается и на поверхности он проявляется в виде нитридной фазы, что повышает жаростойкость и износостойкость упрочненного материала.

Согласно исследованиям по глубине легированного слоя фазовый состав меняется незначительно, однако изменяются соотношение фаз и их состояние. Образование фаз, сопровождающееся резким термомеханическим воздействием в течение очень короткого времени, приводит к получению их в исключительно мелкодисперсном состоянии. Сопоставление данных по покрытию титана алюминием, никелем и NiAl позволило сделать вывод, что «серая» фаза поверхностного слоя формируется из алюминидов нике-

ля, дисперсионно-упрочненного нитридом титана.

При легировании на установке ЭФИ-25М толщина легированного слоя составляет 90–150 мкм, а твердость – 1150 кгс/мм<sup>2</sup>. В поверхностном слое кроме фаз, образующихся при ЭИЛ на установке ЭФИ-46А, обнаружен интерметаллид Ni<sub>3</sub>Ti, а в III режиме –  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом случае более высокие тепловые нагрузки на катод способствуют образованию интерметаллида Ni<sub>3</sub>Ti, при этом основными фазами остаются AlNi<sub>3</sub> и Al<sub>3</sub>Ti, содержание которых обнаружено на глубине слоя 220–250 мкм.

Таким образом, в поверхностных слоях, легированных Ni, Al и особенно NiAl, наблюдается значительное количество интерметаллидных фаз, обладающих высокой жаростойкостью. С целью проверки жаростойкости упрочненных образцов сплава ВТ9 проводились исследования на установке, описанной в [6].

Полученные результаты НИР [13] еще раз подтвердили данные работ [2–6] о том, что формирование поверхностных слоев при ЭИЛ происходит как за счет взаимодействия материалов анода и катода (с образованием твердых растворов, интерметаллидов и т.п.), так и в результате взаимодействия материалов анода и катода с межэлектродной средой с образованием окислов и нитридов, а также диффузионного насыщения материала основы легирующими элементами.

#### *Формирование износостойких покрытий на титане и его сплавах*

Из-за высоких адгезионных свойств как на воздухе, так и в вакууме для титановых деталей, работающих в узлах трения, характерна склонность к схватыванию при трении. Для устранения этого недостатка применяются различные методы формирования на поверхности титановых деталей покрытий, повышающих их триботехнические характеристики. Уже в первых работах по ЭИЛ [2–4, 14] были показаны широкие возможности этого метода для повышения износостойкости деталей узлов трения.

В работе [5] на примере ЭИЛ титанового сплава ОТ4 изучены характеристики трения покрытий, полученных при обработке анодами из переходных металлов (Co, Cr, Al, Ag, Ni), никель-хромового сплава (X20H80) и ряда тугоплавких соединений (TiC, ZrC, NbC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 15%Ni, WC, (TiCr)B<sub>2</sub>). Испытание на трение и износ проводилось по схеме торцевого трения образцов с формой втулок с наружным диаметром 15 и внутренним 8 мм в вакууме 10<sup>-5</sup> мм рт.ст в диапазоне температур 20–700°С и при комнатной температуре на воздухе на установке, описанной в [15]. При испытании на воз-

духе средняя скорость скольжения была 0,02 м/с, удельная нагрузка – от 10 до 40 кг/см<sup>2</sup>. Скорость изнашивания определялась отношением величины линейного износа (мкм) к времени трения (час). При испытаниях на воздухе контролем служил карбид титана с микротвердостью ~ 3000 кг/см<sup>2</sup> и чистотой поверхности  $R_a \sim 0,3$  мкм. ЭИЛ осуществлялось на ручной установке типа ЭФИ при  $W \sim 1-6$  Дж. После ЭИЛ испытываемые поверхности доводились, а затем прирабатывались до полного взаимного прилегания.

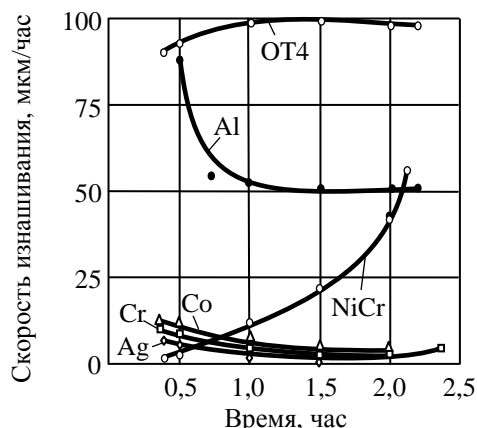


Рис. 10. Зависимость скорости изнашивания покрытий и сплава ОТ4 от времени испытания при трении на воздухе.

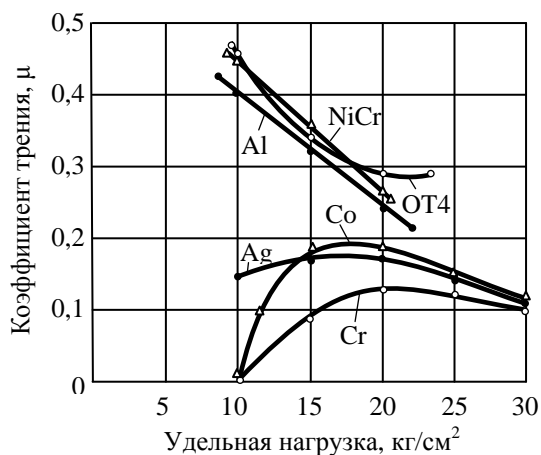


Рис. 11. Зависимость коэффициента трения покрытий и сплава ОТ4 от нагрузки при трении на воздухе.

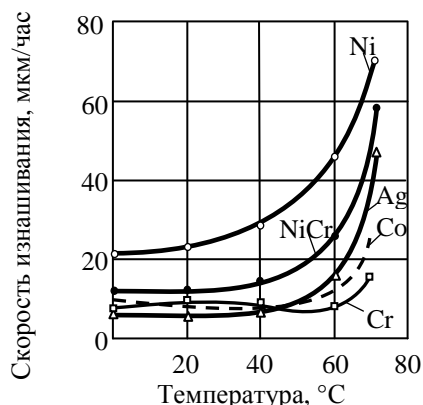


Рис. 12. Зависимость скорости изнашивания покрытий от температуры (вакуум  $10^{-5}$  мм рт. ст.).

На рис. 10–12 приведены скорости изнашивания и коэффициенты трения для чистых металлов при испытаниях в воздухе и вакууме. Как в воздухе, так и в вакууме наименьшую скорость износа имеют покрытия при легировании титанового сплава Co, Cr, Ag. В воздухе наиболее низкая скорость изнашивания (приблизительно в 25–30 раз меньше, чем у сплава ОТ4) наблюдается после 1–1,5 часа трения, когда завершается процесс приработки. При этом надо указать на незначительный износ контртела и низкую температуру приповерхностного слоя (25–30°C), что свидетельствует о небольшой или вообще отсутствующей пластической деформации и малом адгезионном взаимодействии карбида титана и рассматриваемых покрытий. Алюминиевое покрытие обладает высокой склонностью к истиранию. При этом интенсивно изнашивается и контртело из TiC, что связано со значительной пластической деформацией покрытия и адгезионным взаимодействием его с контртелом. Через 1,0–1,5 часа трения аналогично ведет себя и ни хромовое покрытие (см. рис. 11).

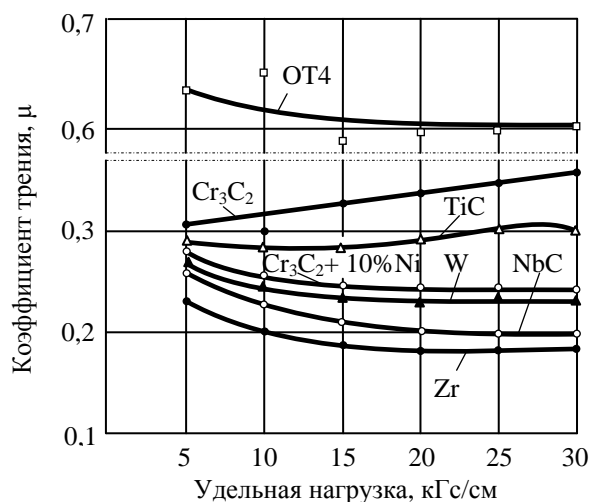


Рис. 13. Влияние удельной нагрузки на коэффициент трения покрытий.

Анализируя характеристики трения покрытий из тугоплавких соединений (рис. 13, 14), следует отметить незначительное влияние нагрузки на коэффициент трения (рис. 13), что свидетельствует о процессе трения в условиях преимущественно упругого контакта, характерного обычно для трения тугоплавких соединений.

По данным рентгеновских исследований, покрытия из TiC и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> содержат некоторое количество свободного титана, поэтому они и имеют самые высокие значения коэффициентов трения среди испытанных материалов. Результаты изучения зависимости скорости изнашивания от температуры (рис. 14б) показывают, что износостойкость покрытия повышается с ростом сопротивления окислению тугоплавкого соединения,

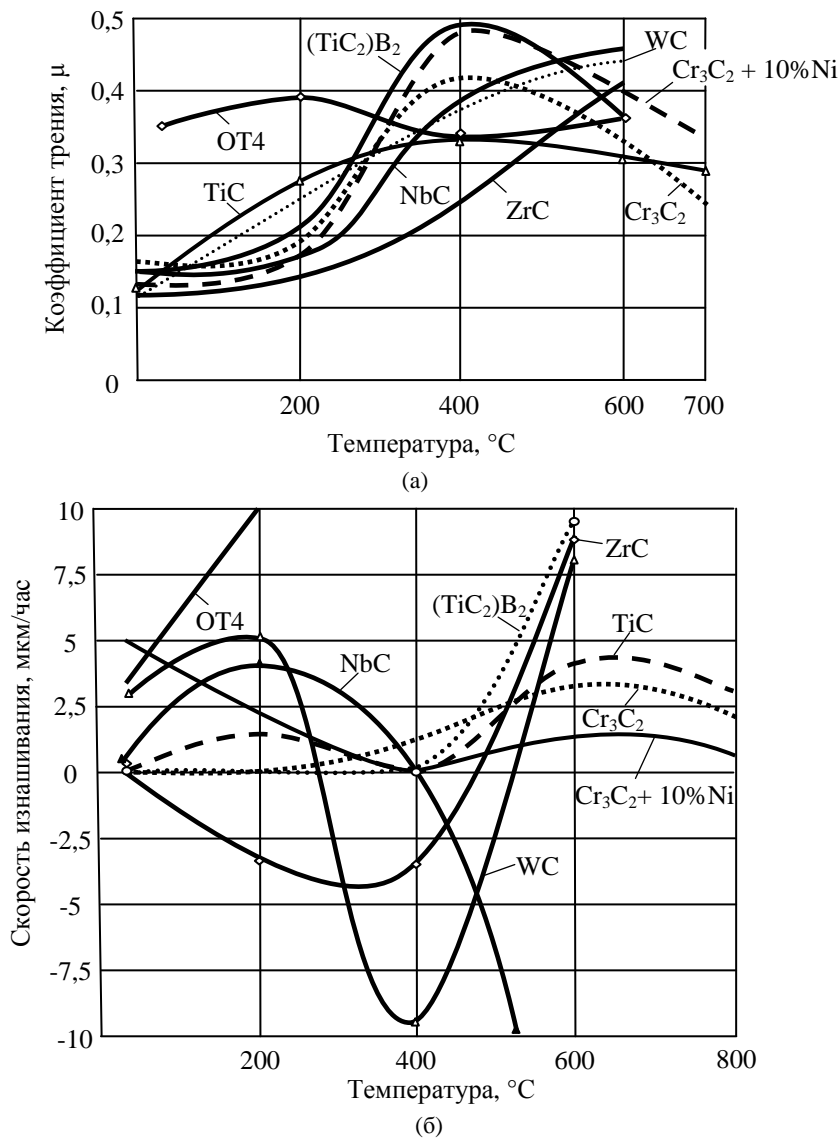


Рис. 14. Влияние температуры на коэффициент трения (а) и скорость изнашивания (б) покрытий.

содержащегося в нем. Высокое сопротивление окислению Cr<sub>3</sub>Cr и TiC связано с образованием сплошных эластичных пленок из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. Образовавшиеся окислы защищают карбид от дальнейшего окисления и воспринимают механические нагрузки при трении. Окисление NbC и WC связано с образованием многофазной и пористой окалины, которая хрупко разрушается как от внешних нагрузок, так и вследствие значительных концентраций напряжения под пленкой.

На основе результатов вышеприведенных исследований можно утверждать о перспективности использования таких металлов, как Co, Cr, Ag, карбидов TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и кермета Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 15% Ni в качестве анодов для формирования методом ЭИЛ износостойких покрытий на деталях узлов трения из титановых сплавов, работающих как в воздухе, так и в вакууме.

Из приведенных данных видно, что при трении без смазки одним из наиболее износостойких материалов в широком диапазоне температур является карбид титана. В то же время при ЭИЛ титана графитом в формируемом слое в

определенном диапазоне энергетических параметров импульсных разрядов синтезируется TiC, причем, варьируя параметрами обработки, можно управлять процессом синтеза [3, 4, 16]. При детальном изучении синтеза TiC в процессе ЭИЛ титана графитом было выявлено, что в формируемом слое количество TiC в первую очередь определяется энергией разряда  $W$  и удельным временем обработки  $\tau_y$ : с увеличением данных параметров до определенных значений растет и количество TiC, но зависимость эта нелинейная.

Сформированные графитом слои обычно представляют собой сложную гетерогенную систему, где имеются карбиды титана, окислы, свободный графит (твердосмазочная фаза), а в процессе ЭИЛ в основе могут происходить закалочные явления, диффузия, диспергирование зерен и др.

При ЭИЛ графитом можно изменять шероховатость поверхности детали практически без изменения ее размеров, что является важным элементом для узлов трения [3, 7]. Предварительные испытания титановых роликов, подвергнутых ЭИЛ графитом, при граничном трении показали

**Таблица 4.** Результаты электроискрового легирования и испытаний на износ на машине трения МИ-1 покрытий, полученных при обработке бронзой Бр.010 титанового сплава ВТ20

Материал основы	Материал электродов для нанесения барьерного слоя	Удельное время ЭИЛ барьерного слоя, мин/см <sup>2</sup>	Привес барьерного слоя (средний), мг/см <sup>2</sup>	Толщина слоя (средняя), мкм	Качество слоя	Привес бронзового слоя (средний), мг/см <sup>2</sup> τ = 3 мин/см <sup>2</sup>	Толщина бронзового слоя (средняя), мкм	Испытание на трение		Состояние поверхности трения к концу испытаний
								Коэффициент трения	Износостойкость покрытия	
ВТ-20	Хром	1	2,8 ± 0,3	<12	Несплошное	5,2 ± 0,3	22 ± 0,2	0,27–0,39	61,3	Бронзовое покрытие отсутствует
		2	4,7 ± 0,3	18 ± 0,3	Хорошее			0,10–0,15	4,1	Бронзовое покрытие сохранилось
		3	5,8 ± 0,3	21 ± 0,3	То же			0,10–0,15	4,2	
		4	6,5 ± 0,3	26 ± 0,4	То же			0,10–0,15	4,1	
		5	6,6 ± 0,3	28 ± 0,4	Начало эрозии			0,10–0,15	4,35	
	Ниобий	1	2,1 ± 0,4	<12	Несплошное	5,2 ± 0,3	22 ± 0,2	0,26–0,34	37,2	Бронзовое покрытие отсутствует
		2	3,7 ± 0,4	17 ± 0,4	Хорошее			0,10–0,20	5,3	Бронзовое покрытие сохранилось
		3	5,2 ± 0,4	20 ± 0,4	То же			0,10–0,20	5,0	
		4	6,6 ± 0,4	25 ± 0,4	То же			0,10–0,20	5,1	
		5	6,9 ± 0,4	29 ± 0,4	Начало эрозии			0,10–0,20	5,4	
Молибден	I	1	3,2 ± 0,3	<10	Несплошное	5,2 ± 0,3	22 ± 0,2	0,28–0,34	78,6	Бронзовое покрытие отсутствует
		2	4,9 ± 0,3	15 ± 0,3	Хорошее			0,12–0,23	6,1	Бронзовое покрытие сохранилось
		3	5,7 ± 0,3	19 ± 0,2	То же			0,12–0,23	6,2	
		4	7,1 ± 0,3	22 ± 0,2	То же			0,12–0,23	6,1	
		5	7,1 ± 0,3	27 ± 0,4	Начало эрозии			0,12–0,23	6,2	
ВТ-20	I	–	–	–	–	–	0,20–0,40	130,7	Поверхность повреждена трением	
30ХГСА	I	–	–	–	–	–	0,10–0,15	4,8	Бронзовое покрытие сохранилось	

Примечание. Удельное время электроискрового легирования бронзовым электродом для всех образцов равно 3 мин/см<sup>2</sup>.

высокую износостойкость и перспективность таких покрытий для деталей узлов трения из титана и его сплавов.

Для использования в узлах трения представляет интерес получение нитридных слоев, которые формируются путем ЭИЛ титана и его сплавов одноименными материалами. При опре-

деленных условиях ЭИЛ преимущественной фазой в сформированном слое может быть TiN. Кроме этой фазы в слое обнаруживаются окислы титана и твердые растворы кислорода и азота в титане. Оксидно-нитридные слои имеют высокую твердость ( $\geq 8-12$  ГПа) и износостойкость. Более детально вопросы синтеза карбидов, нит-

ридов и других соединений рассмотрим в последующих материалах статьи.

*Электроискровое формирование покрытий на титановых сплавах из бронзы*

Детальное изучение поверхностных слоев из бронзы Бр.Мц-ф и молибдена, сформированных на стали 30ХГСА методом ЭИЛ, во Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ, Москва) [17] показало перспективность ЭИЛ для создания деталей узлов трения с бронзовым покрытием, работающих при граничном трении.

С учетом результатов отмеченной НИР в дальнейшем подобные исследования были проведены в ИПФ АН МССР совместно с ВИАМ при ЭИЛ поверхностей титановых сплавов ВТ20 и ВТ23, а также стали 30ХГСА (как сравнительного материала из [17]) антифрикционными бронзами Бр.010 (оловянистая) и Бр.С30 (свинцовистая) с целью оценки их триботехнических характеристик [18]. Комплекс работ включал изучение массопереноса материала анода (бронзы) на катод (титановые сплавы и сталь), металлографический и рентгенофазовый анализы, а также оценку триботехнических характеристик покрытий.

Испытания на трение проводили на машине трения МИ-1 в паре с контртелом из стали 30ХГСА по методике качения с 10% проскальзыванием ролика с покрытием по стальному ролику. Удельная нагрузка составляла 65–75 кГс/мм<sup>2</sup>, время испытаний – 6 часов. Для получения одинаковой исходной шероховатости все испытуемые на износ образцы подвергались поверхностно-пластической деформации (ППД) при нагрузке 40 кгс путем обкатки на токарном станке стальным шариком диаметром 16 мм (скорость вращения образцов – 300 об/мин, подача суппорта с обкатывающим устройством 0,12 мм/об). Для уточнения и подтверждения данных, полученных на машине МИ-1, аналогичные испытания проведены на торцевой машине трения И-47. В этом случае контртело было изготовлено из карбида титана, и шероховатость  $R_a$  его поверхности перед испытанием доводилась путем шлифования до 1,25–0,63 мкм.

Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных электроискровым легированием титановых образцов бронзовыми электродами, показал отсутствие свободной меди и  $\alpha$ -твердого раствора легирующих элементов в меди. В основном были идентифицированы интерметаллиды системы Ti-Cu: TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu, а также  $\beta$ -Ti и  $\alpha$ -Ti, что обусловлено активным взаимодействием меди и титана при высоких температурах, развиваемых в зоне разряда, и формированием

фазового состава соответственно диаграмме состояния Ti-Cu.

**Таблица 5.** Результаты испытаний на износ на машине трения И-47 покрытий, полученных при электроискровом легировании бронзой Бр.010 титанового сплава ВТ20

Материал основы	Материал барьерного слоя	Коэффициент трения	Долговечность покрытий, мин
ВТ20	Хром	0,10–0,12	576
		0,22–0,24	36
30ХГСА	–	0,12–0,14	557

Примечание. Антифрикционные материалы на основе бронзы.

Основные результаты испытаний на трение приведены в табл. 4 и 5 (количественные данные таблиц относятся к бронзе Бр.010, для бронзы Бр.С30 получены аналогичные результаты).

Сразу отметим, что в этих таблицах даны результаты экспериментов, полученных как при электроискровом легировании титанового сплава непосредственно бронзой, так и ЭИЛ бронзой после предварительного нанесения подслоя, о чем более подробно будет сказано далее. Испытания титановых образцов, обработанных непосредственно бронзовыми анодами, показали их низкую износостойкость в сопоставлении со сталью 30ХГСА, обработанной такими же анодами при тех же условиях. В первую очередь это объясняется низкими антифрикционными свойствами интерметаллидов системы титан–медь, которые являются преобладающей фазой в сформированном слое. Высокие же триботехнические данные покрытий на стали 30ХГСА обусловлены сохранением фазового состава бронзы в формируемых покрытиях, что и наблюдалось в работе [17].

С целью предотвращения непосредственного контакта и взаимодействия между медью и титаном была рассмотрена возможность создания барьерного слоя из металлов, не образующих интерметаллиды с медью и обладающих приемлемыми для практики технологическими характеристиками при электроискровом легировании (приемлемая шероховатость, высокая плотность, существенный массоперенос, незначительное взаимодействие с материалом основы и т.п.). Анализ позволил выявить, что поставленным требованиям удовлетворяют некоторые тугоплавкие металлы – ниобий, молибден, хром. Кроме вышесказанного, этим металлам свойственно формирование на титане более однородных и равномерных слоев по сравнению со сплавами сложных составов. Теплофизические свойства выбранных металлов обеспечивают высокую электроэрозионную стойкость барьерного

слоя при нанесении на него бронзы. Кроме того, формирование относительно твердого покрытия на более мягкой основе – титановом сплаве – повышает несущую способность поверхности трения, а последующее нанесение бронзы обеспечивает выполнение правила положительного градиента механических свойств при трении [19].

Анализ количественных данных по массопереносу (привесы катода) и формированию предельной толщины слоя для всех материалов подслоя показал, что максимальное удельное время обработки  $\tau$  для них не превышает 3–4 мин/см<sup>2</sup>. Предельная толщина слоя бронзы (24 мкм) получается практически при тех же значениях  $\tau$  (см. табл. 4).

При рентгенофазовом анализе комбинированных слоев в рабочем (верхнем) слое обнаруживаются линии меди и ее твердых растворов, то есть подслоя практически исключил возможность синтеза интерметаллидов системы титан–медь. Результаты испытаний на износ на установке МИ-1 (см. табл. 4) показали, что наиболее низкий коэффициент трения и износ наблюдаются при бронзировании барьерного слоя из хрома. При непосредственной обработке титанового сплава бронзой коэффициент трения примерно в два раза выше, а износ более чем на порядок больше, чем у покрытий с барьерным слоем из хрома. Испытания на износ, проведенные на торцевой машине трения И-47 (табл. 5), полностью подтвердили результаты испытаний на машине МИ-1, причем износ и коэффициент трения у комбинированных покрытий практически не отличаются от аналогичных характеристик, полученных при испытании бронзированной стали 30ХГСА, где при непосредственном электроискровом легировании бронзой интерметаллиды не образуются.

Таким образом, установлено, что электроискровое легирование титановых сплавов непосредственно бронзовыми электродами не обеспечивает получение высокоизносостойких покрытий из-за образования интерметаллидов. Формирование же барьерного слоя на титановом сплаве обеспечивает сохранение фазового состава бронзы в поверхностном слое при последующем ее нанесении, то есть создание покрытия с высокими триботехническими свойствами. По существу, был рассмотрен комбинированный вариант ЭИЛ. Предложенный способ электроискрового бронзирования титановых сплавов позволит применять их в высоконагруженных узлах трения и тем самым снизить вес узлов трения по сравнению со стальными в 1,7–1,8 раза.

Необходимо отметить, что уже в первых работах Н.И. Лазаренко [2–4], посвященных элект-

троискровому легированию, были показаны широкие возможности этого процесса по созданию комбинированных покрытий, состоящих из двух-трех и более слоев. В работе [4] рассмотрены варианты, при которых первый слой может служить подслоем для основного (рабочего), что реализовано при ЭИЛ титана в НИР [5, 18], или наноситься на поверхность основного в виде тонкого покрытия из антифрикционных материалов (серебра, индия, золота, олова, свинца, меди и пр.). Для сталей последний вариант из многослойных покрытий (ВК8 – медь, ВК8 – медь-олово-свинец, медь-олово, Т15К6 – медь, Т15К6 – медь-олово-свинец и т.п. плюс поверхностно-пластическая деформация – ППД) изучен в [20–21], а для титана – в НИР [22].

В работе [22], выполненной в Институте материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, проведены комплексные исследования по ЭИЛ поверхностей титановых сплавов ВТ20, ВТ3-1, ОТ4-1 при использовании в качестве электродных материалов для анодов стали 11Х15Н25М6АГ2, А1, твердых сплавов Т15К6, ВК6М и сплавов W-Cr-Co, W-Fe-Ti, полученных методом алюминотермии. Комплекс работ включал изучение процесса формирования покрытий при ЭИЛ поверхностей титановых сплавов анодами из указанных материалов и оценку их эксплуатационных характеристик – износостойкости и жаростойкости. На первом этапе все анодные материалы использовались для формирования однослойных покрытий, а на втором – перед испытаниями на износ на поверхности покрытий из материалов 11Х15Н25М6АГ2, ВК6М, W-Cr-Co, W-Fe-Ti методом ЭИЛ дополнительно наносили слой меди толщиной 15–25 мкм, то есть создавались комбинированные покрытия. Сравнительные испытания на износостойкость проводились в условиях трения без смазки и граничного трения на установке МТ-22П по схеме «вал–колодка» в соответствии с ГОСТ 23.222-84 при удельной нагрузке на образцы 100 Н. Повторяемость экспериментов равнялась трем. Исследовались микроструктура, микротвердость, фазовый состав и распределение элементов в нанесенных слоях. Значения параметров покрытий и их шероховатость приведены в табл. 6.

Анализ приведенных результатов свидетельствует о том, что максимальную микротвердость обеспечивает использование электродов из твердого сплава, а наибольшие толщины и сплошность покрытий получены при применении электродов из стали 11Х15Н25М6АГ2 и сплавов W-Cr-Co, W-Fe-Ti.

Исследования на жаростойкость покрытий выполнялись на дериватографе Q-1500 по методу определения увеличения массы образцов при



окислении на воздухе в соответствии с ГОСТ 6130-71. Образцы нагревали дважды до температуры 600 и 700°C с выдержкой в течение 5,5 часа и охлаждали с печью до комнатной температуры. На термограммах фиксировали увеличение массы при окислении; эндотермические и экзотермические эффекты, связанные со структурными превращениями; возрастающий прирост массы  $\Delta m$ , отнесенный на площадь поверхности образца  $S$ . (Примечание: все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при использовании установки для ЭИЛ модели ИМ-101, созданной в ИМ ХНЦДВО; параметры импульсов:  $W \sim 0,16\text{--}31$  Дж;  $\tau_{\text{и}} \sim 40\text{--}100$  мкс,  $f_{\text{вибраций}} - 400\text{--}500$  Гц.)

**Таблица 6.** Средние значения параметров покрытий на поверхностях титановых сплавов

Материал подложки (катод)	Материал электрода (анод)	Микротвердость $H_{\text{ц}}$ , ГПа	Коэффициент упрочнения $K_{\text{упр}} = H_{\text{ц}}/H_{\text{ц0}}$	Коэффициент переноса материалов К	Толщина покрытия, мкм	Шероховатость покрытия $R_{\text{a}}$ , мкм	Сплошность покрытия, %
BT20	Al	5,21	1,14	0,26	31	3,6	91
	11X15H25M6Al2	7,21	1,57	0,78	96	2,6	100
	T15K6	17,34	3,79	0,41	41	2,8	62
	BK6M	10,39	2,27	0,69	63	2,7	96
	W-Cr-Co	9,45	2,06	0,76	80	3,1	98
	W-Fe-Ti	8,71	1,90	0,71	67	4,2	88
Без покрытия	4,58	1,00	–	–	0,8	100	
BT3-1	Al	4,61	1,30	0,24	29	4,1	96
	11X15H25M6Al2	7,11	2,00	0,76	82	2,9	100
	T15K6	14,33	4,04	0,39	35	3,1	68
	BK6M	9,92	2,79	0,68	44	2,9	94
	W-Cr-Co	9,24	2,60	0,72	64	3,0	98
	W-Fe-Ti	8,49	2,39	0,68	58	4,3	80
Без покрытия	3,55	1,00	–	–	1,0	100	
OT4-1	Al	4,18	1,38	0,22	22	4,2	94
	11X15H25M6Al2	5,92	1,96	0,75	62	3,1	98
	T15K6	12,24	4,05	0,36	26	3,3	56
	BK6M	8,71	2,88	0,61	38	3,0	88
	W-Cr-Co	8,26	2,74	0,70	56	3,1	96
	W-Fe-Ti	8,18	2,71	0,67	47	4,3	84
Без покрытия	3,02	1,00	–	–	1,2	100	

Здесь  $H_{\text{ц}}$  и  $H_{\text{ц0}}$  – микротвердость покрытия и основы.

Рентгенофазовый анализ сформированных слоев выявил в их составе наличие твердых растворов в фазах  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti, сложных карбидов и интерметаллидов (W, Ti, Cr) · C<sub>1-x</sub>, Co-Ti, FeCr, FeNi, NiAl, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также большое количество TiN. Включения TiN свидетельствуют об активном поглощении титаном азота, который образуется при ЭИЛ в результате диссоциации воздуха. Включения TiN повышают микротвердость поверхностей. На рис. 15 приведено рас-

пределение химических элементов в легированном слое двухслойного покрытия W-Cr-Co и Cu на подложке сплава BT20. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе ЭИЛ на поверхности подложки образуется «белый слой» в результате микрометаллургических процессов под воздействием электроискровых разрядов.

Выход алюминия на поверхность покрытия, входящего в состав сплава BT20, указывает на достаточную интенсивность перемешивания материалов при выполнении процесса. В верхнем слое двухслойного покрытия на глубине до 10 мкм обеспечивается наибольшее содержание меди (до 30%), на глубине от 10 до 20 мкм ее содержание плавно уменьшается до 20% и резко уменьшается до глубины 30 мкм. Общая толщина образуемого покрытия составляет 65 мкм. Исследования дают основания полагать, что при ЭИЛ имеют место диффузионные процессы, образуется слой пересыщенного твердого раствора сложного состава. Такой характер образования защитных покрытий свидетельствует о высокой скорости кристаллизации материалов покрытий. Поверхностный слой после ЭИЛ представляет собой своеобразный композиционный материал, образующийся в результате микрометаллургических процессов, происходящих на поверхности катода. Он состоит из элементов материала анода и катода (рис. 15), при этом в «белом слое» содержится от 10 до 15% титана из материала основы.

Усредненные результаты исследования эксплуатационных свойств образуемых покрытий приведены в табл. 7. Указанные в виде дробей данные таблицы для материалов электродов 11X15H25M6Al2, BK6M, W-Cr-Co, W-Fe-Ti соответствуют значениям, полученным в числителе, для однослойных покрытий, в знаменателе – для покрытий с дополнительно сформированным слоем меди. Анализ результатов показывает что ЭИЛ является эффективным, управляемым процессом, позволяющим при использовании значительного количества наименований и видов электродных материалов в значительном диапазоне улучшить эксплуатационные характеристики поверхностей титановых сплавов.

Наименьшая толщина образуемых покрытий с высокой сплошностью получена в случае электродов из алюминия. Образующиеся при ЭИЛ интерметаллиды TiAl обеспечивают наибольшее увеличение жаростойкости покрытий (в 2,3–3,0 раза); скорость изнашивания покрытия меньше, чем у образцов без покрытия, однако по сравнению с другими применяемыми материалами остается наибольшей.

По результатам экспериментов не установлена корреляционная взаимосвязь между скоро-

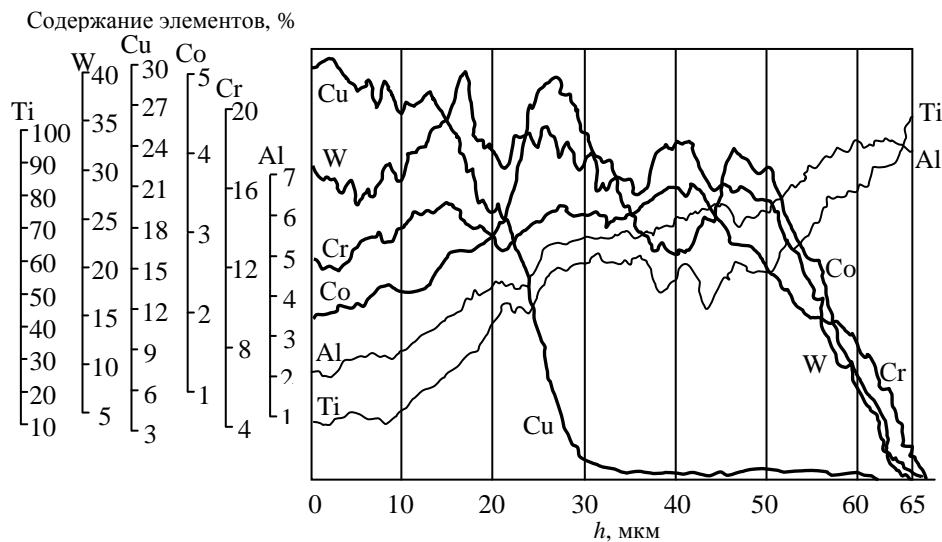


Рис. 15. Распределение химических элементов в поверхностном слое сплава BT20 после ЭИЛ электродными материалами W-Cr-Co+Cu.

Таблица 7. Усредненные результаты исследования эксплуатационных свойств образуемых покрытий

Материал подложки	Материал электрода	Испытания на машине трения МТ-22П						Увеличение жаростойкости, раз
		Без смазки			В условиях граничной смазки			
		Скорость изнашивания, Г/(м <sup>2</sup> ·км)	Коэффициент трения	Температура в зоне трения, °С	Скорость изнашивания, Г/(м <sup>2</sup> ·км)	Коэффициент трения	Температура в зоне трения, °С	
BT20	Al	16,80	0,30	71	6,12	0,23	66	3,0
	T15K6	17,22	0,31	70	5,17	0,22	65	1,2
	BK6M	<u>15,81</u>	<u>0,30</u>	<u>66</u>	<u>5,05</u>	<u>0,21</u>	<u>59</u>	<u>1,3</u>
		12,96	0,24	54	3,64	0,15	42	1,2
	11X15H25M6AG2	<u>16,21</u>	<u>0,29</u>	<u>71</u>	<u>6,01</u>	<u>0,24</u>	<u>68</u>	<u>2,2</u>
		13,13	0,23	57	4,21	0,17	48	2,1
	W-Cr-Co	<u>15,62</u>	<u>0,29</u>	<u>65</u>	<u>5,03</u>	<u>0,21</u>	<u>59</u>	<u>1,3</u>
		12,50	0,23	52	3,52	0,15	41	1,2
W-Fe-Ti	<u>16,32</u>	<u>0,30</u>	<u>68</u>	<u>5,11</u>	<u>0,22</u>	<u>62</u>	<u>1,3</u>	
	13,46	0,25	56	3,73	0,16	45	1,2	
Без покрытия	26,05	0,38	109	10,20	0,32	75	1,0	
BT3-1	Al	17,01	0,30	70	6,10	0,23	70	2,4
	T15K6	17,41	0,31	70	5,29	0,22	67	1,2
	BK6M	<u>16,21</u>	<u>0,30</u>	<u>70</u>	<u>5,17</u>	<u>0,22</u>	<u>68</u>	<u>1,3</u>
		13,13	0,24	56	3,74	0,16	47	1,2
	11X15H25M6AG2	<u>16,61</u>	<u>0,30</u>	<u>71</u>	<u>5,84</u>	<u>0,24</u>	<u>68</u>	<u>1,7</u>
		13,29	0,24	57	4,09	0,17	48	1,6
	W-Cr-Co	<u>16,04</u>	<u>0,30</u>	<u>69</u>	<u>5,14</u>	<u>0,21</u>	<u>66</u>	<u>1,3</u>
		13,00	0,24	56	3,65	0,15	47	1,3
W-Fe-Ti	<u>16,68</u>	<u>0,31</u>	<u>70</u>	<u>5,18</u>	<u>0,22</u>	<u>66</u>	<u>1,2</u>	
	13,68	0,25	57	3,73	0,16	48	1,2	
Без покрытия	26,10	0,37	109	9,95	0,31	74	1,0	
OT4-1	Al	17,10	0,31	73	6,21	0,23	69	2,3
	T15K6	17,64	0,31	74	5,44	0,22	68	1,2
	BK6M	<u>16,75</u>	<u>0,30</u>	<u>69</u>	<u>5,31</u>	<u>0,21</u>	<u>62</u>	<u>1,3</u>
		13,57	0,24	56	3,77	0,15	44	1,2
	11X15H25M6AG2	<u>16,83</u>	<u>0,31</u>	<u>73</u>	<u>6,14</u>	<u>0,24</u>	<u>70</u>	<u>1,7</u>
		13,46	0,25	58	4,30	0,17	49	1,6
	W-Cr-Co	<u>16,51</u>	<u>0,29</u>	<u>68</u>	<u>5,14</u>	<u>0,21</u>	<u>62</u>	<u>1,3</u>
		13,54	0,24	56	3,65	0,15	44	1,2
W-Fe-Ti	<u>17,23</u>	<u>0,31</u>	<u>74</u>	<u>5,34</u>	<u>0,21</u>	<u>64</u>	<u>1,3</u>	
	14,3	0,26	61	4,43	0,16	53	1,2	
Без покрытия	26,86	0,39	112	14,31	0,33	76	1,0	

стью изнашивания, микротвердостью покрытий и коэффициентами упрочнения.

Скорость изнашивания коррелирует при трении в условиях граничной смазки и без смазки со значениями коэффициента трения и температуры в зоне трения. При этом для материала электрода W-Cr-Co, полученного методом алюминотермии, скорость изнашивания меньше по сравнению с покрытиями из твердых сплавов, а толщина покрытий при том же сравнении больше в 1,4–1,7 раза.

По скорости изнашивания материалы покрытий, образованных на титановых сплавах, в направлении повышения качества можно ранжировать для трения без смазки: Al, T15K6, W-Fe-Ti, 11X15H25M6AG2, BK6M, W-Cr-Co; в условиях граничной смазки: Al, 11X15H25M6AG2, T15K6, W-Fe-Ti, BK6M, W-Cr-Co.

Образование дополнительного слоя меди ЭИЛ толщиной 15–25 мкм на поверхностях покрытий, сформированных новыми электродными материалами и твердым сплавом BK6M, позволяет до 30% повысить все основные триботехнические характеристики покрытий на титановых сплавах как в условиях граничной смазки, так и при трении без смазки. Реализация предлагаемого процесса является одним из перспективных и эффективных вариантов использования метода ЭИЛ для повышения износостойкости поверхностей титановых сплавов BT20, BT3-1, OT4-1.

В Московском государственном институте стали и сплавов (Технологический университет) под руководством проф. Е.А. Левашова ведутся НИР по созданию методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) электродных материалов (СВС-электродов) для ЭИЛ. С целью повышения износ- и жаростойкости электроискровых покрытий, формируемых СВС-электродами, были разработаны новые дисперсионно-упрочненные наночастицами электродные материалы на основе карбида титана ( $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ ,  $\text{TiC-XH70Ю}$ ,  $\text{TiC-NiAl}$ ,  $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2$ ), где добавками служат наночастицы тугоплавких соединений  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{WC-Co}$  [24]. Полученные покрытия на базе этих электродных материалов обладают повышенными значениями твердости, сплошности (90–100%), износ- и жаростойкости. Более высокие трибологические свойства наблюдались при ЭИЛ титанового сплава OT4-1 электродами системы  $\text{TiC-XH70Ю}$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при исследовании на трибометре фирмы «CSM Instruments» по схеме «шарик–диск» (шарик из сплава WC-6% Co, диск – образец с покрытием) при нагрузке 1Н и линейной скорости 10 см/сек. Для ЭИЛ использовались установка «ALIER-METAL» и универсальный стенд при оптималь-

ных параметрах для данной системы электродов:  $E = 0,13$  Дж,  $\tau \sim 25$  мкс,  $f \sim 3000$  Гц.

Коэффициент трения образца без покрытия (сплав OT4-1) составлял 0,54, а покрытия, нанесенного электродом без нанодобавок  $\sim 0,26$ , – при наличии нанодобавок в электроде коэффициент трения не превышал 0,2. В реальных условиях работы пар трения износостойкость таких покрытий повышалась на 15%.

#### Жаростойкость титана и его сплавов

Предварительно следует отметить первые результаты НИР по жаростойкости электроискровых покрытий, опубликованные в одной из итоговых статей Н.И. Лазаренко [3], посвященных развитию первого этапа процесса ЭИЛ (более чем за 10 лет его практического использования). Данная работа связана с оценкой возможностей этого метода в области изменения физико-механических свойств металлических поверхностей (твердости, прочности, электрических характеристик и т.п.), а также создания износ-, жаро- и коррозионно-стойких поверхностных слоев. Рассматривается достаточно эффективный и технологически простой метод получения жаростойких покрытий на сталях, имеющих невысокую окислительную стойкость. На примере ЭИЛ сталей 9ХС и 40 при обработке их электродами-анодами из хрома, алюминия, феррохрома, феррокремния, кремния наблюдается значительное увеличение жаростойкости этих сталей (см. рис. 16). Жаростойкость оценивалась по привесу образцов в зависимости от времени испытаний в среде воздуха при температурах 600 и 500°C соответственно для сталей 9ХС и 40.

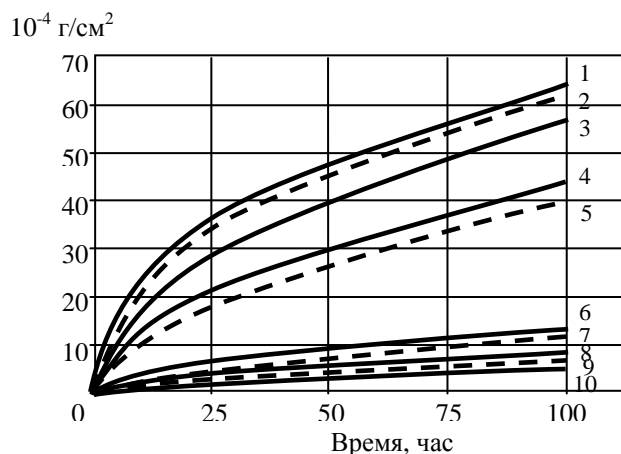


Рис. 16. Жаростойкость стали 9ХС с поверхностью, легированной различными материалами: 1 – графит; 2 – неупрочненные (контрольные); 3 – обработка в каолине; 4 – вольфрам; 5 – сталь ЭИ-435; 6 – кремний; 7 – феррокремний; 8 – феррохром; 9 – алюминий; 10 – хром.

Несмотря на положительные результаты, полученные в этом эксперименте, было отмечено, что только формирование сплошных и беспори-

стых покрытий может обеспечить стабильную и долговременную защиту от высокотемпературной газовой коррозии (в рассматриваемой работе осуществить эти требования представляется проблематичным, так как при обработке использовались вибрирующие электроды-инструменты и ручной вариант ЭИЛ).

Что касается характеристик непосредственно титана и его сплавов, то эти материалы при обычных условиях в воздухе обладают высокой стойкостью к окислению, но при нагреве титана выше  $500^{\circ}\text{C}$ , а сплавов более чем на  $700^{\circ}\text{C}$  они начинают интенсивно окисляться, поглощая кислород, азот и водород, и образуют хрупкую окалину, слабо сцепленную с основой [25, 26]. Поэтому для защиты титановых деталей, эксплуатируемых при указанных выше температурах, необходимо применять жаростойкие покрытия.

Большой цикл исследований по выбору электродных материалов и технологий ЭИЛ для повышения жаростойкости титановых сплавов был проведен в работе [5] с учетом результатов и рекомендаций НИР, выполненной в [3]. Так как возможности ЭИЛ позволяют наносить покрытия из различных тугоплавких металлов и соединений, то для формирования жаростойких покрытий в качестве анодов были выбраны как чистые металлы (Al, Cr, Ni, Co, Nb, Hf), часть из которых устойчива к окислению вследствие образования оксидных пленок с высокими защитными свойствами (Al, Cr), а другие сами по себе тугоплавкие (Co, Nb, Hf), так и тугоплавкие соединения –  $\text{TiB}_2$ ,  $(\text{TiCr})\text{B}_2$ . Также формировались комбинированные покрытия из  $\text{Cr}+\text{Al}$ ,  $\text{Ni}+\text{Al}$  и  $(\text{TiCr})\text{B}_2 + \text{Al}$ . Подложкой служили образцы из титановых сплавов ВТ6, ВТЗ-1 и технического титана ВТ1. Обработка проводилась при  $W \sim 4\text{--}6,4$  Дж,  $\tau = 150$  мкс (установки «ЭФИ» и «ЭЛИТРОН»). При этом использовались вибрирующие и вращающиеся электроды-инструменты. В последнем случае формирование защитного слоя осуществлялось с помощью алюминиевой проволоки диаметром 2–3 мм, закрепленной по периметру вращающегося диска (рис. 17).

Выбор вращающегося электрода-инструмента при ЭИЛ титана алюминием обеспечивает формирование сплошных и относительно толстых покрытий (более 0,1 мм-см – материал данной статьи «Некоторые особенности ЭИЛ титана алюминием и никелем»), что весьма важно при высокотемпературной газовой коррозии [3]. Кроме того, в процессе нагрева образцов с нанесенным покрытием до  $700\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  расплавленный алюминий ликвидирует дефекты сформированного слоя (поры, несплошности и т.п.), обра-

зую монолитный защитный слой, за счет синтеза окислов алюминия и интерметаллидов  $\text{TiAl}$ .

После подготовки покрытые и непокрытые образцы помещались в корундовые тигли, взвешивались, после чего нагревались на воздухе в муфельных и силитовых печах при температуре  $700\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  в течение 50 часов, как это делалось в работе [27]. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой с точностью  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Прирост веса образцов определялся методом прерывного взвешивания на весах чувствительностью  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Через каждые 5 часов по результатам взвешивания строились кинетические кривые окисления и кривые средней скорости окисления за 50 часов. Каждая точка на кинетической кривой получалась по пяти идентично подготовленным образцам. При ЭИЛ алюминием часть образцов сразу исследовалась на окисляемость, а другая часть – только после предварительного термодиффузионного отжига в вакууме ( $p \sim 10^{-4}$  мм рт.ст.) при  $T = 850^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов.

Известно [27], что после плазменного нанесения покрытий из алюминия на титан проводился термодиффузионный отжиг с целью получения новых фаз и повышения адгезионных свойств покрытий. Поэтому аналогичная проблема была рассмотрена и в данном эксперименте при ЭИЛ титана алюминием. Фазовый состав в зоне покрытие-подложка определялся рентгеноструктурным анализом при последовательном послойном удалении покрытия через  $\sim 8\text{--}10$  мкм; распределение элементов в этой зоне изучали по концентрационным кривым, снятым с поперечного сечения образца с покрытием на установке MS-46.

На рис. 18 приведены кинетические кривые окисления сплава ВТ6 без покрытия и с покрытиями из ряда материалов при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ . Естественно, наибольшую скорость окисления имеют исходные (незащищенные) образцы сплава ВТ6 (кривая 1), а покрытия из тугоплавкого соединения  $(\text{TiCr})\text{B}_2$  несколько снижают эту скорость (кривая 2). Существенное защитное влияние на окисляемость сплава ВТ6 оказывает покрытие из алюминия (кривые 3, 4). Образцы, не подвергавшиеся термодиффузионному отжигу в первые 5 часов нагрева, имеют относительно высокую скорость окисления – до  $4,7$  мг/см<sup>2</sup> (кривая 3), а в последующий такой же промежуток времени скорость окисления уменьшается до  $0,016$  мг/см<sup>2</sup> и затем остается почти неизменной в течение всего испытания.

Из зависимостей средних значений скорости окисления образцов сплава ВТ6 от температуры в диапазоне  $800\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  (рис. 19) без покрытия и с покрытиями из  $(\text{TiCr})\text{B}_2$ ,  $\text{Cr}+\text{Al}$ ,  $\text{Ni}+\text{Al}$  и  $\text{Al}$

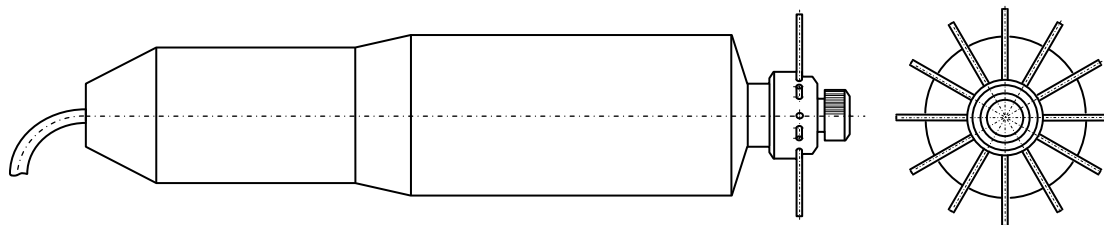


Рис. 17. Вращающийся электрод-инструмент с алюминиевыми анодами.

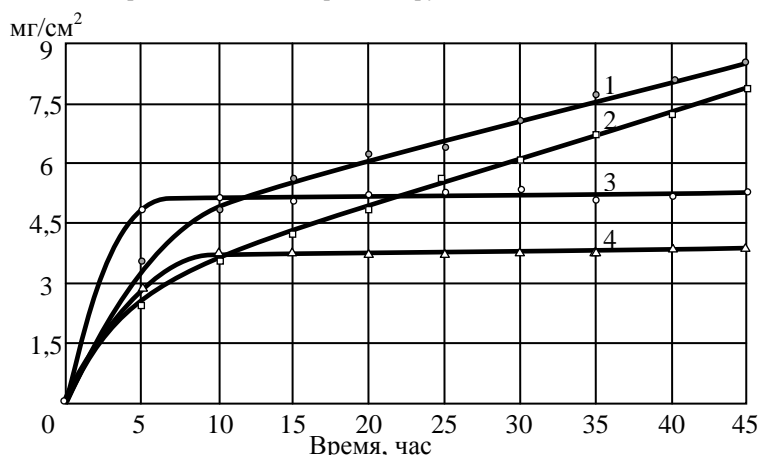


Рис. 18. Кинетические кривые окисления сплава ВТ6 при температуре 1000°C: 1 – без покрытия; 2 – с покрытием (Ti, Cr)B<sub>2</sub>; 3 – с покрытием из алюминия; 4 – с покрытием из алюминия с последующим отжигом при 850°C.

видно, что наибольшая скорость окисления наблюдается у образцов ВТ6 без покрытия и с покрытием из (TiCr)B<sub>2</sub> (кривые 1, 2). Комбинированные покрытия Cr+Al, Ni+Al и покрытия из Al (кривые 3–5) более надежно и почти в одинаковой степени снижают скорость окисления сплава ВТ6, вплоть до 1000°C. Однако в области  $T \sim 1000^\circ\text{C}$  защитные свойства комбинированных покрытий ниже, чем алюминиевого, что связано с технологией их формирования: предварительное нанесение хрома и никеля проводилось с помощью вибрирующего электрода-инструмента, при котором весьма сложно обеспечить качественные характеристики покрытий (100% сплошность, беспористость, равномерность и т.д. [3]). Кроме того, нанесенные Cr и Ni препятствуют активному взаимодействию Al с Ti и образованию новых жаростойких фаз.

Эффект защиты поверхности титана алюминием в диапазоне температур 700–1000°C можно связать с тем, что в процессе ЭИЛ на поверхности титана возникают окислы алюминия и интерметаллиды Ti-Al, которые подавляют влияние фазового превращения на скорость окисления. Образование на поверхности окисной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , решетка которого представляет плотную упаковку ионов кислорода (в ее пустотах расположены ионы алюминия), очевидно, создает надежный барьер на пути проникновения кислорода в сплав [28].

На основе металлографического анализа можно оценить состояние поверхности образцов из сплава ВТ6 непосредственно после ЭИЛ алюминием (рис. 20а) и прошедших последующий отжиг на воздухе (рис. 20б) и в вакууме

(рис. 20в). В последнем случае в области покрытие-подложка наблюдается формирование плотной практически бездефектной многослойной зоны (рис. 20в), которая, по-видимому, играет основную роль в продолжительной жаростойкости титанового сплава при температурах 800–1000°C (в состав этой зоны входят окислы алюминия и титана –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , TiO<sub>2</sub>, интерметаллид титана TiAl<sub>3</sub>). За счет такой зоны на кинетических кривых окисления сплава ВТ6 при 1000°C (рис. 18) на образцах, подвергнутых предварительному термодиффузионному отжигу, несколько снижается скорость окисления, особенно на начальном участке классической кривой (рис. 18, кривая 4).

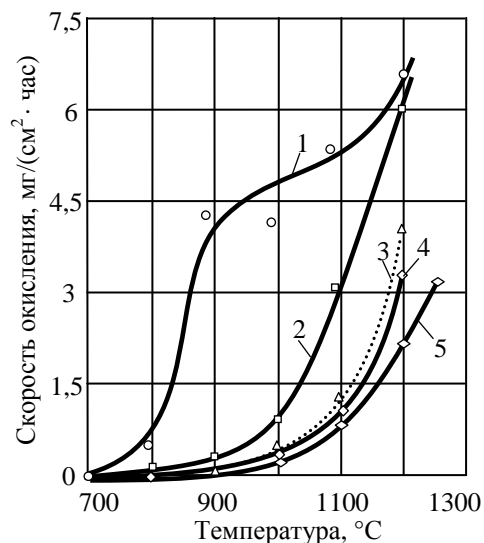
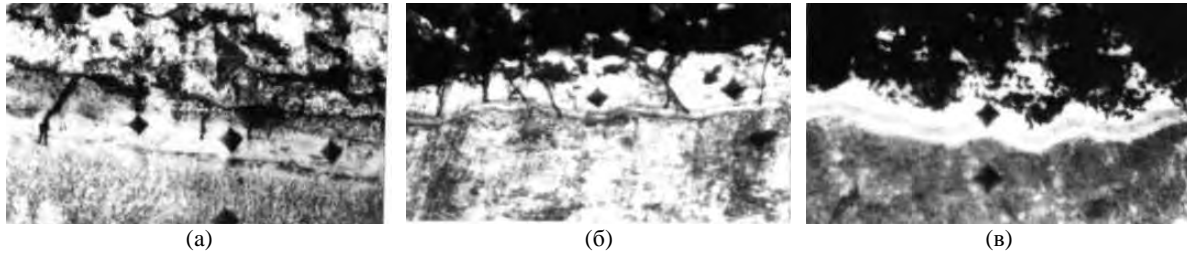
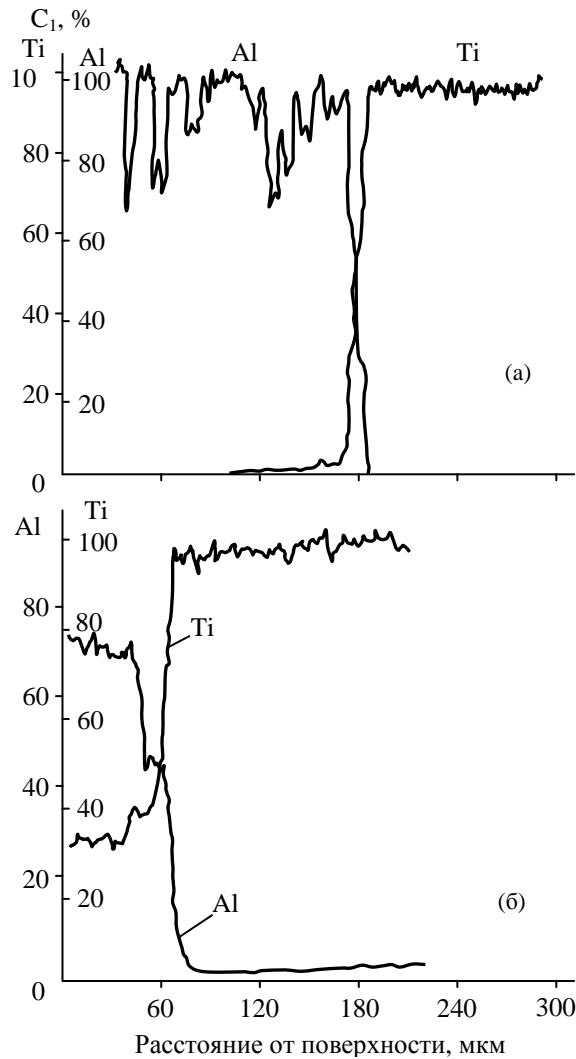


Рис. 19. Зависимость средних скоростей окисления сплава ВТ6 от температуры: 1 – без покрытия; 2 – с покрытием (Ti, Cr)B<sub>2</sub>; 3 – с покрытием Cr+Al; 4 – с покрытием Ni+Al; 5 – с покрытием из Al.



**Рис. 20.** Состояние покрытия из алюминия на сплаве ВТ6 до и после отжига ( $t = 850^\circ\text{C}$ , 2 часа): (а) – исходного образца (после электроискрового легирования); (б) – после отжига на воздухе; (в) – после отжига в вакууме  $P \sim 10^{-4}$  мм рт.ст.



**Рис. 21.** Концентрация Al и Ti в покрытии, полученном при электроискровом легировании титана алюминием: (а) – до отжига; (б) – после отжига ( $t = 850^\circ\text{C}$ , 2 часа).

На этот процесс оказывает влияние и расширение зоны взаимодействия покрытия с подложкой (рис. 21). Длительное действие температуры приводит к расширению диффузионной зоны и зоны образования интерметаллидов [5, 29]. Концентрационные кривые Al и Ti, полученные на рентгеноспектральном микроанализаторе с образцов сплава ВТ6, показывают, что зона интерметаллидов за 2 часа нагрева при  $850^\circ\text{C}$  увеличивается в 3–4 раза (рис. 21). В этой зоне Al и Ti находятся в такой пропорции, которой по диаграмме состояния соответствует алюминид титана.

Электроискровое легирование ванадием, хромом, кобальтом, ниобием, молибденом, воль-

фрамом, гафнием не позволяет существенно повысить жаростойкость титана. Разрушение покрытий наблюдается уже при  $T \sim 800^\circ\text{C}$ , что в первую очередь связано, как и в случае нанесения  $(\text{TiCr})\text{B}_2$ , с отсутствием сплошности покрытий и наличием дефектности сформированного ЭИЛ слоя (наличие пор, микротрещин, включения окислов и т.п.).

Численная оценка изменения веса образцов показала, что покрытия из соединения  $(\text{TiCr})\text{B}_2$  снижают скорость окисления сплава ВТ6 в 6 раз при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и в 13 – при  $T = 900^\circ\text{C}$  по отношению к образцу без покрытия, а комбинированные покрытия Cr+Al, Ni+Al соответственно в 17 и 20 раз. Покрытие из Al, полученное при ис-

пользовании вращающегося электрода-инструмента, предохраняет от окисления образцы сплава ВТ6 до 1000°C (изменения их веса в 25–30 раз меньше, чем непокрытых).

Следует заметить, что средняя скорость окисления в целом за весь цикл (50 часов) испытания существенно не отличается для образцов, неотожженных и отожженных в вакууме. Таким образом, для поверхностных слоев из Al, сформированных методом ЭИЛ на титане, можно исключить термодиффузионный отжиг с целью создания жаростойких фаз (окислов алюминия, интерметаллидов) с высокой адгезионной связью с подложкой, так как эти фазы возникают на первоначальном этапе ЭИЛ титана алюминием, а затем их количество и состав могут увеличиваться по мере роста рабочей температуры испытаний.

В работах [22, 23] коротко представлены материалы по повышению жаростойкости титановых сплавов ВТ20, ВТ3-1, ОТ4-1, подвергнутых ЭИЛ различными материалами (см. табл. 7). В диапазоне температур 600–700°C электроискровое легирование позволило повысить жаростойкость этих сплавов в 1,2–3 раза, причем наилучшие результаты показали покрытия из Al. По мнению авторов, защита от высокотемпературной газовой коррозии в основном определяется свойствами наносимых тугоплавких соединений и сплавов Т15К6, ВК6М, W-Cr-Co, W-Fe-Ti, как это было продемонстрировано в работе Н.И. Лазаренко [3]. Остается открытым вопрос о жаростойкости таких покрытий в диапазоне 800–1000°C.

Во всех рассматриваемых работах [3, 5, 22, 23] достаточно эффективную защиту титана и его сплавов от высокотемпературной газовой коррозии можно осуществить формированием электроискровых покрытий из алюминия (окислы Al и интерметаллиды Ti-Al, возникающие в процессе импульсных разрядов и взаимодействия материалов электродов с межэлектродной средой и между собой, являются основными элементами жаростойкого слоя).

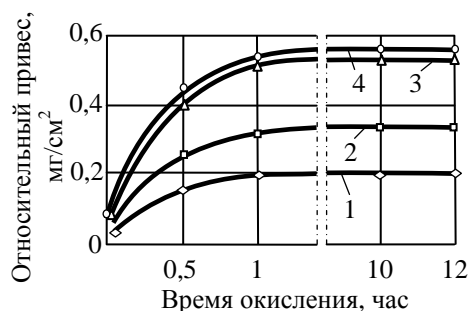


Рис. 22. Кинетические кривые окисления сплава ВТ9 с покрытием NiAl (1), Ni (2), Al (3), без покрытия (4) при температуре 700°C [30].

При исследовании жаростойкости сплава ВТ9 [13, 30], подвергнутого электроискровому легированию Al, Ni и интерметаллидом NiAl, наиболее высокую жаростойкость показали покрытия из интерметаллида NiAl (рис. 22).

Анализ структуры и фазового состава образцов после ЭИЛ титанового сплава ВТ9 соединением NiAl выявил в поверхностном слое наличие NiAl, а также практически всех фаз, которые возникают (синтезируются) и при ЭИЛ этого сплава чистым Al. За счет высокотемпературной диссоциации соединения NiAl в покрытии обнаружены окислы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, интерметаллиды TiAl<sub>3</sub>, TiAl, нитрид титана TiN и ряд интерметаллидов Ti-Ni (см. [13] и табл. 2, 3). Очевидно, столь высокий спектр окислов и интерметаллидов в комплексе и обеспечивает более высокую жаростойкость покрытий из сплава NiAl, наблюдаемую в работах [13, 30].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше работы по повышению жаростойкости титана и его сплавов выявили достаточно простой и эффективный вариант ЭИЛ, который при уже разработанном оборудовании и установленном диапазоне энергетических параметров технологического процесса обработки позволяет формировать покрытия, повышающие жаростойкость указанных выше материалов в 3–20 и более раз [5, 7, 13]. Столь значительное увеличение стойкости к окислению (мы подразумеваем процесс ЭИЛ в воздухе) обусловлено прежде всего выбором электродных материалов (электродной пары анод–катод), при взаимодействии которых между собой и с элементами межэлектродной среды в процессе ЭИЛ в формируемом слое синтезируются высокотемпературные фазы и структуры.

В этом плане оптимальные результаты были получены при использовании Al, интерметаллида NiAl, комбинированных слоев Cr+Al, Ni+Al, а также тугоплавких соединений (Т15К6, ВК6М, сплавов W-Cr-Co и других) [5, 7, 13, 22, 23, 30]. В ряду ранжирования по повышению жаростойкости на первом месте стоит Al. В то же время этот материал технологически удобен для изготовления простых и сложных профилированных анодов (проволочных, стержневых, дисковых и т.п.).

Естественно, возникает вопрос о возможности использования электродной пары Ti-Al для формирования высокотемпературных защитных слоев на других материалах. В этом случае, очевидно, эффект защиты дополнительно будет зависеть как от взаимодействия в зоне разряда электродных материалов Ti-Al между собой и с элементами межэлектродной среды, так и от их осо-



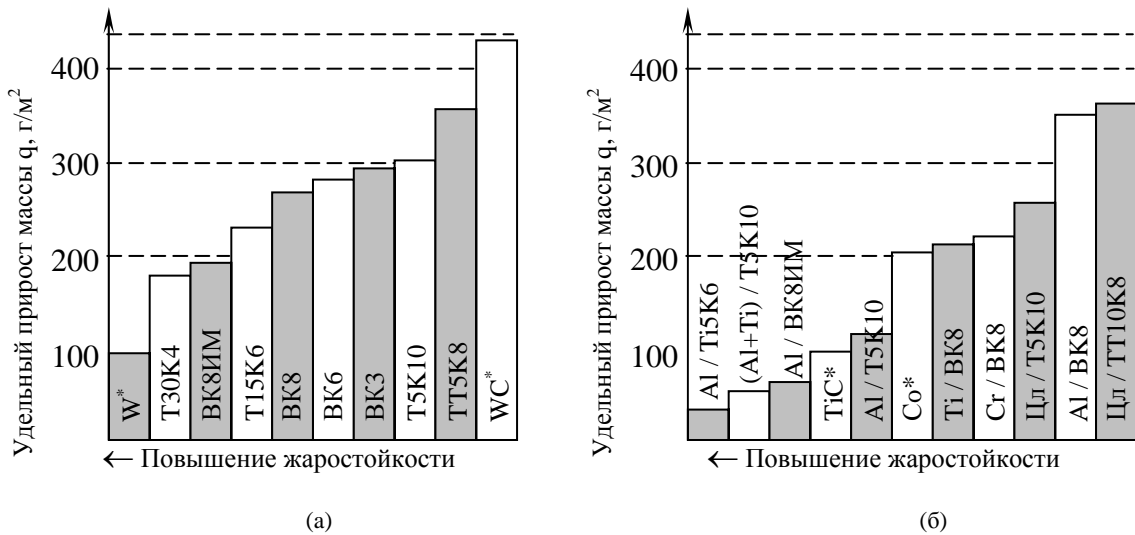


Рис. 23. Удельный прирост масс ВТС (и их компонентов) при нагреве со скоростью  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $1000^{\circ}\text{C}$  без покрытия (а) и с покрытием (б). Ц<sub>л</sub> – композиционная керамика  $\text{AlN-TiCrBr}_2$ . \*Компоненты ВТС.

бенностей при взаимодействии с материалом подложки.

Весьма показательна в этом направлении НИР [31], выполненная в Институте материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН. Она посвящена повышению работоспособности инструмента (РИ) из вольфрамсодержащих твердых сплавов электроискровым легированием металлами и боридами. РИ из ВТС (основного материала для РИ в металлообработке и горнодобывающей промышленности) возникла из-за роста стоимости вольфрамового и кобальтового сырья, появления новых труднообрабатываемых материалов, увеличения производительности обработки при ужесточении условий резания. Одно из основных направлений в решении этой проблемы – поверхностное упрочнение РИ. С учетом двух последних технологических факторов – повышения производительности и ужесточения условий резания, приводящих к существенному повышению температуры в зоне обработки, – возникла необходимость использовать жаростойкие покрытия. В работе [31] была выявлена возможность формирования таких покрытий на образцах и ВТС при ЭИЛ анодами из Al и Ti.

Обработка образцов из ВТС проводилась на установках «Корона-0101» и «ИМЭИ-0102А». Исследования на жаростойкость покрытий выполнялись на дериватографе Q-1500 по методу определения увеличения массы образцов при окислении на воздухе в соответствии с ГОСТ 6130-71.

При нагреве ВТС и отдельных их компонентов (Co, W, WC, TiC) до  $1000^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  отмечена величина удельного прироста их массы  $q = \Delta m/S$ , где  $\Delta m$  – изменение массы образца,  $S$  – площадь образца,  $\text{m}^2$  (рис. 23а). Наибольшее значение  $q$  установлено для WC, наименьшее – для TiC. Для ИЕС с ЭИЛ-покрытием (рис. 23б) наименьшее значение  $q$

характерно для Ti/BK8 группы ВК и Al/Ti5K6 для группы ТК.

Анализ данных рис. 23 показал, что максимальная стойкость к окислению соответствует системам Ti(Al), которые имеют высокие значения коэффициента массопереноса при ЭИЛ и позволяют формировать практически сплошные покрытия в среднем при ЭИЛ отдельно Al и Ti в  $\sim 15$  раз. ЭИЛ двумя последовательными слоями Al+Ti твердого сплава T15K10 получено повышение жаростойкости более чем в 40 раз (рис. 24).

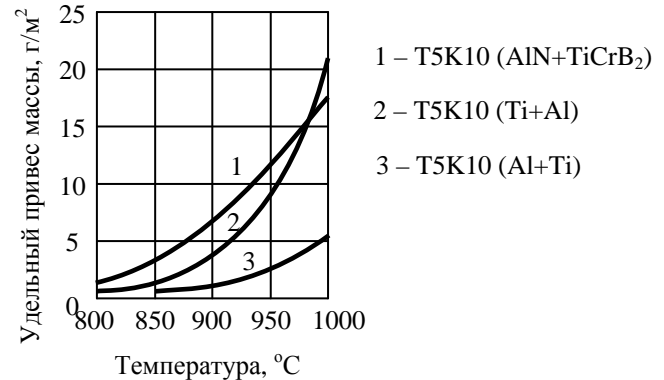


Рис. 24. Сравнительные графики окисления твердого сплава по параметру  $q$  ( $\text{г}/\text{см}^2$ ) при нагреве до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

В результате проведенного комплекса исследований удалось повысить стойкость ВТС на 20–40% и одновременно обеспечить стабильные и качественные показатели процесса обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р. Способ нанесения металлических покрытий. А.С. 89933 СССР/Б.И. 1951,(12). С. 2.
2. Лазаренко Н.И. Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 70–94.
3. Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверх-

- ностей электрическими импульсами. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР. 1960. (2). С. 36–66.
4. Лазаренко Н.И. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. М.: Машиностроение, 1976. 47 с.
  5. Михайлов В.В. *Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, Институт проблем материаловедения АН УССР. 1977. 19 с.
  6. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наукова думка, 1976. 220 с.
  7. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
  8. Верхотуров А.Д. *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании*. Владивосток: Дальнаука, 1995. 322 с.
  9. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. *Конфигурационная модель вещества*. Киев: Наукова думка, 1972. 271 с.
  10. Михайлов В.В., Пасинковский Е.А., Бачу К.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов. *Электронная обработка материалов*. 2006, (3), 106–111.
  11. Михайлов В.В., Носков В.В., Кулаков В.П., Перетятку П.В. *Способ электроэрозионного нанесения покрытий*. А.С. 1362577 СССР Кл. В23 Н9/00 № 4069067, заявлено 20.05.1996.
  12. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Фурсов С.П., Михайлов В.В., Маркус М.М. Некоторые особенности электроискрового легирования титана алюминием и никелем. *Электронная обработка материалов*. 1974, (1), 29–32.
  13. Верхотуров А.Д., Рогозинская А.А., Тимофеева И.И. *Формирование упрочненного слоя при электроискровом легировании сталей и титановых сплавов*. Киев: Общество «Знание», УССР, 1979. 27 с.
  14. Чатынян Л.А., Лазаренко Н.И. Повышение износостойкости поверхностей трения, работающих при высоких температурах, электроискровым легированием. *Электронная обработка материалов*. 1966, (2). 33–38.
  15. Сычев В.В., Ткаченко Ю.Г., Ковальченко М.С. Установка для исследования высокотемпературных процессов трения и износа в вакууме и газовых средах. *Физико-химическая механика материалов*. 1971, (5), 77–78.
  16. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. Особенности электроискрового легирования титана графитом / *Материалы Международной научно-технической конференции «Теория и практика механической и электрофизической обработки металлов»*, Комсомольск-на-Амуре, 28–30 октября 2009, часть 2. С. 11–19.
  17. Герман А.Н., Чатынян Л.А., Самойлов А.И., Покровская Н.Г., Еган О.М. Исследование поверхностных слоев стали 30ХГСНА после электроискрового легирования бронзой Бр. Мц.–ф и молибденом. *Физико-химическая механика материалов*. 1973, (6), 13–16.
  18. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Беляков А.В. Формирование антифрикционных бронзовых покрытий на титановых сплавах методом электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1996, (2–3), 17–20.
  19. Крагельский И.В., Добыгин М.Н., Кимбалов В.С. *Основы расчетов на трение и износ*. М.: Наука, 1977. С. 293.
  20. Натаров Н.Н. Формирование задиростойких многослойных покрытий стальных деталей способом электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1995, (5–6), 16–19.
  21. Натаров Н.Н. *Трибологические свойства электроискровых полиметаллических покрытий*. Автореф. дис.канд.техн.наук. Кишинев, Технический университет Молдовы, 1998, 15 с.
  22. Мулин Ю.И., Верхотуров А.Д., Власенко В.Д. Электроискровое легирование поверхностей титановых сплавов. *Перспективные материалы*. 2006, (1), 79–85.
  23. Мулин Ю.И. Повышение износо- и жаростойкости поверхностей титановых сплавов. *Вестник машиностроения*. 2006, (8), 63–68.
  24. Погожев Ю.С. *Дисперсионно-упрочненные наночастицами электродные материалы и покрытия на основе карбида титана*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва ГОУ ВПО, Московский государственный институт сталей и сплавов (Технологический университет), 2006. С. 25.
  25. Савицкий Е.М., Буханов Г.С. *Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов*. М.: Наука, 1971.
  26. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. *Титан в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
  27. Федорчук Н.М., Игнатов Д.В., Петрова Л.А. Окисляемость  $\beta$ -сплава титана ИВТ-1 и защита его от газовой коррозии. *Новый конструкционный материал-титан*. М.: Наука, 1972.
  28. Игнатов Д.В., Корнилова З.И., Лазарева Э.М., Попова В.М. Окисляемость сплавов титана с алюминием. *Известия АН СССР. Металлы*. 1972, (2), 214.
  29. Лазаренко Б.Р., Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Анфимов И.С. Распределение элементов в поверхностных слоях при электроискровом легировании. *Электронная обработка материалов*. 1977, (3), 28–33.
  30. Верхотуров А.Д., Муха И.М. *Технология электроискрового легирования металлических поверхностей*. Киев: Техника, 1982. 181 с.
  31. Коневцов Л.А. *Повышение работоспособности режущего инструмента из вольфрамсодержащих твердых сплавов электроискровым легирова-*

*нием металлами и боридами. Автореферат канд. дис. Комсомольск-на-Амуре: КнАГТУ. 2009.*

*Поступила 19.10.12*

### **Summary**

A detailed analysis of studies concerning the electrospark alloying of the surface of titanium and its alloys to improve their physicochemical properties and perfor-

mance characteristics has been carried out. It has been shown that the electrospark alloying method makes it possible to enhance some important characteristics of titanium, such as wear resistance, heat resistance, and corrosion stability.

*Keywords: electrospark alloying, energy of discharge, erosion, mass transfer, formation of coating, wear, hardness, heat resistance, phase transformations.*

# Investigations of abrasive wear of steel surfaces strengthened by vibro-arc carbonization/layering

V. Jankauskas, R. Skirkus

*Aleksandras Stulginskis University, Studentu 15, LT-53361 Akademija, Kaunas distr., Lithuania  
e-mail: [vytenis.jankauskas@asu.lt](mailto:vytenis.jankauskas@asu.lt)*

Friction and wear losses can be reduced by arc welding, tempering and other methods. One of these technologies is vibro-arc surface processing. By using this technology surface can be carbonized through the formation of extra layers with supplementary materials. The present work is an investigation of an opportunity to increase abrasive wear resistance of steel surfaces by carbonizing them by vibro-arc (80 and 120 A current) layering with a graphite electrode and by dip-transfer surfacing welded through layers that create paste-like coatings that consist of materials increasing resistance to wear. The investigations have been performed according to the standards of ASTM G65-94 – Dry Sand Rubber Wheel Abrasion Test, and ASTM G132 – Standard Test Method for Pin Abrasion Testing. Studies have shown that through surface carbonization layers are produced with a higher wear resistance than surfaces formed with the wear resistant powder PG-10N-01. When using carbonization, the wear resistance of steel surfaces increases by forming austenite synthetic ( $\text{Fe}_{0.94}\text{C}_{0.06}$ ), cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), iron oxide ( $\text{Fe}_{3.71}\text{O}_4$ ) structures. Even with the wear resistance increased up to 39–41%, the carbonization creates just thin layers of 0.1–0.15 mm. Surface welding with current pulses by using additional materials generates high temperature gradients. This deteriorates coating quality resulting in uneven thickness, formed cracks, voids. The formation of austenite synthetic ( $\text{Fe}_{0.94}\text{C}_{0.06}$ ), cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), chromium nickel ( $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ ), chromium iron carbide ( $\text{Cr}_{21.34}\text{Fe}_{1.66}\text{C}_6$ ), carbon iron ( $\text{C}_{0.09}\text{Fe}_{1.91}$ ) structures in a layer increases hardness (average 6145–6310MPa). Although the strengthened layer is much harder than steel Hardox 400, under abrasive wear conditions it has only 20–23% less wear resistance than Hardox 400. Due to surface defects, significant increases in hardness have almost no influence on the wear resistance. Surface quality is increased by welding at a lower current. Because just a thin layer is formed, the carbonization process is not an efficient technology to increase the abrasive wear resistance.

*Keywords: vibroarc surface processing, carbonization and surface processing by welding, abrasive wear.*

УДК 621.791.92 + 620.186

## INTRODUCTION

Electro-erosion machining, electro-spark deposition and other engineering technologies were created and developed in the XX century (see a review on the ex-USSR elaborations in [1]). However, without those developments the general technological progress would be unthinkable.

Electro-spark deposition has a wide range of technological potentialities in producing different coatings. In construction and agricultural machinery areas intensive abrasive wear dominates; for strengthening those machine elements technological methods are required that produce efficient and rather thick coatings [7, 9].

The essence of carbonization of steel with a graphite electrode by arc welding is hardening of the steel surface that is a result of periodical firing and extinguishing an electric arc (further — a pulsating arc). During electrode disintegration carbon diffuses into the steel surface. Because of rapid cooling the surface becomes tampered and in that way its important exploitation properties such as hardness, wear resistance and others get better [6].

The patent RU 2252266 describes steel surface carbonization that increases the microhardness

of the surface layer to a depth of 1.2 mm by an electric arc with the reverse polarity when the arc is compressed by an inert gas stream to the value of the power density of  $10^3 \text{ W/cm}^2$  [2]. Continuous burning of arc allows for getting deep strengthening but increases thermal impact, reduces the strength and deforms the product.

An additional wear resistant covering by vibro-arc processing is carried out in the paste-like layer composed of different materials (forming matrix of wear resistant components) and non-metals (flux) of powder mixtures. For example, metallic powder PG-10N-01 (basic metal – Ni; 0.8% C; 3.1% B; 4.2% Si; 17% Cr; 4.5% Fe) is used for gas-plasma deposition and arc welding [10].

The aim of the present paper is to present results on the use of vibro-arc processing when developing abrasive wear resistant layers on mild steel surfaces, and of the studies on their evaluation.

## RESEARCH METHODOLOGY

Samples were made of the abrasive wear resistant steel Hardox 400. Samples were carbonized or welded using an inverter Foxweld Master 162 (open circuit voltage – 62 V, nominal welding voltage –

26.4 V, 80 and 120 A current and power density of 38 and 62 W/mm<sup>2</sup>, respectively) with an electrode holder vibrator by using reverse polarity. Electrodes of 8 mm in diameter produced by the “GLOBAL WELDING COMPANY” were used in this study. Two technologies for vibro-arc processing of sample surfaces of steel Hardox 400 were used: surface carbonization with a graphite electrode by arc; and surface processing with a graphite electrode by arc, performed through the layer created as a paste-like coating that consists of a metal (nickel based welding powder PG-10N-01 and aluminum powder), ceramics (aluminum oxide, wolfram carbide and others), flux (made from molten glass, natrium borax [Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O] and others).

The abrasive wear resistance evaluation of both carbonized and welded surfaces was performed by two methods: 1. According to the standards of ASTM G65–94 – Dry Sand Rubber Wheel Abrasion Test [3], with a rubber wheel by using 0.25–0.4 mm fraction quartz sand (SiO<sub>2</sub>); and 2. According to ASTM G132–96 (2007) – Standard Test Method for Pin Abrasion Testing [4], when a study of wear into fixed abrasive was done following the Standard (applying a „pin-on-cylinder“ scheme, under 28 N load).

The research method that follows ASTM G132–96 (2007) studies the wear into fixed abrasive parameters such as the feed of 0.55 mm/rev with a cylinder revolving 60 min<sup>-1</sup> at the wear path of 100 m. The cylinder is coated with KX167, the abrasive paper roll grain (P100 grain abrasive paper from “Olympus Abrasives Co.”), the average size of abrasive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles being 160 μm. The hardness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 11.7 GPa.

The wear was evaluated by the method of masses with the scales KERN EG 420-3NM (accuracy 0.001 g).

Chemical composition of the samples was determined by a spectrometer BELEC-compact-lab-N. Hardness is measured with a microhardometer ΠMT–3, roughness – with a Surface Roughness Tester Series MahrSurf XR 20. Worn surfaces were analyzed with SEM JEOL JSM-5600, chemical composition was confirmed with the X-ray energy dispersion spectrometer Bruker XFlash 5040 QUAD Detector, crystallinity of layers – with X-ray diffractometer Bruker D8 with Cu K-alpha radiation.

The samples for testing microhardness by SEM were prepared according to standard methods. Before testing of the arc welded samples for abrasive wear resistance, slag and metal spray were mechanically removed.

## RESEARCH RESULTS

The initial sample roughness was  $R_a$  3.3 μm. The sample surface, processed by a graphite electrode with high frequency, showed the same roughness e–

$R_a$  3.4 μm (sample 2) or a little higher –  $R_a$  6.2 μm (sample 1) while working with a lower frequency.

Composite layers thickness received with vibro-arc welding can vary up to 2 times (0.6–1.2 mm), because of arc created variable pressure, what rips adjacent paste layers (Table 1) 5885–6405 MPa.

Spectral analysis data show that carbon content in the carbonized steel surface increases from 0.14% to 6.9% (sample 1) and up to 2.8% (sample 2, Table 1). Additionally, the carbonized layer was alloyed with boron, niobium and tungsten. In this case, the strengthened surface layer had the structure of white cast iron with the thickness of 0.1–0.15 mm and an average hardness of 2460 MPa (for Hardox 400) rising to 5410–6440 MPa. The hardness in the PG-10N-01 matrix welded layer varied from 6140 to 6310 MPa (samples 3 and 4, Table 1). High hardness dispersion showed an unequal distribution of carbide structures and surface defects.

Standard X-ray diffraction studies of a sample from Hardox 400 show only iron peaks (Fig. 1, Standard). Surface carbonization with a graphite electrode results in the formation of cementite (Fe<sub>3</sub>C), austenite (Fe<sub>0.94</sub>C<sub>0.06</sub>), and iron oxide (Fe<sub>3.71</sub>O<sub>4</sub>) structures (diffractograms in Figs. 1.1 and 2). Thus formed structures increase the abrasive wear resistance [5]. Because of a thin layer (just 0.1–0.15 mm), the shortening of time in the experiment up to 2 minutes was effective in determining the real carbonization impact for Hardox 400 steel resistance to abrasive wear – the wear reduced up to 41% (Table 2).

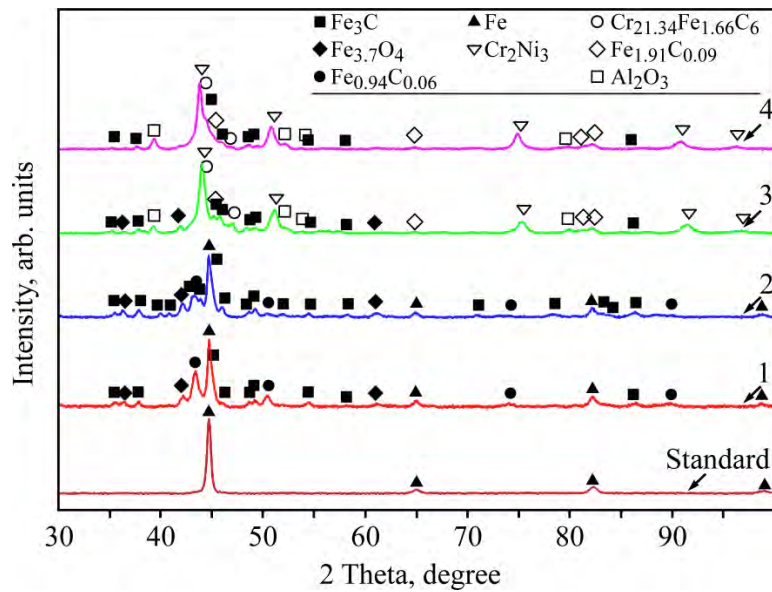
Welding with 120 A current (sample 4) allows to work more productively, but increases the iron content of the sample surface from 22.7 up to 54.6% (Table 1). In the base metal and the coating intermingling, the surface can deteriorate its wear resistance, while adhesion increases. This is demonstrated by the coating of sample 4 whose wear is 5–18% higher, in accordance with ASTM G65-94 (Table 2).

Welding with a higher current increases carbon content and decreases contents of nickel, aluminum, and silicon in layers. The amount of oxygen does not change. A higher current creates material losses (sprinkle, burning).

The carbonized layer is thin and, in the long run, the impact of abrasive is inefficient. A test by ASTM G65 shows higher wear for the vibro-arc welded layer than for the carbonized layer (Table 2). This is related to the layer heterogeneity, removal of metal particles spatter at the beginning of test, of slag residues, high strain of layer, as well as deep mobile abrasive particle penetration. Harder wear of the arc welded layer compared with that of Hardox 400 steel – cause higher contact load, resulting from the high-alloyed surface heterogeneity.

**Table 1.** Chemical composition, hardness and depth of strengthening of layers

Sample	Sample	Chemical composition, %	Average hardness, MPa	Depth of strengthening, mm
Standard	Hardox 400	0.14 C; 0.35 Si; 1.0 Mn; 0.21 Cr, 0.03 W, 0.002 B	2310–2610	–
1	Hardox 400, carbonized with low frequency	6.89 C; 0.59 Si; 0.71 Mn; 0.2 Cr, 0.2 W; 0.05 Ti; 0.013 B; Nb 0.017.	4510–6310	0.09–0.10
2	Hardox 400, carbonized with high frequency	2.78 C; 0.33 Si; 0.8 Mn; 0.11 Cr, 0.006 B; 0.013 Nb; 0.05 W.	5590–7290	0.14–0.15
3	Layer welded through paste-like coating, at 80 A	45.0 Ni; 22.7 Fe; 17.0 Cr; 7.1 Si; 3.6 O; 3.7 C; 0.8 Al.	5885–6405	0.6–1.2 (has defects – craters, cavities)
4	Layer welded through paste-like coating, at 120 A	54.6 Fe; 22.5 Ni; 8.3 Cr; 4.5 Si; 3.6 O; 6.2 C; 0.4 Al.	5310–7310	0.5–0.7 (has defects – cracks, cavities)



**Fig. 1.** Hardox 400 Steel, carbonized Hardox 400 and welded layers diffractograms: Standard –Hardox 400 steel; 1 – Hardox 400 carbonized with 80 A current; 2 – Hardox 400 carbonized with 120 A current; 3 – welded with 80 A current; 4 – welded with 120 A current, markings: ▲ – iron(Fe); ◆ – iron oxide ( $\text{Fe}_{3.71}\text{O}_4$ ); ● – austenite synthetic ( $\text{Fe}_{0.94}\text{C}_{0.06}$ ); ■ – cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ); ▽ – chromium nickel ( $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ ); ○ – chromium iron carbide ( $\text{Cr}_{21.34}\text{Fe}_{1.66}\text{C}_6$ ); ◇ – carbon iron ( $\text{C}_{0.09}\text{Fe}_{1.91}$ ); □ – aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Table 2.** Abrasive wear results of carbonized and welded samples

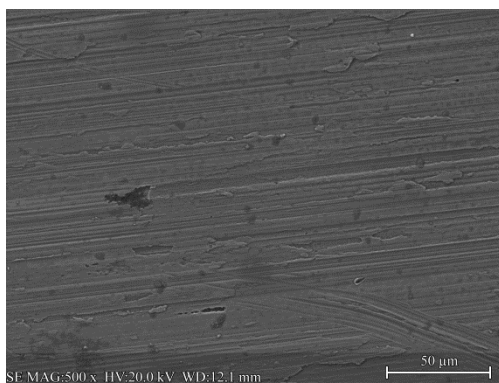
Sample	Sample processing, material	Wear, g (wear change, % – reduced, + increased), parameters when testing		
		ASTM G65-94		
		$F_{\text{load}} = 100 \text{ N}, t = 10 \text{ min}$	$F_{\text{load}} = 45 \text{ N}, t = 5 \text{ min}$	$F_{\text{load}} = 45 \text{ N}, t = 2 \text{ min}$
0	Hardox 400	0.157	0.041	0.022
1	Hardox 400 carbonized with low frequency	0.155 (-1.3%)	0.032 (-22%)	0.013 (-41%)
2	Hardox 400 carbonized with high frequency	0.134 (-14.6%)	0.025 (-39%)	0.015 (-32%)
3	Layer welded through paste-like coating, at 80 A	0.178 (+13.4%)	0.053 (+29.3%)	0.021 (-4.5%)
4	Layer welded through paste-like coating, at 120 A	0.205 (+30.6%)	0.055 (+34.1%)	0.025 (+13.6%)
		ASTM G132-96 (2007)		
		$F_{\text{load}} = 28 \text{ N}, t = 6 \text{ min}$	$F_{\text{load}} = 28 \text{ N}, t = 3 \text{ min}$	
1	Hardox 400	0.497	0.293	
3	Layer welded through paste-like coating, at 80 A	0.436 (-12.3%)	0.238 (-18.8%)	
4	Layer welded through paste-like coating, at 120 A	0.381 (-23.3%)	0.293 (-20.1%)	

In analyzing the wear by a fixed abrasive, it was found out that the welded layer is more wear-resistant (12.3 and 23.3%) than Hardox 400 steel. The reason for this is significantly increased layer hardness due the  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  components formation (Fig. 1).

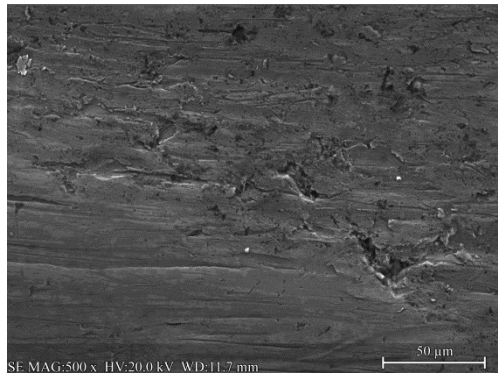
Shortening the duration of the test, performed by ASTM G132-96, shows no influence on the results for layers welded with 80 and 120 A currents.

Abrasive wear test results performed according to ASTM G65-94 and ASTM G132-96 by using different test parameters are given in Table 2.

The wear of Hardox 400 steel is smooth, the carbonized layer is sleek, and in the junction with the basic metal a phase is formed where wear is intensive (Fig. 2).



(a)

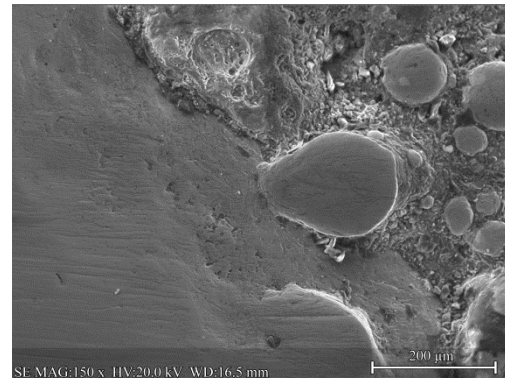


(b)

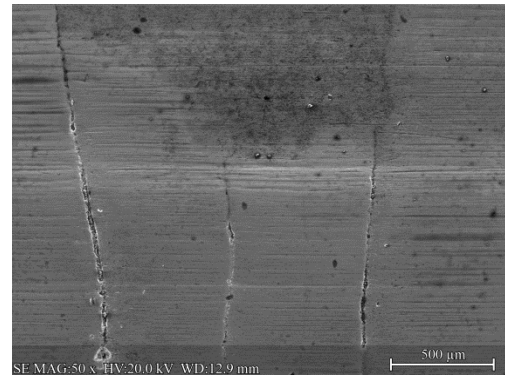
**Fig. 2.** SEM images after ASTM G65 (500×): (a) Hardox 400 steel; (b) strengthened Hardox 400 steel, sample 2.

Optical evaluation of cross-section of micro polished arc welded layers shows good adhesion between the coating and the substrate, mixing, minimal thermal effects, even the carbide phase distribution (Fig. 4).

The arc welded layer has many defects (Fig. 3) (metal droplets, cracks), which during ASTM G65 test with free abrasive particles can go deeper thus the wear is higher. Meanwhile during ASTM G132-96 tests, only arc welded layer “caps” contact with the abrasive paper and the wear is lower (12.3–23.3%), compared with Hardox 400 steel (Table 2).



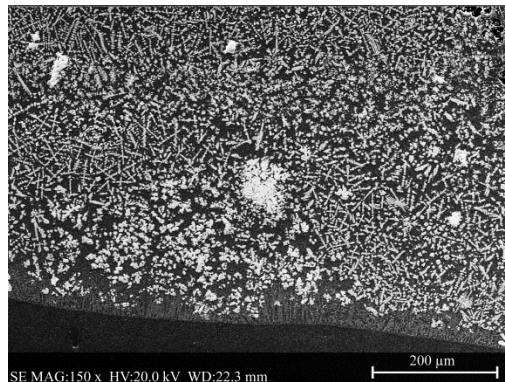
(a)



(b)

**Fig. 3.** SEM images of welded layers: (a) heterogeneous surface with a metallic spatter (sample 3, 150×); (b) cracks of arc welded layer (sample 4, 50×).

In both cases, that is, carbonization and arc welding, the surface hardness increased significantly (Table 1), but wear reduced for just a few tens of percents. It can be explained by small difference in test sample materials and abrasive hardness ratio ( $H_M/H_A$ ) [8].



**Fig. 4.** SEM images of welded layers (sample 3, 150×).

## CONCLUSIONS

The research into impulsive steel surface processing shows that:

1. Steel surface strengthening with a graphite electrode is advisable for increasing durability to friction pairs, where 0.1–0.15 mm wear is permissible (the wear can be reduced up to 41%); the wear is reduced because of the formation of cementite, aus-



tenite compositions, which increases hardness from 2460 to 5410, even 6440 MPa.

2. Vibro-arc welding with the composite Fe-C-Ni-Cr-Si-Al and the layers thickness of 0.6–1.2 mm is advisable for wear resistance to a fixed abrasive because the wear reduces up to 23.3%; therefore it is more objective to test layers with defects with a fixed abrasive.

3. Increasing the welding current from 80 to 120 A reduces the layer uniformity, increases the basic metal fusibility (in the layer iron content increases and that of nickel decreases), but the resistance to wear does not change.

4. It is essential to increase welding quality and to get fewer layer defects such as variable layer thickness, cracks, cavities.

## REFERENCES

1. Amitan G.L., Baisupov I.A., Baron Yu.M., et al. *Spravochnik po electrohimicheskim i electrophysicheskim metodam obrabotki* (Handbook on Electrochemical and Electrophysical Methods of Machining), Ed. By Volosatov V.A., Leningrad, Mashinostroenie, 1988. 719 p.
2. Statsura V.V., Miheev A.E., Ivasev S.S., et al. RF-Patent.2252266, *Sposob uprochenia stal'nyh izdelii*. (Technique of Strengthening Surfaces of Steel Goods), 2005 (retrieved from: <http://www.free-patent.ru/patents/2252266>).
3. ASTM G65-94, *Standard Test for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/rubber Wheel Apparatus Annual Book of ASTM Standards*. Vol. 03.02, ASTM, 1996.
4. ASTM G132-96 (2007). *Standard Test Method for Pin Abrasion Testing*. ASTM International. West Conshohocken. PA, DOI: 10.1520/G0132-96R07, 2007.
5. Torrance A.A. Modelling Abrasive Wear. *Wear*. 2005, **258**, 281–293.
6. Kolpakov A.V. Povyshenie iznosostoikosti rabochnih organov pochvoobrabatyvayushchih orudii nauglerozhivaniem poverhnostnogo sloya (Strengthening of Wear Resistance of Working Elements of Tillage Machines Through Carbonization of the Surface Layer). *Extended Abstract of Cand Tech. Sci. Dissertation*, Nizhny Novgorod, 2008. 15 p.
7. Hraběl P., Chotěborský R., Medlín R. Influence of Overlay Layers on the Abrasive Wear. *Research in Agricultural Engineering*. 2006, **52**(3), 115–122.
8. Stachoviak G.W., Batchelor A.W. *Engineering Tribology*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2005. 831 p.
9. Jankauskas V., Kreivaitis R., Milcius D., Baltusnikas A. Analysis of Abrasive Wear Performance of Arc Welded Hard Layers. *Wear*. 2008, **265**, 1926–1932 p.
10. Galaev V.K., Bragin L.P., Cafonov B.P. *Vosstanovlenie i uprochenie detalei oborudovania v ucloviyah remontno-mehanicheskogo proizvodstva himicheskogo predpriyatiya* (Reconditioning and Strengthening of Machine Components in the Maintenance Shop of a Chemical Plant), Novomoskovsk, 2000, 41 p.

## Реферат

Для уменьшения величины трения и износа трущихся деталей применяются новые материалы, смазки, наплавки; используются также металлизация, гальваническое покрытие, термическая обработка. В данной работе рассматриваются возможности увеличения стойкости деталей к абразивному изнашиванию путем упрочнения/нанесения покрытий вибродуговой наплавкой графитовым электродом. Вибродуговым науглероживанием графитовым электродом и наплавкой покрытий через порошковые (пастообразные) слои было произведено упрочнение поверхностей образцов. Обработка поверхностей проведена токами величиной 80 и 120 ампер. Исследования сопротивления абразивному изнашиванию выполнены согласно требованиям стандартов ASTM G65-94 и ASTM G132-96 (2007). Полученные результаты свидетельствуют о том, что науглероженные графитовым электродом слои являются более стойкими к абразивному изнашиванию, чем исходная сталь Hardox 400 и чем слои, наплавленные через пастообразное покрытие на основе порошка ПГ-10Н-01. Науглероживание малоуглеродистой стали Hardox 400 графитовым электродом увеличивает количество углерода до 2,8–6,9% и формирует аустенитную ( $Fe_{0,94}C_{0,06}$ ) и цементитную ( $Fe_3C$ ) поверхностные структуры, а также оксидирует поверхность ( $Fe_{3,71}O_4$ ). Это снижает абразивный износ до 39–41%, но науглероживанием формируются слои толщиной 0,1–0,15 мм. Наплавка импульсной дугой поверхностей образцов через слои дополнительных материалов создает импульсное воздействие на наплавляемый материал, разрушает слой, вследствие чего формируются слои неравномерной толщины с трещинами, порами, кратерами. Композиционное покрытие на основе порошка ПГ-10Н-01 формирует аустенитную ( $Fe_{0,94}C_{0,06}$ ), цементитную ( $Fe_3C$ ), хром-никелевую ( $Cr_2Ni_3$ ) структуры, карбиды хрома-железа ( $Cr_{21,34}Fe_{1,66}C_6$ ), карбиды железа ( $C_{0,09}Fe_{1,91}$ ), которые обеспечивают твердость покрытия в интервале 6145–6310 МПа. Хотя твердость покрытий существенно выше твердости стали Hardox 400, в условиях абразивного изнашивания покрытие имеет износ только на 20–23% меньше износа Hardox 400. Причиной такой незначительной разницы является большая дефектность покрытий. Качество покрытия снижает и наплавка большими импульсными токами. Наиболее целесообразным применением упрочненных науглероживанием слоев являются сопряжения, допустимый износ которых не более толщины упрочненных слоев, а вероятность попадания абразивных частиц в сопряжения мала.

*Ключевые слова:* вибродуговая обработка поверхностей, науглероживание и наплавка поверхностей, абразивный износ.

# Investigation of tribological properties in piezoelectric contact

J. Padgurskas<sup>a</sup>, R. Bansevicius<sup>b</sup>, A. Zunda<sup>a</sup>, R. Rukuiza<sup>a</sup>, A. Andriusis<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Mechanical Engineering, Aleksandras Stulginskis University  
Studentu 15, Kauno raj., LT-53361, Lithuania, e-mail: [juozas.padgurskas@asu.lt](mailto:juozas.padgurskas@asu.lt)

<sup>b</sup>Mechatronics Centre for Research, Studies and Information, Kaunas University of Technology  
Kęstučio g. 27, Kaunas, LT-44312, Lithuania, e-mail: [ramutis.bansevicus@ktu.lt](mailto:ramutis.bansevicus@ktu.lt)

The aim of the paper is to describe the ways to increase the reliability of the piezoelectric motors, related to tribological processes of the contact zones *piezoelectric transducer – rotor* or *slider*, in which both static forces and ultrasonic two dimensional vibrations are taking place. The problems of frictional wear are dealt with introducing and realizing the concept of adaptive tribological pair with optimal rheological parameters of components, enabling to effect self-diagnostics of the pair by exploiting direct piezoelectric effect of already existing piezoelectric transducers. This will allow for the forecast of durability and its significant increase when using new advanced materials (including nanoparticles). Some results of experiments are given, including correlation of diagnostic signals with the parameters of wear.

*Keywords: ultrasonic motor, travelling wave, tribological properties, reliability of contact zone, piezoelectric transducer.*

УДК 531.43/49; 539.62; 532.516

## INTRODUCTION

According to market research reports piezoelectric motors offer a high potential for miniaturization, produce no magnetic fields and through their specific advantages compared to conventional electromagnetic motors, fill a gap in certain actuator applications [1]. They are characterized by extremely high resolution and short response time. Unlike other actuators, commercialization of piezoelectric-operated actuators and motors is likely to proceed in those markets where the specific advantages of high torque, high precision and lack of magnetic interference are particularly useful. Ultrasonic motors have several unique properties such as: high output torque, large breaking torque due to the friction force without energy consumption, low leakage of magnetic flux [1–4].

Tribological aspects of piezoelectric motors are becoming more and more important in their research. The investigations [5] show that stresses are generated by the elliptical motion of the material points of the stator or rotor surface and depend on frictional processes in the contact area. The contact mechanics of piezoelectric ultrasonic motors determines such operational characteristics as rotational speed and torque or transmitted mechanical power and efficiency. Wear properties and lifetime of piezoelectric ultrasonic motors are also determined by contact mechanics. The results of experimental and analytical modelling of a rotating-mode motor present the modelling based on an equivalent electric circuit. This is established by using geometrical and electromechanical parameters for the different parts of the motor. Advances in tribology of ultrasonic motors are introduced and reviewed synthetically from

several main aspects [6–9]. Important problems of the functioning and wear of ultrasonic motors in vacuum and their modelling are investigated too [3]. The investigations on the wear mode control of ultrasonic motor drive tip evaluated the oscillation limit of operation voltage which bellow the surface roughness is not over 1  $\mu\text{m}$  and wear intensity is about  $2.5 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Such voltage in the present research was in the range of 2–5 V [10]. The piezoelectric contact parameters at a higher voltage are still insufficiently investigated.

The efficiency and tribological reliability of piezoelectric motors depend on the material of friction surfaces. Different polymer materials (PTFE, PPS, PBT, PEEK, PPS), carbon-fibre reinforced plastics and others are used for piezoelectric contacts. Piezomotors can operate for 6000–8000 hours at the 0.5 mm thickness of such coats. The rotation of the permanent cycle actuator changes for less than 10% after 2000 hours operation at 250 rpm rotation and 0.5 kg/cm loading [11]. Tribological investigations confirmed the efficiency of polymeric materials used for piezoelectric contacts [12].

The aim of the present research was to find a way to increase the tribological reliability of ultrasonic motors at the contact zones of *piezoelectric transducer – rotor* or *slider*, in which both static forces and ultrasonic two-dimensional vibrations are taking place.

## CONCEPT OF ADAPTIVE SMART BEARING WITH SELF-DIAGNOSTICS AND SELF-REPAIR FUNCTIONS

*An Adaptive Smart Bearing (ASB)* involves the development and detailed investigation of self-diagnostic smart bearing with adaptive self-repair

functions, aimed at application in increased accuracy and precision rotor systems working in extreme conditions. The following functions will be realized in a smart bearing: (a) direct mission – support the rotor, ensuring the constant and alternating loads and speeds in a given range; (b) effecting self-diagnostics of smart bearings, supplying to control device the information on temperature, rheological parameters and thickness of the lubricant film, friction and wear parameters and unbalance of the rotor; (c) self-repair when a diagnostic signal informs on insubstantial lubrication or critical friction in the contact area.

Additional functions include small changes in rotor damping and values of resonant frequencies, realized by exploiting the direct piezo-effect of main active element - piezoelectric transducer, and introducing small changes of the position of the rotation centre by using inverse piezo-effect of a piezoelectric transducer. There is an additional function excited by rotor vibrations, which allows escaping the use of an external power supply for diagnostic system by periodically charging the capacitor with the help of energy harvested from the piezoelectric transducer.

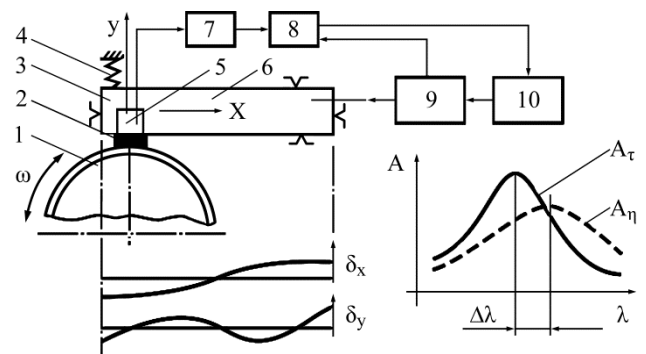
An ASB will contain a piezoelectric transducer with specific topology of sectioned electrodes, capable to generate both standing and travelling waves of various forms and modes. Direct piezo-effect of the transducer will be exploited generating the diagnostic signals; self-restoring function will be realized by the generation of radial travelling waves and controlling additional lubricant film parameters.

#### GENERATING TRAVELLING AND STANDING WAVES IN PIEZOELECTRIC TRANSDUCERS

The concept of self-diagnostic ASB with the self-repair function is illustrated in Fig. 1. A piezoelectric transducer with special topology of electrodes, exploiting both direct and inverse piezo-effects, contains a special segment of electrode 5, generating (due to the direct piezo-effect) a diagnostic signal:  $U_{diag} = U_1 \cos(\lambda t + \delta) + \xi(t)$ , where  $U_1$  and  $\delta$  – amplitude and phase of signals, generated due to the direct piezo-effect;  $\xi(t)$  – component of a diagnostic signal with a spectrum related to wear and tribological parameters of the contact zone.

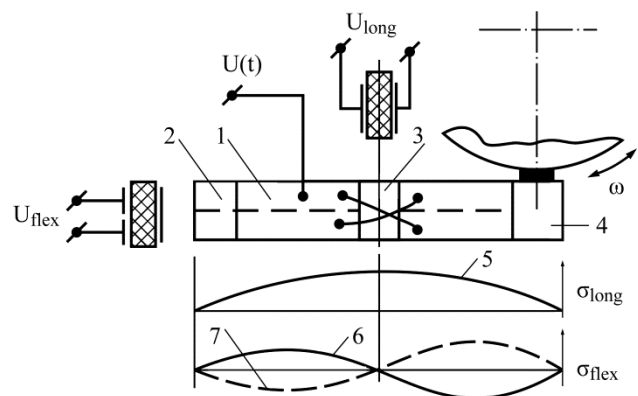
In case of increased wear and the resulting change of speed, the diagnostic signal (amplified and filtered from the main frequency  $\lambda$ ) controls the amplitude of the main signal with frequency  $\lambda$  keeping the angular velocity of rotation constant. In case of a sticking contact, the diagnostic signal affects both amplitude and frequency of signals. The application of non-harmonic signals (saw-tooth form) could also be effective. In this case the function of self-repair is affected. Thus both initial and current diagnostics of the contact zone by establish-

ing the correlation between tribological parameters and characteristics of diagnostic signals can be realized.



**Fig. 1.** Operation diagram of ultrasonic motor with standing waves: (a) scheme and oscillations' amplitudes distribution of ultrasonic motor: 1 – rotor with the layer of specific tribological properties; 2 – contacting element; 3 – piezoelectric plate with polar vector, perpendicular to the surface of the plate; 4 – spring; 5 – sectioned electrode for taking out the diagnostic signal; 6 – main electrode; 7 – amplifier; 8 – filter of main frequency of signal generator; 9 – signal generator; 10 – control device, regulating frequency and amplitude of signal generator;  $\delta_x$  and  $\delta_y$  – the distribution of amplitudes of longitudinal and bending oscillations in the direction of  $x$  and  $y$  axes; (b) – amplitude-frequency characteristics of longitudinal ( $A_\tau$ ) and flexural ( $A_\eta$ ) oscillations:  $\lambda$  – frequency,  $\Delta\lambda$  – the gap between resonant frequencies of both types of oscillations, related to the form of trajectories in the contact area,  $\omega$  – rotation velocity.

The range of possible cases of application of self-repair function could be extended by exploiting an to generate independent signals related only to longitudinal or flexural oscillations of the transducer (Fig. 2). In this case the optimal form of trajectory in a form of ellipsis could be generated.



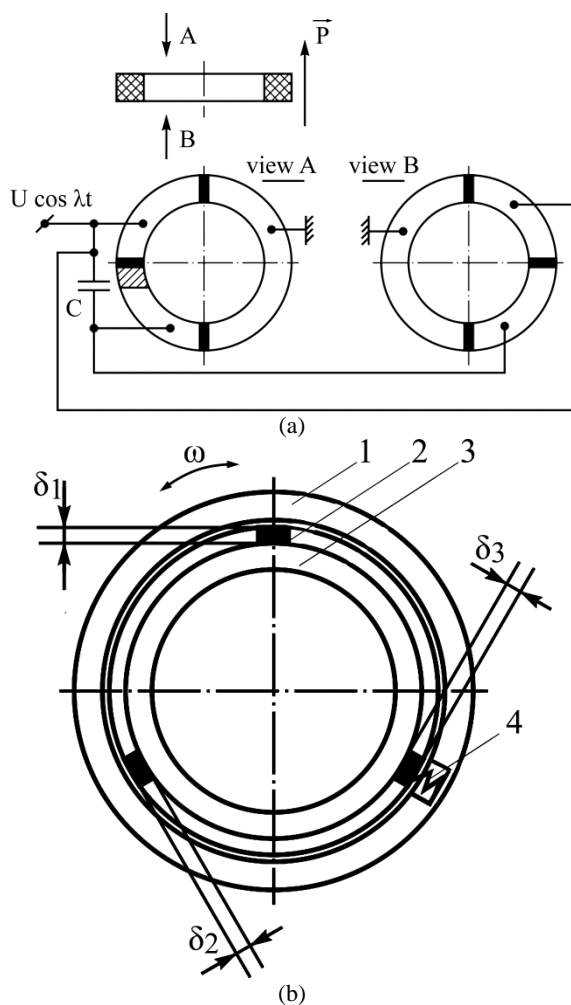
**Fig. 2.** Selection the place and form of sectioned electrode by the independently measuring the amplitudes of longitudinal and flexural oscillations: 1 – main electrode ( $U(t)$  is applied); 2 – electrode, measuring the parameters of flexural oscillations ( $U_{flex}$ ); 3 – electrode, measuring the parameters of longitudinal oscillations ( $U_{long}$ ); 4 – electrode, measuring signals, related to wear of contact zone and geometry of rotor; 5 – distribution of electrical charges in case of longitudinal oscillations (in case of no electrode on the surface of transducer); 6 and 7 – distribution of electrical charges in case of flexural oscillations (in case of no electrode on the surface of transducer), when the reverse of motion is realized.

There are several ways to generate oscillations of the travelling wave type in regular structures. The

simplest case is shown in Fig. 3, where the electrodes of a piezoceramic ring with polar vectors, coinciding with the axis of the ring, are sectioned in four parts (Fig. 3a). The capacitance  $C$  affects the phase shift of the signal  $U \cos \lambda t$  by  $90^\circ$ . As a result, four phases of the harmonic signal are applied: with  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  and  $270^\circ$  phase shifts, generating bending oscillations of the travelling wave type in the ring, which is contacting the rotor in three points (Fig. 3b). Contacting points are made from different materials, thus enabling the evaluation of the wear of materials with different rheological characteristics and hardness. The wear is evaluated by controlling the thickness of contacts  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  and  $\delta_3$ . To extend the range of practical applications of the device shown in Fig. 3b, two methods to realize different contact zones can be used:

(a) fixing two of the contacts (the third one is ensuring contact through the spring 4) to rotor 1, realizing wear between contact 2 and the piezoelectric ring 3;

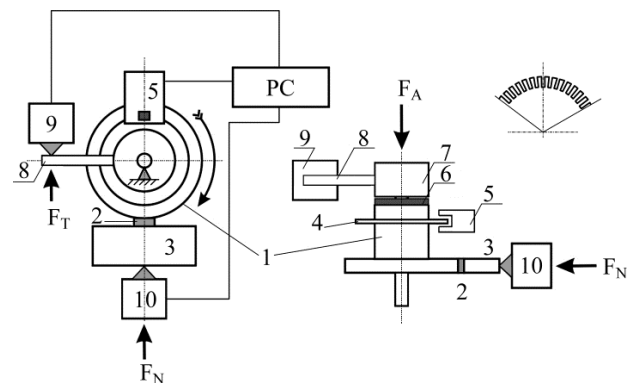
(b) fixing two of the contacts to the piezoelectric ring 3, realizing wear between contact 2 and rotor 1.



**Fig. 3.** Generation of a travelling wave in a piezoelectric ring (a) and scheme of three contacts distribution (b): 1 – rotor with an external layer with specific tribological properties; 2 – contact; 3 – piezoelectric ring; 4 – spring.

## RESEARCH EQUIPMENT AND METHODOLOGY

Tribological investigations were performed with a specially designed test rig. Two different schemes were used for the experiments with this stand. The first scheme (Fig. 4) with the plate of the piezoceramic element 3 was used when rotor 1 was driven by the piezoceramic element 3 through the friction element 2. The radial force was applied to regulate the load in the contact zone of piezoelement-rotor surface. The rotation speed was measured with a special device – perforated disc with 180 rips and an optical sensor of a laser. Another device was applied to measure the torque. The axial load on the rotor was applied vertically through the load hub 7. Different weights can be used for that. When the hub begins to rotate with the rotor, the lever (mounted in the hub) presses the tangential force sensor 9 and a special program converts the signal into torque parameters. All the data was collected on a PC.



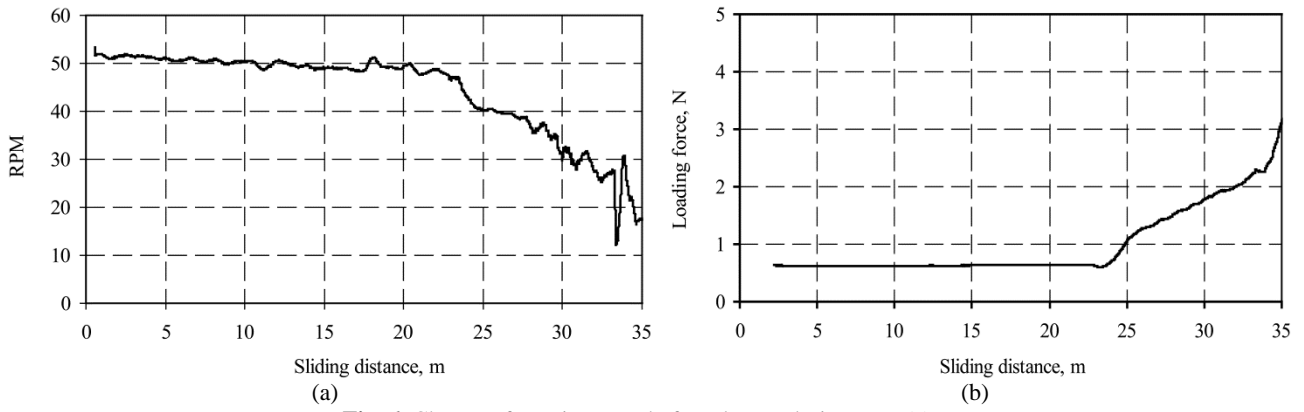
**Fig. 4.** Schematic diagram of tribological tests of piezoelectric ultrasonic motor (where: (a) top view; (b) side view; (c) perforated disc fragment): 1 – rotor; 2 and 6 – frictional material; 3 – piezoceramic element; 4 – perforated disc; 5 – laser sensor; 7 – load hub; 8 – tangential force lever; 9 – tangential force sensor; 10 – radial force sensor;  $F_A$  – axial force of motor loading;  $F_N$  – radial force of piezoelectric contact loading;  $F_T$  – tangential motor rotation force; PC – personal computer.

The experiments were performed with the plate of a friction element which was glued to a piezoceramic element. Two kinds of rotors were used: of steel and of bronze. The circle length of each rotor active surface was 0.144 m. The frequency of the supplied current was 116 kHz and voltage – 25 V.

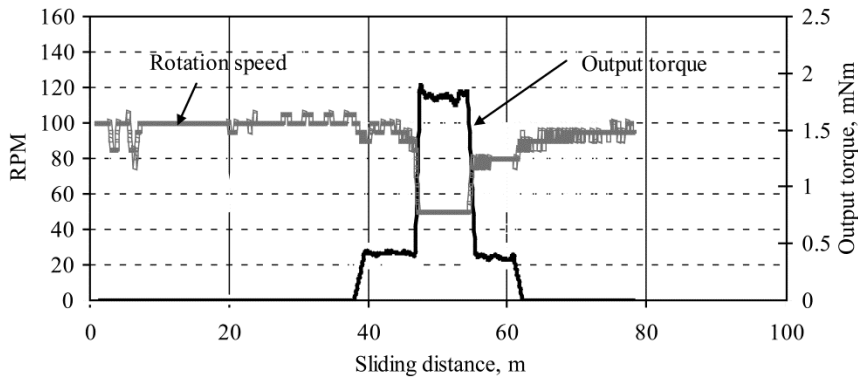


**Fig. 5.** Picture of piezoelectric motor ring used in experiments.

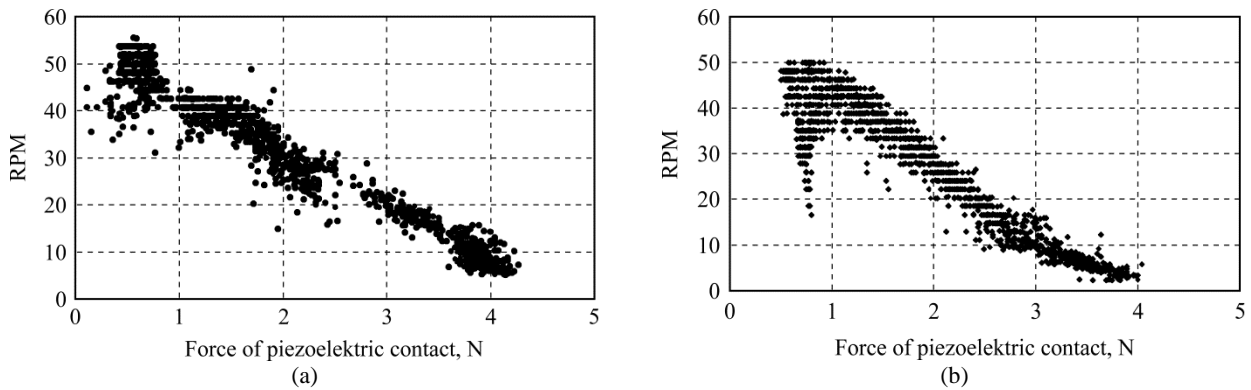
Another test design was also used by applying a piezoceramic ring (Fig. 5) of  $60 \times 10 \times 7$  mm ( $D \times d \times h$ )



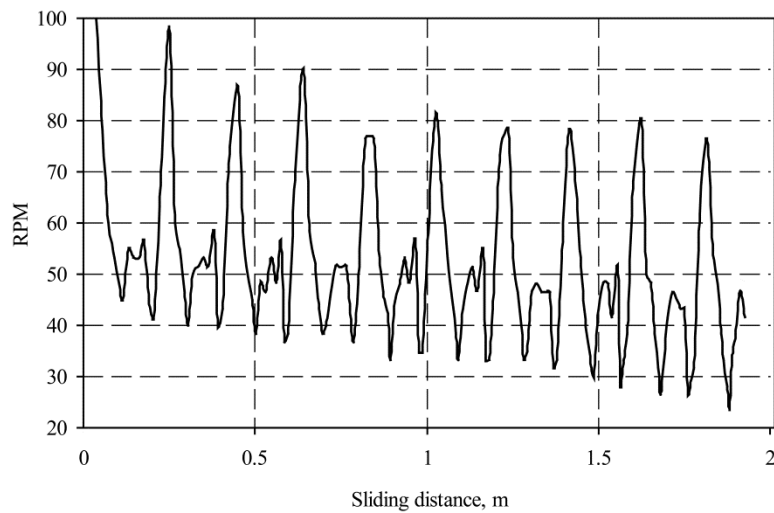
**Fig. 6.** Change of rotation speed of steel rotor during tests (a) and the correlation with loading force applied to piezoelectric contact (b).



**Fig. 7.** Influence of output torque on rotation speed of piezoelectric actuator.



**Fig. 8.** Dependence of rotation speed on output radial force of piezoelectric actuator for rotors of steel (a) and bronze (b).



**Fig. 9.** Variation of rotation speed of rotor during the operation of piezoelectric contact.

with the axial polarity, made of PZT 401 (Morgan Electro Ceramics Ltd., UK Manufacturing site: Bursledon Road, Thornhill, Southampton, SO19 7TG). The operation parameters were: harmonic voltage – 100 V, frequency 49 kHz, impedance 5 k $\Omega$ , capacitor, realizing phase shift by 90<sup>0</sup>, was 2400 pF.

The measurements of the rotor surface roughness were performed with the roughness meter MahrSurf GD25. The measurements of Ra, Rq and Rz values were made parallel to the operation direction before the tests and after each consequent running of the piezoelectric contact.

## RESULTS AND DISCUSSION

The experiments according to the first scheme (Fig. 4) estimated the dependence of the rotor rotation speed and the output torque on the operation time of the piezoelectric surface, the hardness of the rotor, the normal loading force  $F_N$  and the change of roughness of the friction surface.

Fig. 6a presents the variation of the rotation speed of the steel rotor during tests.

Because of a regular impact of the friction force on the rotor surface, the consequent wear and adjustment of the surfaces the roughness of the surfaces reduces. The efficiency of the piezoelectric contact operation is based on the friction which is lower at the contacting of smoother surfaces. Therefore the rotation speed is constantly reducing. The loading force on the piezoelectric contact was constant up to 23 m of the sliding distance (Fig. 6b). A higher loading force increases the capacity of the piezoelectric contact, while a higher output torque and reduced roughness raise the reduction of the rotation speed because of the severe wear.

Fig. 7 illustrates the impact of the increased output torque on the rotation speed of the piezoelectric actuator. If the output torque of the piezoelectric actuator increases, then the rotation speed decreases accordingly. When the actuator is unloaded the rotation speed recovers but at a lower level because of the above mentioned reasons.

There is clear dependence of the rotation speed on the output radial force of the piezoelectric actuator. Such relation is presented for both steel (Fig. 8a) and bronze (Fig. 8b) rotors. In both cases the increase of the radial force leads to the decrease of the rotation speed.

There is no remarkable difference between the data on steel and bronze rotors. The results show that in both cases the most stable speed is when the loading force is 0.5–1.5 N. A slightly higher speed is used by the steel rotor. A lower rotation speed of the bronze rotor could be caused by a lower friction coefficient of its surface. Although the surface hardness of both rotors was the same, we can suppose

that hardness is that factor which influences tribological efficiency of piezo actuators.

The uneven rotation of a rotor should be taken into account when evaluating the efficiency of the piezoelectric contact. Experiments with a piezoceramic ring (Fig. 5) displayed a saltatory rotation with the tendency to decrease (Fig. 9). The reasons of this uneven rotation could be several: disbalance of a rotor, the change of the surface roughness and the non-elliptic vibration at the travelling wave signal (covering the standing and travelling waves).

One cycle of a rotation signal (Fig. 10) during the tests presents the saltatory rotation which can be responded to non-equal position of electrodes on both counter sides of piezoelement ring. It can be very important in constructive solutions of a piezoelectric transducer.

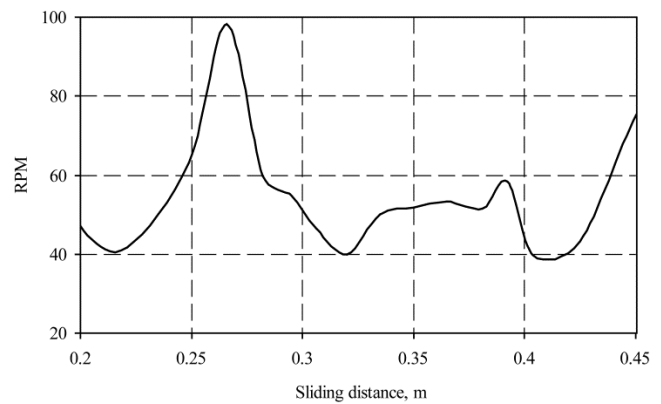


Fig. 10. One cycle of rotation signal of piezoelectric element in experiment.

One of the most important reasons of the tendency to reducing rotation speed is the decrease of the surface roughness because of the wear and adjustment of friction surfaces. The measurements of the steel rotor roughness at the beginning of tests and after three consequent 1 hour runs of the piezoelectric contact according to the first Scheme (Fig. 4) are presented in Fig. 11.

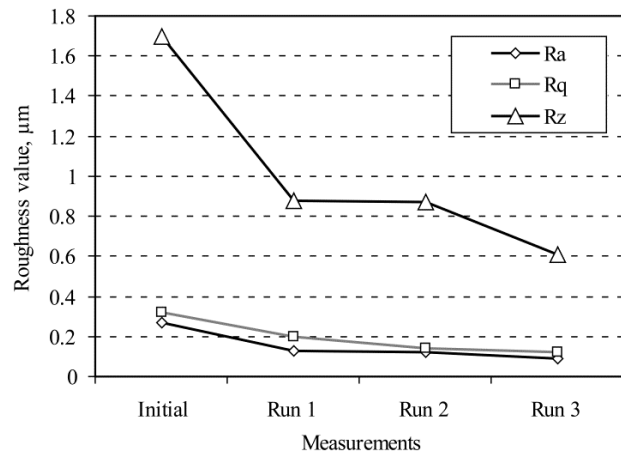


Fig. 11. Measurements of Ra, Rq and Rz roughness of steel rotor surface before tests and after each consequent run of piezoelectric contact.

There is an evident decrease of the surface roughness revealed in each of the roughness parameter measurements. Such decrease is caused by an intensive wear and adjustment of surfaces which run at a high friction coefficient under dry sliding conditions. Especially clear was the decrease of roughness at the beginning of tests when the surfaces running-in and friction pair adjusted.

### CONCLUSIONS

- Rotation speed of a piezoelectric actuator depends on the running time of the piezoelectric contact and is influenced by the output torque of the actuator. The efficiency of a piezoelectric motor is strongly related to the normal loading force  $F_N$  and the change of roughness of the friction surface.

- Disbalance of a rotor, the change of surface roughness and the non-elliptic vibration at the travelling wave signal cause the uneven rotation of a piezoelectric motor.

- Development of a self-diagnostic adaptive smart bearing with adaptive self-repair functions requires detailed investigations of the tribological reliability and materials selection for a piezoelectric transducer that capable to generate both standing and travelling waves of diagnostic signals and to ensure the self-restoring function by the generation of radial travelling waves controlling the bearing parameters.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Research Council of Lithuania (Project TriboPiezo, contract MIP-079/2012).

### REFERENCES

1. Gupta B.L., Abraham T. Piezoelectric Actuators and Motors – Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets. ET-112. Stamford, CT, 06905-8760, USA, *Innovative Research and Products, (iRAP), Inc.*, web: [www.innoresearch.net](http://www.innoresearch.net), 2010, p. 154.
2. Bansevicius R., Parkin R., Jebb A., Knight J. Piezomechanics as a Subsystem of Mechatronics: Present State of the Art, Problems, Future Developments. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. 1996, **43**(1), 23–29.
3. Qu J., Zhou N., Tian X., Jin L., Xu Z. Characteristics of Ring Type Travelling Wave Ultrasonic Motor in Vacuum. *Ultrasonics*. 2009, (49), 338–343.
4. Tumasonienė I., Kulvietis G., Mazeika D., Bansevicius R. The Eigenvalue Problem and its Relevance to the Optimal Configuration of Electrodes for Ultrasound Actuators. *Journal of Sound and Vibration*. 2007, **308**(3–5), 683–691.

5. Wallaschek J. Contact Mechanics of Piezoelectric Ultrasonic Motors. *Smart Materials Structure*. 1998, **7**(5), 369–381.
6. Maeno T., Tsukimoto T., Miyake A. Finite-element Analysis of the Rotor/stator Contact in a Ring-type Ultrasonic Motor. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 1992 (39), 668–674.
7. Qu J., Zhou T. An Electric Contact Method to Measure Contact State between Stator and Rotor in a Travelling Wave Ultrasonic Motor. *Ultrasonics*. 2003, **41**(7), 561–567.
8. Frangi A., Corigliano A., Binci M., Faure P. Finite Element Modelling of a Rotating Piezoelectric Ultrasonic Motor. *Ultrasonics*. 2005, (43), 747–755.
9. Qu J., Qu Y., Xiao D. The Experimental Research of Anisotropy Frictional Materials for Ultrasonic Motor. *Lubrication Engineering*. 2007, (11), 133–136.
10. Yamaguchi T., Adachi K., Ishimine Y., Kato K. Wear Mode Control of Drive Tip of Ultrasonic Motor for Precision Positioning. *Wear*. 2004, (256), 145–152.
11. Uchino K. Piezoelectric Ultrasonic Motors: Overview. *Smart Materials Structure*. 1998, (7), 273–285.
12. Padgurskas J., Rukuiza R., Bubulis A. Analysis of Tribological Properties of Precise Contact Pairs. *Journal of Vibroengineering*. 2011, **13**(2), 327–333.

Received 18.09.12

Accepted 29.10.12

### Реферат

Целью работы является описание способов повышения надежности пьезоэлектрических двигателей, обусловленных трибологическими процессами в зоне контакта *пьезоэлектрический преобразователь – ротор* или *ползун*, в котором действуют как статические силы, так и ультразвуковые колебания. Проблемы износа рассматриваются в перспективе реализации концепции адаптивной трибологической пары с оптимальными реологическими параметрами ее составных элементов, что позволит осуществлять самодиагностику этой пары за счет использования прямого пьезоэлектрического эффекта уже существующих пьезоэлектрических преобразователей. Использование новых современных материалов (в том числе наночастиц) позволяет прогнозировать повышение долговечности пьезоэлектрических двигателей. В статье приведены некоторые результаты испытаний, в том числе корреляции диагностических сигналов с параметрами износа.

*Ключевые слова:* пьезоэлектрический двигатель, бегущая волна, трибологические свойства, надежность контактной зоны, пьезоэлектрический преобразователь.



# О роли вязкости жидкости в реализации неустойчивости Кельвина-Гельмгольца

С. О. Ширяева, А. И. Григорьев, С. А. Суханов

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

Анализируется идеализированная модель двух несмешивающихся жидкостей, нижняя из которых вязкая, а верхняя, движущаяся с постоянной скоростью параллельно границе раздела, идеальная. Показано, что в линейном приближении роль вязкости жидкости сводится к появлению у волн на границе раздела декремента затухания.

*Ключевые слова:* несмешивающиеся жидкости, тангенциальный скачок поля скоростей, поверхность раздела, электрический заряд, неустойчивость Кельвина-Гельмгольца, вязкость, декремент затухания.

УДК 532.517.013.4:537.2

## ВВЕДЕНИЕ

Неустойчивость тангенциального разрыва поля скоростей течения несжимаемой жидкости (неустойчивость Кельвина-Гельмгольца) имеет важное значение в большом количестве технических и технологических приложений [1–3]. Она определена лишь для модели идеальных жидкостей, тем не менее представляет интерес вопрос о том, какую роль в её реализации может играть наличие у одной из жидкостей вязкости (когда у обеих жидкостей имеется вязкость, можно говорить уже о неустойчивости Майлза) [4]. Сама неустойчивость Кельвина-Гельмгольца в последние годы неоднократно становилась предметом исследования в различных геометриях: плоской [5–6], сферической [7], цилиндрической [8–9].

## ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Пусть имеются две несмешиваемые несжимаемые жидкости, верхняя из которых заполняет полубесконечное пространство  $z > 0$  – диэлектрик с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , плотностью  $\rho_1$ , а нижняя, вязкая, – идеальный проводник с кинематической вязкостью  $\nu$  и плотностью  $\rho_2$  (по определению  $\rho_2 > \rho_1$ ) – заполняет в поле сил тяжести  $\vec{g}$  полубесконечное пространство  $z \leq 0$ . Вектор ускорения свободного падения  $\vec{g}$  направлен противоположно  $\vec{e}_z$  – орту декартовой системы координат, координатная плоскость  $z = 0$  которой совпадает с невозмущенной границей раздела жидкостей. Верхняя среда движется параллельно границе раздела с постоянной скоростью  $\vec{V}$  вдоль орта  $\vec{e}_x$ . Будем исследовать волновое движение на границе раздела.

Математическая формулировка задачи имеет вид [10]:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{U}_1}{dt} &= -\nabla \left( \frac{P_1}{\rho_1} \right) + \vec{g}; \\ \frac{\partial \vec{U}_2}{\partial t} &= -\nabla \left( \frac{P_2}{\rho_2} \right) + \nu \Delta \vec{U}_2 + \vec{g}; \\ \Delta \Phi_j &= 0; \quad \vec{E}_j = -\nabla \Phi_j; \\ \operatorname{div} \vec{U}_j &= 0, \quad (j = 1; 2); \\ z = \xi: \quad (\vec{n}, \vec{U}_1) &= (\vec{n}, \vec{U}_2); \\ (\vec{\tau}, (\vec{n}, \nabla) U_2) + (\vec{n}, (\vec{\tau}, \nabla) U) &= 0; \\ P_2 - P_1 + 2\nu\rho_2 \frac{\partial U_{2z}}{\partial z} &= P_E + P_\sigma; \\ \Phi &= \text{const}; \\ z \rightarrow \infty: \vec{U}_1 &\rightarrow \vec{V}; \quad z \rightarrow -\infty: \\ \vec{U}_2 &\rightarrow 0; \quad |\nabla \Phi_0| \rightarrow \vec{E} = E \cdot \vec{e}_z, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\vec{U}_j$  – поля скоростей в верхней и нижней жидкостях;  $\vec{n}$  и  $\vec{\tau}$  – единичные векторы нормали и касательной к возмущенной границе раздела сред;

$$\begin{aligned} \vec{\tau} &= \vec{e}_x \left( 1 - \frac{1}{2} (\partial_x \xi_1)^2 \right) + \vec{e}_z \partial_x \xi_1; \\ \vec{n} &= \vec{e}_z \left( 1 - \frac{1}{2} (\partial_x \xi_1)^2 \right) - \vec{e}_x \partial_x \xi_1, \end{aligned}$$

$\xi(x, t)$  – возмущение границы раздела сред, амплитуда которой принимается в качестве малого параметра задачи;  $P_1, P_2$  – гидродинамические давления в верхней и нижней жидкостях;  $P_\sigma$  и  $P_E$  – капиллярное и электростатическое давления



на границе раздела сред;  $\vec{E}$  – напряженность электростатического поля в верхней жидкости (внешней для жидкости).

Проведем разделение полей скоростей  $\vec{U}_1(x, z, t)$ ,  $\vec{U}_2(x, z, t)$  на потенциальную и вихревую части на основе теоремы Гельмгольца [11]. Для этого введем скалярные потенциалы поля скоростей  $\varphi_2(\vec{r}, t)$  и скалярные функции тока  $\psi_2(\vec{r}, t)$  для нижней вязкой жидкости и потенциал поля скорости  $\varphi_1(\vec{r}, t)$  для верхней жидкости, считаемой идеальной.

Поскольку движения жидкостей вызваны малыми колебаниями их граничной поверхности, примем, что в безразмерных переменных  $\rho_2 = g = k = 1$  потенциалы  $\varphi_j(\vec{r}, t)$  и  $\psi_2(\vec{r}, t)$  имеют тот же порядок малости, что и амплитуды волн:  $|\varphi_j| \sim |\psi_2| \sim |\xi_j| \sim \varepsilon$ .

Для определения капиллярного давления на границу раздела удобно воспользоваться известным выражением

$$P_\sigma = \sigma \operatorname{div} \vec{n},$$

где вектор нормали определяется через уравнение поверхности:

$$F(x, z, t) \equiv z - \xi(x, t) = 0;$$

$$\vec{n} = \frac{\nabla F(x, y, z)}{|\nabla F(x, y, z)|} \Big|_{F(x, y, z)=0}.$$

Для определения электростатического давления на границу раздела проводника и диэлектрика воспользуемся соотношением

$$z = \xi;$$

$$P_E = \frac{\varepsilon}{8\pi} (\nabla \Phi)^2.$$

Выражения для давлений в верхней и нижней жидкостях можно записать в виде

$$P_1(\vec{r}, t) = -\rho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \rho_1 g \xi - \frac{\rho_1}{2} \left[ (\nabla \varphi_1)^2 - V^2 \right];$$

$$P_2(\vec{r}, t) = -\rho_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \rho_2 g \xi.$$

Решение задачи получим следующее:

$$\xi(x, t) = C \exp(ikx - ist);$$

$$\varphi_1(\vec{r}, t) = Vx + A \exp(-kz) \exp(ikx - ist);$$

$$U_{2x}(\vec{r}, t) = [ikB \exp(kz) - qC \exp(qz)] \exp(ikx - ist);$$

$$U_{2z}(\vec{r}, t) = [kB \exp(kz) + iqC \exp(qz)] \exp(ikx - ist);$$

где  $s$  – комплексная частота;  $k$  – волновое число;  $A, B, C$  – постоянные коэффициенты.

Решение определяем стандартными методами [11–12] в безразмерных переменных. В итоге получим дисперсионное уравнение [10]:

$$(1 + \rho) s^2 + (i4k^2 v - 2\rho kV) \times$$

$$\times s - 4k^4 v^2 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{is}{k^2 v}} \right) = \omega_0^2;$$

$$\omega_0^2 \equiv k \left[ g(1 - \rho) + \rho^{-1} \sigma k^2 - k(\rho V^2 + 4\pi \varepsilon^{-1} \rho^{-1} k^2) \right];$$

$$\rho \equiv \rho_1 / \rho_2.$$

В приближении малой вязкости ( $k^2 v \ll 1$ , что имеет место при  $k < \frac{1}{\sqrt{v}}$ ) дисперсионное

уравнение упростится:

$$(1 + \rho) s^2 + (i4k^2 v - 2\rho kV) s - \omega_0^2 = 0.$$

Подставим сюда  $s \equiv -\omega - i\beta$ . При этом могут реализоваться два сценария в зависимости от значений волновых чисел. В первом  $\omega$  считается вещественным, а во втором  $\omega$  – комплексным:  $\omega \equiv \omega_v + i\gamma$ . Принимается, что выражение под радикалом отрицательно, и в результате вместо частот появляются инкременты – декременты в зависимости от знака радикала.

В первом случае ( $\omega_0^2 > 0$ ), в области устойчивого волнового движения, получим

$$(1 + \rho)(-\omega - i\beta)^2 + (i4k^2 v - 2\rho kV)$$

$$(-\omega - i\beta) - \omega_0^2 = 0$$

или

$$(\omega^2 + 2i\omega\beta - \beta^2)(1 + \rho) +$$

$$+ (-i4k^2 v \omega + 2\rho kV \omega - 4k^2 v \beta + 2i\rho kV \beta) - \omega_0^2 = 0.$$

Приравняем нулю отдельно мнимую и действительную части этого уравнения:

$$(\omega^2 - \beta^2)(1 + \rho) - (2\rho kV \omega + 4k^2 v \beta) - \omega_0^2 = 0; \quad (12)$$

$$(1 + \rho)\omega\beta - 2k^2 v \omega + \rho kV \beta = 0.$$

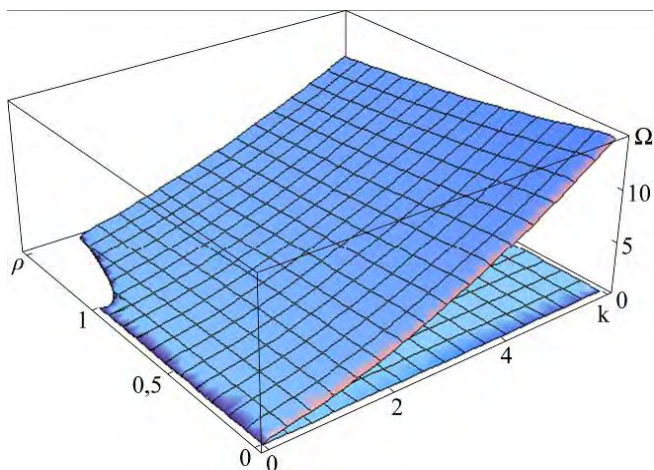
Из второго уравнения видно, что

$$\beta = \frac{2vk^2 \omega}{(1 + \rho)\omega + \rho kV}. \quad (13)$$

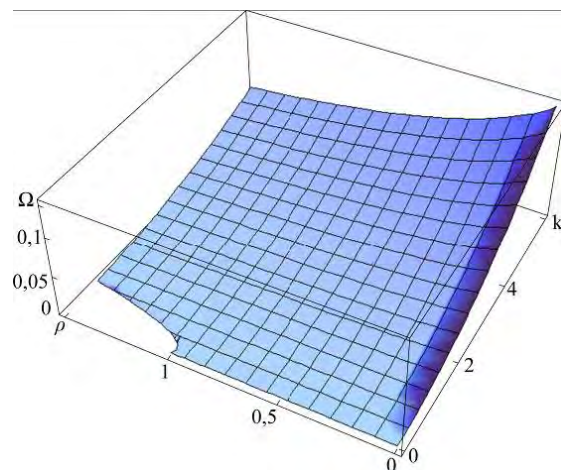
Из первого с точностью до  $v^2$  получим

$$\omega^2(1 + \rho) - 2\rho kV \omega - \omega_0^2 = 0$$

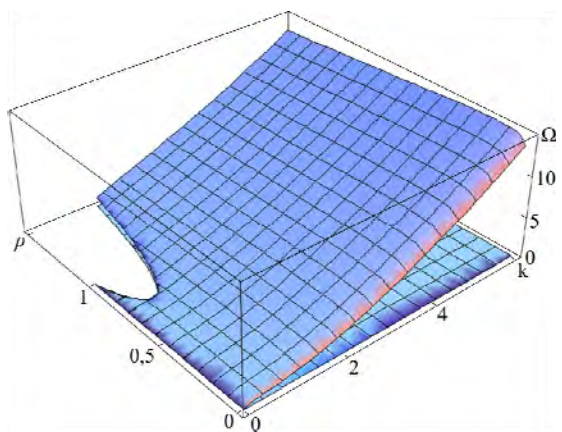
с решениями:



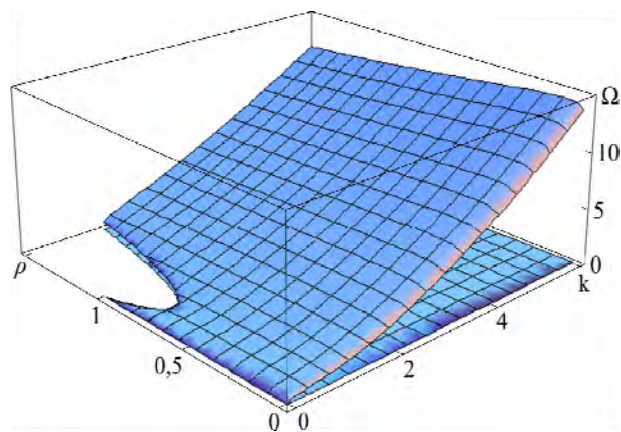
**Рис. 1а.** Зависимость частоты волн (верхняя поверхность) от безразмерного волнового числа  $k$  и отношения плотностей  $\rho$ , рассчитанная при  $\nu = 0,002$ ;  $W = 0$ ;  $We = 0$ , то есть для чистой неустойчивости Релея-Тейлора. Нижняя поверхность соответствует декременту затухания волн, рассчитанному при тех же значениях физических параметров.



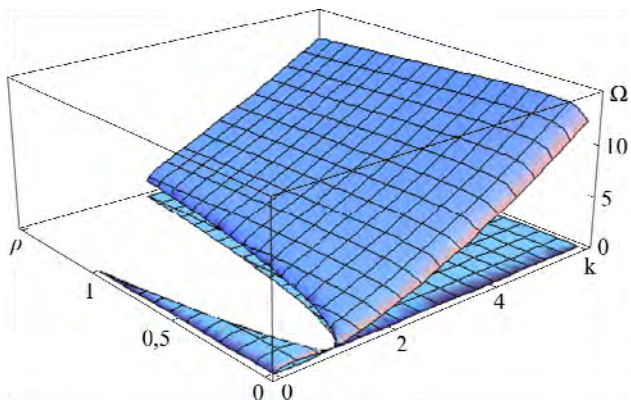
**Рис. 1б.** Декремент затухания тот же, что на рис. 1а, но в более крупном масштабе.



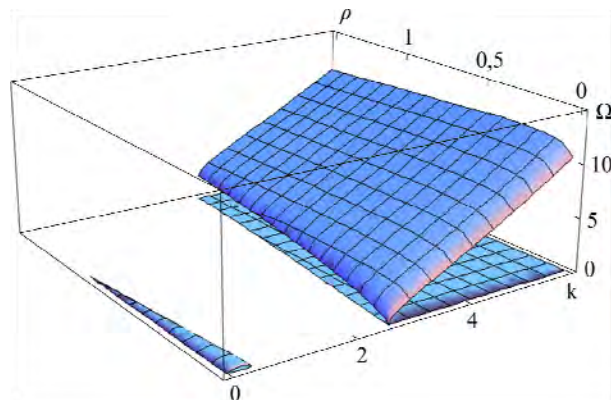
**Рис. 2а.** То же, что на рис. 1, но при  $\rho \leq 1$  для чистой неустойчивости Тонкса-Френкеля. При  $\rho > 1$  речь идёт о неустойчивости Релея-Тейлора на заряженной границе раздела сред. Рассчитано при  $W = 1$ ;  $We = 0$ .



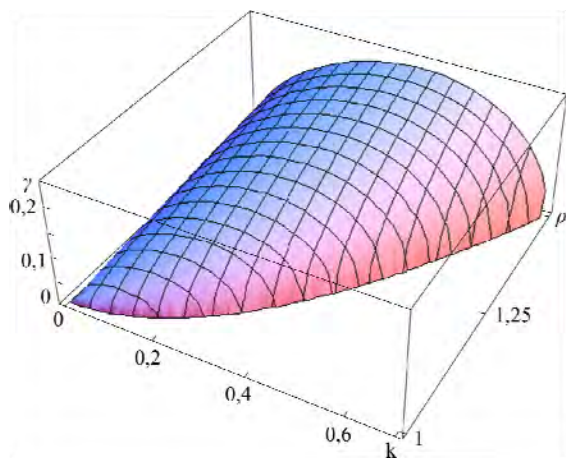
**Рис. 2б.** То же, что на рис. 1, но при  $\rho \leq 1$  для чистой неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. При  $\rho > 1$  речь идёт о неустойчивости Релея-Тейлора при осложняющем тангенциальном движении верхней среды. Рассчитано при  $W = 0$ ;  $We = 1$ .



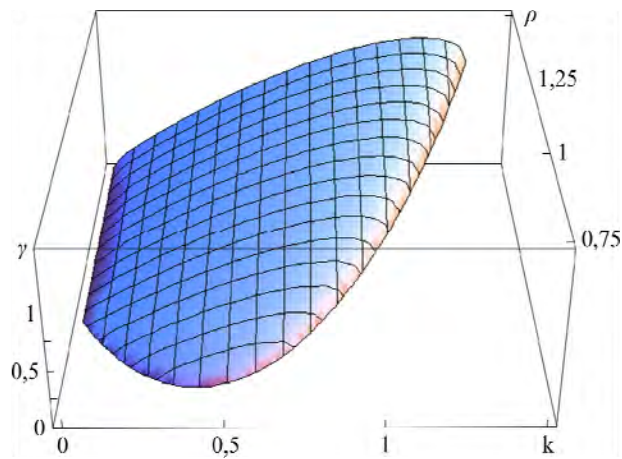
**Рис. 2в.** То же, что на рис. 1, но при  $\rho \leq 1$  для тангенциального разрыва поля скоростей (для неустойчивости Кельвина-Гельмгольца) на однородно заряженной границе раздела. При  $\rho > 1$  речь идёт о неустойчивости Релея-Тейлора при осложняющем тангенциальном движении верхней среды с однородно заряженной границей раздела сред. Рассчитано при  $W = 1$ ;  $We = 1$ .



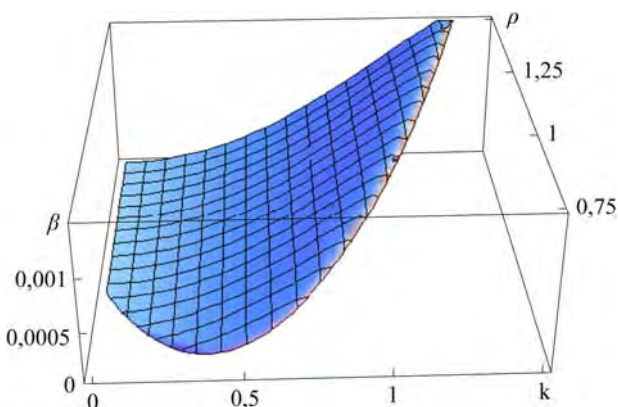
**Рис. 2г.** То же, что на рис. 2в, но рассчитано при  $W = 1$ ;  $We = 2$ .



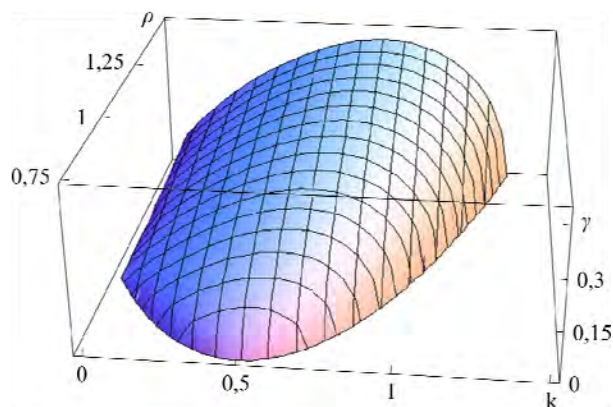
**Рис. 3а.** Зависимость инкремента неустойчивости Релея-Тейлора от безразмерного волнового числа  $k$  и отношения плотностей  $\rho$ . Рассчитано при  $W = 0$ ;  $We = 0$ .



**Рис. 3б.** Инкременты неустойчивости Релея-Тейлора при  $\rho > 1$  на заряженной границе раздела сред и Тонкса-Френкеля при  $\rho \leq 1$ . Рассчитано при  $W = 1$ ;  $We = 0$ . Зависимость от безразмерного волнового числа  $k$  и отношения плотностей  $\rho$ .



**Рис. 3в.** Декремент затухания неустойчивости Релея-Тейлора при  $\rho > 1$  и осложняющем влиянии электрического поля и декремент затухания неустойчивости Тонкса-Френкеля при  $\rho \leq 1$ . Зависимость от безразмерного волнового числа  $k$  и отношения плотностей  $\rho$ . Рассчитано при  $W = 1$ ;  $We = 0$ .



**Рис. 3г.** Инкременты неустойчивости Релея-Тейлора при  $\rho > 1$  и осложняющем влиянии тангенциального движения верхней среды и Кельвина-Гельмгольца при  $\rho \leq 1$ . Зависимость от безразмерного волнового числа  $k$  и отношения плотностей  $\rho$ . Рассчитано при  $W = 0$ ;  $We = 1$ .

$$\omega_{1,2} = \frac{\rho V k}{(1+\rho)} \pm \sqrt{\frac{\rho^2 V^2 k^2 + \omega_0^2 (1+\rho)}{(1+\rho)^2}}. \quad (14)$$

На рис. 1а приведены поверхности, построенные по (13) и (14) в безразмерных переменных  $\rho_2 = g = \sigma = 1$  для ситуации, когда безразмерный коэффициент вязкости  $\nu = 0,002$ , а безразмерные параметры нулевые:  $W = 0$ ;  $We = 0$  (для границы раздела воды и воздуха, который моделируется невязкой диэлектрической жидкостью). Нижняя поверхность на рис. 1а представляет собой плоскость, в более крупном (в сто раз) масштабе она приведена на рис. 1б. Видно, что декременты затухания значительно меньше частот. Расчёты показывают, что такое положение сохраняется и при  $W \neq 0$ ;  $We \neq 0$  (см. рис. 2). Декременты сохраняют порядок величины в анализируемом диапазоне волновых чисел и при увеличении безразмерных параметров до  $W = 1$ ,  $We = 2$  (при больших значениях

параметров анализ не проводился). Область неустойчивости в левом верхнем углу (там, где не существуют частоты и декременты) возникает при плотности верхней среды, большей плотности жидкости и обязана своим существованием неустойчивости Релея-Тейлора. При  $\rho < 1$  неустойчивость происходит из-за давления электростатического поля или из-за наличия тангенциального скачка поля скоростей. Из рис. 2 видно, что с увеличением параметров  $W$  и  $We$  область неустойчивости растёт.

Приведенные рисунки и сказанное относится к ветви частоты (14) со знаком «+» перед радикалом. Для знака «-» соответствующая ветвь (поверхность) идёт вниз, в область отрицательных значений, и пересекается с декрементом затухания. Таким образом, частота становится равной декременту, и о волновом движении не приходится говорить, ибо оно затухает слишком быстро. Потому соответствующие ветви не приводятся.



Во втором случае, при больших значениях напряженности поля в определенной области по  $k$ , где реализуется электрогидродинамическая или аэродинамическая неустойчивость или обе сразу, или реализуется неустойчивость Релея-Тейлора, выражение для квадрата частоты меняет знак на противоположный, и квадрат частоты становится отрицательным. В (12) вместо чисто вещественной частоты  $\omega$  следует подставить комплексную  $\omega \equiv \pm i\gamma + \omega_V$ , где  $\omega_V \equiv \frac{\rho V k}{(1+\rho)}$ , а  $\pm i\gamma \equiv \pm \sqrt{\frac{\rho^2 V^2 k^2 + \omega_0^2 (1+\rho)}{(1+\rho)^2}}$ . Вместо  $\omega_0^2$  следует подставить  $-\omega_0^2$ . Тогда, пренебрегая слагаемыми  $\sim v^2$ , получим

$$\begin{aligned} & \left[ \omega_V^2 - (\beta \pm \gamma)^2 \right] (1+\rho) + \\ & + \left[ 2\rho k V \omega_V + 4k^2 v (\beta \pm \gamma) \right] + \omega_0^2 = 0; \\ & (1+\rho) \omega_V (\beta \pm \gamma) - 2k^2 v \omega_V + \rho k V (\beta \pm \gamma) = 0. \end{aligned}$$

В этих выражениях  $\gamma$  – инкремент неустойчивости. Наличие малого декремента затухания снизит величину инкремента.

Из второго уравнения видно, что

$$\begin{aligned} \beta \pm \gamma &= \frac{2vk^2 \omega_V}{(1+\rho) \omega_V + \rho k V} \equiv \frac{2vk^2 \frac{\rho V k}{(1+\rho)}}{\frac{\rho V k (1+\rho)}{(1+\rho)} + \rho k V} \equiv \frac{vk^2}{(1+\rho)}. \\ \beta &= \frac{vk^2}{(1+\rho)} \mp \gamma. \end{aligned} \quad (15)$$

Соответствующие графики безразмерных инкрементов приведены на рис. 3. Из рис. 3а видно, в частности, что величина инкремента порядка десятых долей растет с увеличением отношения плотностей  $\rho$ . Декремент затухания соответствующих движений жидкости весьма мал (0,001) и зависит от кинематической вязкости жидкости в соответствии с (15). С появлением электрического поля величина инкремента растет, как это видно из рис. 3б, но принципиально картина не меняется. На рис. 3в приведен декремент затухания для неустойчивости Релея-Тейлора при осложняющем влиянии электрического поля (рассчитан при  $W = 1$ ;  $We = 0$ ). Видно из сравнения с рис. 3б, что величина декремента при прочих равных условиях примерно на два порядка меньше инкремента. На рис. 3г приведен инкремент неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Из рис. 3 видно, что для всех неустойчивостей величина инкрементов растет с увеличением отношения плотностей  $\rho$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при решении модельной задачи для системы из движущейся с постоянной скоростью легкой идеальной жидкости и неподвижной тяжелой маловязкой выяснилось, что в первом приближении наличие малой вязкости проявляется лишь с появлением слабого затухания волн с декрементом, по-разному зависящему от волнового числа  $k$  и коэффициента кинематической вязкости в области устойчивого и неустойчивого волнового движения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Е.А., Лушников П.М. Нелинейная теория возбуждения волн ветром за счет неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. *ЖЭТФ*. 1995, 108(2), 614–630.
2. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Морозов В.В. О роли неустойчивости поверхности жидкости по отношению к собственному заряду в формировании электрического тока при электролитном нагреве. *ЭОМ*. 2003, (3), 15–20.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Морозов В.В. О некоторых закономерностях формирования электрического тока в окрестности опущенного в электролит электрода. *ЭОМ*. 2004, (5), 16–20.
4. Ле Блон П., Майсек Л. *Волны в океане*. Т.2. М.: Мир, 1981. 366 с.
5. Ширяева С.О., Суханов С.А. Нелинейный расчет течений, порождаемых волной на заряженной границе раздела несмешивающихся жидкостей при наличии тангенциального скачка поля скоростей. *Исследовано в России*. 045. С.522–531. 2009. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/045.pdf>.
6. Григорьев А.И., Суханов С.А., Ширяева С.О. Об устойчивости волнового движения на заряженной границе раздела несмешивающихся жидкостей при наличии тангенциального скачка поля скоростей. *Изв. РАН. МЖГ*. 2012, (4), 99–109.
7. Коромыслов В.А., Григорьев А.И., Ширяева С.О. Нелинейные осцилляции капли, движущейся с постоянной скоростью относительно диэлектрической среды в электростатическом поле. *ЖТФ*. 2006, 76(5), 16–24.
8. Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О. Нелинейный анализ закономерностей реализации волнового движения на поверхности заряженной струи, движущейся относительно материальной среды. *Изв. РАН. МЖГ*. 2012, (1), 81–92.
9. Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О., Полянцева Н.А. Нелинейный анализ волнового движения на поверхности струи в продольном электрическом поле, движущейся в диэлектрической среде. *ЖТФ*. 2012, 82(8), 35–41.
10. Григорьев О.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной плоской поверхности тангенциального

разрыва двух несмешивающихся жидкостей различных плотностей. *ЖТФ*. 1996, (2), 23–34.

11. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.
12. Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Скаляризация векторных краевых задач гидродинамики*. Ярославль: Изд. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, 2010. 180 с.

*Поступила 07.06.12*

### **Summary**

An analysis is made of an ideal model of two immiscible liquids the lower of which is viscous and the upper

one, moving with a constant velocity parallel to the interface is ideal. It is shown that in the linear approximation the role of viscosity of the two liquids reduces to the appearance of the decrement of damping of waves on the interface.

*Keywords: immiscible liquids, tangential jump of a velocity field, interface of two liquids, electric charge, Kelvin-Helmholtz instability, viscosity, decrement of damping.*

# Моделирование процессов коагуляции и диспергирования воды в слабопроводящих жидкостях в электрическом поле

К. В. Таранцев

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет»,  
ул. Красная, д.40, г. Пенза, 440026, Россия, e-mail: [kvitar@bk.ru](mailto:kvitar@bk.ru)

Представлены результаты физического и математического моделирования процессов получения и разрушения водонефтяных эмульсий в COMSOL Multiphysics, а также моделирования электрических полей, полей скорости и давления в граничных условиях, соответствующих разрабатываемым аппаратам. На основе анализа полученных данных предложены варианты выполнения электродиспергаторов и электродегидраторов.

*Ключевые слова:* электродиспергаторы, конструкция, модернизация, физико-химические характеристики, эмульсия, модельные среды, диаметр капли, напряженность поля.

УДК 537.8, 66.063.61, 66.066.3

## ВВЕДЕНИЕ

В процессе добычи, перед подачей в нефтепровод, из нефти удаляют воду. На нефтеперерабатывающих заводах на первой стадии переработки производят обезвоживание и обессоливание нефти. Эти процессы осуществляют на установках электрообессоливания (ЭЛОУ), где вначале отделяют остатки промысловой воды, далее смешивают нефть с чистой водой в количестве от 0,5 до 2%, а затем отслаивают соленую воду.

Для интенсификации процесса обезвоживания применяют три основных способа: термический (предварительным нагревом нефти), химический (добавлением ПАВ) и электродегидратацию, то есть удаление воды осаждением в гравитационном поле после предварительной коагуляции капля воды в результате действия электрического поля.

Существующая аппаратурно-технологическая схема обессоливающей установки представлена на рис. 1. Установку обычно проектируют двухступенчатой. В электродегидраторах первой ступени удаляется 75–80% (масс.) соленой воды и 95–98% (масс.) солей, а второй ступени – 60–65% (масс.) оставшейся эмульсионной воды и примерно 92% (масс.) оставшихся солей. Число устанавливаемых электродегидраторов при двухступенчатом обессоливании зависит от объема и качества (то есть содержания воды, солей и стойкости эмульсий) обрабатываемой нефти, от типа и производительности аппаратов.

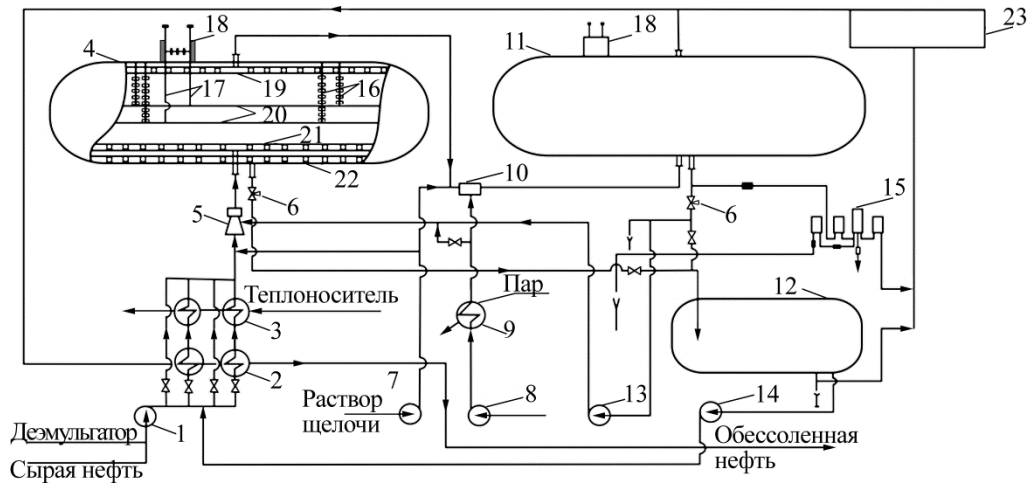
Эксплуатация электродегидраторов связана с определенными трудностями. Электродегидра-

торы чувствительны к изменению свойств и обводненности нефти, скачкам производительности. Особенно трудно поддерживать электрический режим при обессоливание нефти, которая образует устойчивые эмульсии. Во многих случаях качество обессоливания нефти на НПЗ не отвечает современным требованиям.

При выборе оптимальной конструкции электродегидратора необходимо учитывать гидродинамические параметры (форму и размеры электродов, скорость прохождения эмульсией рабочей зоны), электрофизические параметры (напряжение, частоту, силу тока, полярность электродов), назначение (обезвоживание «сухого» или «влажного» нефтепродукта) [1–6]. Потребление свежей воды для обессоливания нефти на таких установках доходит до 500 тыс. м<sup>3</sup> в год.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

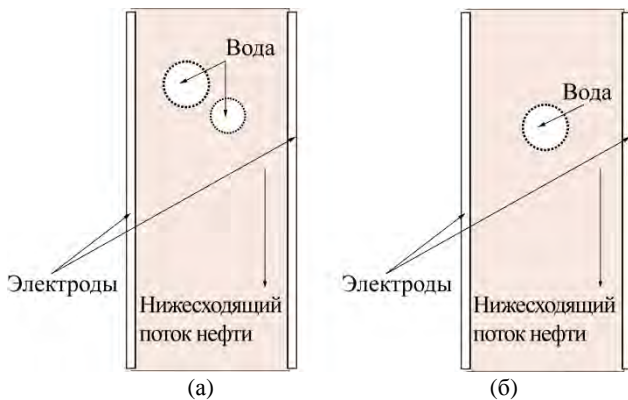
Моделирование процессов диспергирования и коагуляции воды в слабопроводящих жидкостях осуществлялось в среде COMSOL Multiphysics. За основу был взят блок электрокоагуляции, предлагаемый в COMSOL. Блок использует два модуля: *AC/DC Module* и *Microfluidics Module*. *AC/DC Module* позволяет моделировать постоянное и переменное электрическое поле в рабочей зоне различной формы и размеров, определять распределение в пространстве и времени таких параметров, как электропроводность и диэлектрическая проницаемость. *Microfluidics Module* содержит приложения, описывающие динамику потока как в однородной, так и в многофазной



**Рис. 1.** Аппаратурно-технологическая схема электрообессоливающей установки (ЭЛОУ). 1, 7, 8, 13, 14 – насосы; 2 – теплообменники; 3, 9 – подогреватели; 4, 11 – электродегидраторы; 5, 10 – смесители; 6 – регулируемые вентили; 12 – отстойник; 15 – смотровой фонарь. Устройство электродегидратора: 16 – подвесные изоляторы; 17 – шины подвода электрического тока; 18 – трансформатор; 19 – коллектор обессоленной нефти; 20 – электроды; 21 – распределитель ввода сырья; 22 – коллектор соленой воды; 23 – модуль экологического мониторинга и контроля.

жидкости в рабочей зоне под действием различных объемных сил.

Моделирование процессов выполнено на основании уравнений, описывающих течение несжимаемой жидкости между электродами для схем, изображенных на рис. 2. Слабопроводящая жидкость с одной или двумя каплями воды движется между электродами. Верхняя и нижняя границы – это вход и выход слабопроводящей жидкости, а справа и слева заряженный и заземленный электроды.



**Рис. 2.** Схемы модели: слияния (а) и разрушения (б) капель воды.

Система уравнений, решаемая при моделировании, содержит обобщенную версию уравнений Навье-Стокса с дополнительной силой электрического поля и уравнение неразрывности потока

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \eta(\nabla u + (\nabla u)^T)] + \\ + F_{st} + \rho g + F, \\ \nabla \cdot u = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность ( $\text{кг/м}^3$ );  $u$  – скорость потока ( $\text{м/с}$ );  $\eta$  – динамическая вязкость ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ );  $p$  – давление ( $\text{Па}$ );  $I$  – единичный тензор;  $\eta(\nabla u + (\nabla u)^T)$  – тензор вязких напряжений;  $g$  – ускорение свободного падения ( $\text{м/с}^2$ );  $F_{st}$  – силы на границе раздела ( $\text{Н/м}^3$ );  $F$  – дополнительная объемная сила электрического поля ( $\text{Н/м}^3$ ).

Для отслеживания движения фаз на границе раздела жидкостей использована система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} + u \cdot \nabla \phi = \nabla \cdot \frac{3\chi\sigma\varepsilon}{2\sqrt{2}} \nabla \psi, \\ \psi = -\nabla \cdot \varepsilon^2 \nabla \phi + (\phi^2 - 1)\phi, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения ( $\text{Н/м}$ );  $\varepsilon$  – числовой параметр (м), который определяет толщину границы раздела между жидкостями, то есть область, где фазовая переменная  $\phi$  изменяется от  $-1$  (вода) до  $+1$  (нефть);  $\chi$  – числовой параметр, характеризующий подвижность границы раздела.

Электрический потенциал  $V$  рассчитывали по уравнению

$$-\nabla \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V) = 0, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $\varepsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Относительную диэлектрическую проницаемость определяли в зависимости от внутренних объемных долей каждой жидкости:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r1} V f_1 + \varepsilon_{r2} V f_2, \quad (4)$$

здесь  $\varepsilon_{r1}$  и  $\varepsilon_{r2}$  – относительные диэлектрические проницаемости нефти и воды соответственно;  $V f_1$  – объемная доля первой жидкости (вода);  $V f_2$  – объемная доля второй жидкости (нефть).

Напряженность электрического поля рассчитывали по формуле

$$E = -\nabla \cdot V. \quad (5)$$

Электрическую силу, входящую в уравнение Навье-Стокса, определяли как

$$F = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E^2}{\sigma_e} \nabla \sigma_e. \quad (6)$$

Электропроводность определяли в зависимости от внутренних объемных долей каждой жидкости:

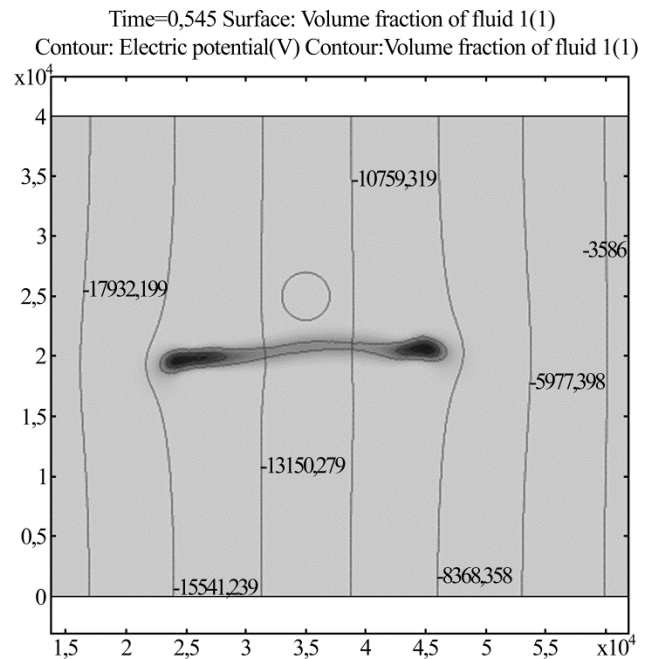
$$\sigma_e = \sigma_{e1} Vf_1 + \sigma_{e2} Vf_2, \quad (7)$$

здесь  $\sigma_{e1}$  и  $\sigma_{e2}$  – электропроводность касторового масла и воды соответственно.

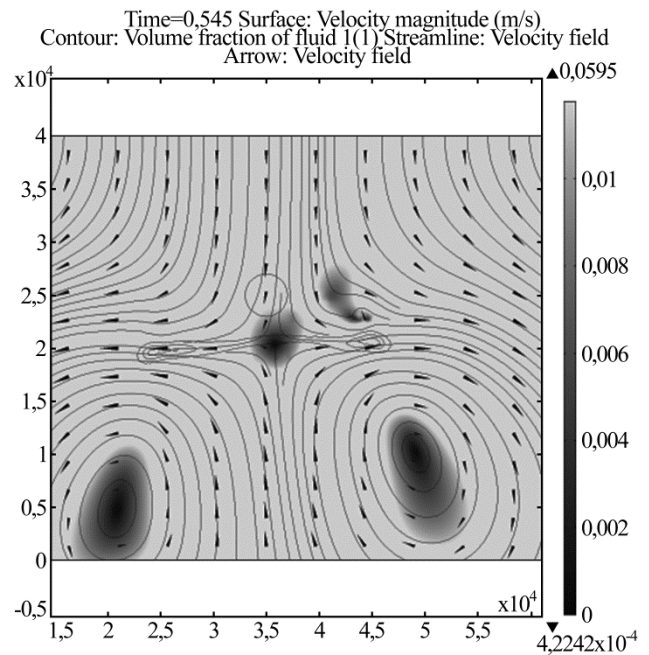
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены результаты численного моделирования процесса разрушения капель воды различной электропроводности (солености) в нефтепродукте под воздействием электрического поля. Моделирование проведено для капель воды с электропроводностью  $3 \cdot 10^{-4}$  (Ом·см) $^{-1}$ , диаметром 4 мм в межэлектродном пространстве размером  $70 \times 40$  мм. На рис. 3а показаны результаты расчета распределения потенциала электрического поля вблизи границы раздела капли. Результаты расчета поля скоростей (рис. 3б) позволяют сделать вывод, что за характер разрушения капли ответственны два вихря, возникающие в сплошной среде. Создание и усиление электрического поля приводят к торможению капли. Взаимодействие набегающего потока с каплей приводит к формированию дорожки Кармана. За неподвижным или медленно перемещающимся объектом образуются вихри, которые взаимодействуют с подвижной границей раздела. Капля деформируется, а затем разрушается вдоль линий напряженности электрического поля. Исследования показали, что механизм разрушения капли зависит не только от ее размеров, но и в существенной мере от гидродинамических, электрофизических свойств жидкостей, образующих эмульсию, и электрических параметров системы.

Проводимость нефти и воды сильно колеблется в зависимости от содержания в них различных веществ, и в результате электропроводность нефтяных эмульсий обуславливается не только количеством содержащейся воды и степенью ее дисперсности, но и количеством растворенных в этой воде солей и кислот. Эксперименты и моделирование проводились на модельных средах со свойствами в диапазоне, по возможности перекрывающем свойства встречающихся водонефтяных эмульсий.



(a)



(б)

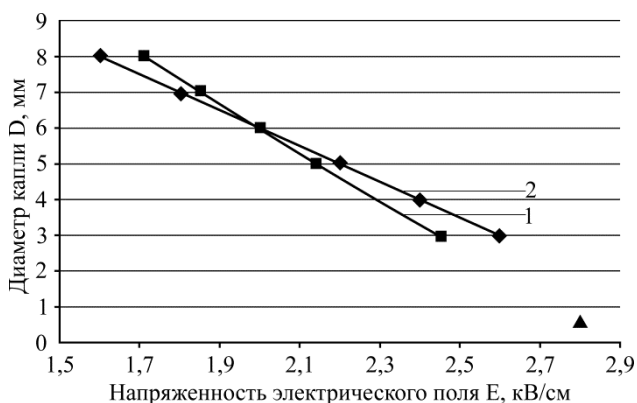
**Рис. 3.** Результаты численного моделирования процесса разрушения капель воды с электропроводностью  $3 \cdot 10^{-4}$  (Ом·см) $^{-1}$  в нефтепродукте, разность потенциалов между электродами 4 кВ/см, исходный диаметр капли 4 мм: (а) – электрическое поле; (б) – поле скоростей.

Предварительно был проведен натурный эксперимент по исследованию поведения капли воды в касторовом масле. Свойства касторового масла находятся в диапазоне возможных гидродинамических и электрофизических свойств нефти. Кроме того, оно прозрачно, и можно легко наблюдать и регистрировать происходящие процессы.

Были проведены эксперименты, позволившие выявить диапазон напряженностей электриче-



ского поля, в котором наблюдается явление разрушения капли под действием его сил. Результаты эксперимента для процесса разрушения капль воды диаметром от 1 до 8 мм в касторовом масле в электрическом поле различной напряженности представлены на рис. 4. Имеется неплохая сходимость экспериментальных и расчетных данных. Плотность и вязкость касторового масла, используемого в эксперименте, измеряли с помощью приборов. Эти свойства масла вводились в модель. Регистрировалась при проведении эксперимента и рассчитывалась на модели критическая напряженность электрического поля, при которой происходит разрыв капль воды разного диаметра.



**Рис. 4.** Влияние диаметра капли на критическое напряжение начала ее разрушения в электрическом поле: 1 – эксперимент; 2 – результаты расчета.

Из представленных результатов видно, что с уменьшением размера капль воды напряженность поля, необходимая для их разрушения, увеличивается, следовательно, в процессе электродиспергирования, по мере уменьшения размеров капль в рабочей зоне аппарата, необходимо увеличивать напряженность электрического поля.

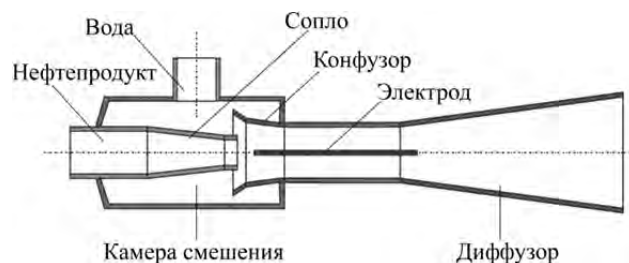
Эти результаты исследования согласуются с результатами С. Торза, Р. Кокса, С. Мейсона [7], полученными при разрушении капль воды в касторовом масле (показаны треугольником на рисунке), а также с данными других авторов [8–13].

Проведенные эксперименты и моделирование позволили при конструировании диспергаторов, работающих на основе электрогидродинамических эффектов, учесть возможные механизмы диспергирования.

Однако модель не совсем полно охватывает многообразие механизмов разрушения капль воды в слабопроводящих жидкостях. Это объясняется тем, что форма двойных слоев, образующихся на границе раздела жидкостей, зависит от природы контактирующих сред. Описано достаточно много механизмов разрушения капль. Так, в зависимости от напряженности поля у мелкой

капль может образовываться заостренный выступ (конус Тейлора) в направлении электрода или другой капль и сброс мелких капль. У более крупной капль по мере роста напряженности в направлении одного электрода происходит смывание мелких капль адсорбционным слоем сплошной среды, а в направлении другого – разрыв диффузной части слоя дисперсной фазы. Относительно крупная капль с ростом напряженности приобретает гантелеобразную форму, и происходит ее разрыв в средней части. В переменном поле имеет место не вытягивание капль по направлению силовых линий, а сплющивание ее поперек поля.

В случае процесса создания эмульсии наиболее удобным для интенсификации электрическим полем является смеситель эжекторного типа (рис. 5), так как в этом случае нет подвижных элементов. Высоковольтный электрод закрепляется в заземленном корпусе.



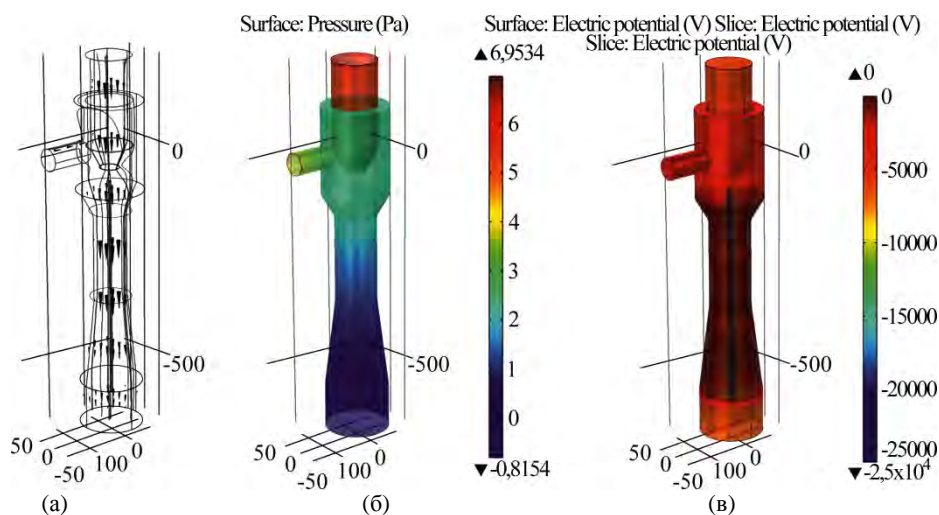
**Рис. 5.** Конструкция электрогидродинамического эжекторного диспергатора.

Произведено моделирование процесса в смесителе для параметров потоков, характерных для смесителей, устанавливаемых на ЭЛОУ НПЗ. Результаты моделирования поля скорости течения жидкости, распределение давления и электрическое поле в электрогидродинамических эжекторных смесителях показаны на рис. 6.

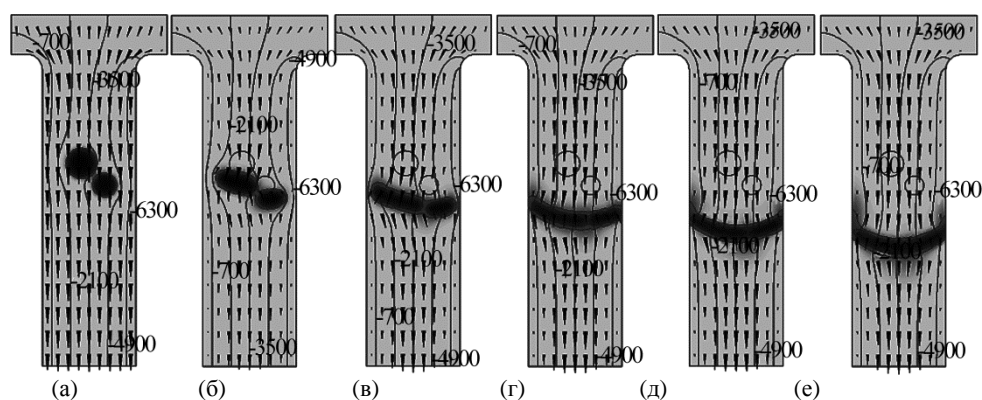
Модель позволяет визуализировать распределение давления, электрическое поле, поле скоростей в корпусе смесителя при варьировании размеров и формы рабочей зоны, а также при изменении других параметров, входящих в модель.

В качестве основного критерия интенсивности процесса было выбрано время слияния капль воды в нефтепродуктах, так как именно оно позволяет комплексно оценить протекающие процессы и эффективность работы оборудования.

Согласно результатам численного моделирования процесса электрокоалесценции капль воды в нефти, протекающей по каналу постоянного сечения, после создания постоянного электрического поля с разностью потенциалов 7 кВ этот процесс наблюдается на 0,04 секунды, но при



**Рис. 6.** Результаты моделирования электрогидродинамических эжекторных смесителей: (а) – поле скорости течения жидкости; (б) – распределение давления; (в) – электрическое поле.



**Рис. 7.** Результаты численного моделирования процесса электрокоалесценции капель воды в нефти, протекающей в системе электродов плоскость–плоскость; разность потенциалов между электродами 7 кВ, электрическое поле постоянное, интервал между кадрами 0,04 с.

этом явно присутствует образование структуры между электродами, что на физической модели приведет к замыканию электродов. После создания переменного электрического поля с разностью потенциалов 7 кВ и частотой 100 Гц этот процесс наблюдается на 0,04 секунды, но при этом образование структуры между электродами отсутствует, что на физической модели позволит избежать замыкания электродов.

На рис. 7 представлены результаты численного моделирования процесса электрокоалесценции капель воды в нефти, протекающей по каналу постоянного сечения. Моделирование проведено для двух капель воды диаметром 3,2 и 2,4 мм, перемещающихся между электродами, расположенными на расстоянии 10 мм. Через верхнюю границу поступает нефть со скоростью 20 мм/с.

Дальнейшее увеличение напряжения приводит к увеличению электростатических сил, которые могут вызвать диспергирование капель. Поэтому прикладываемое напряжение должно быть выше уровня напряжения разрыва капелек, но ниже начала диспергирования. Этот диапазон

напряжения можно считать рабочим для процесса слияния в электрическом поле.

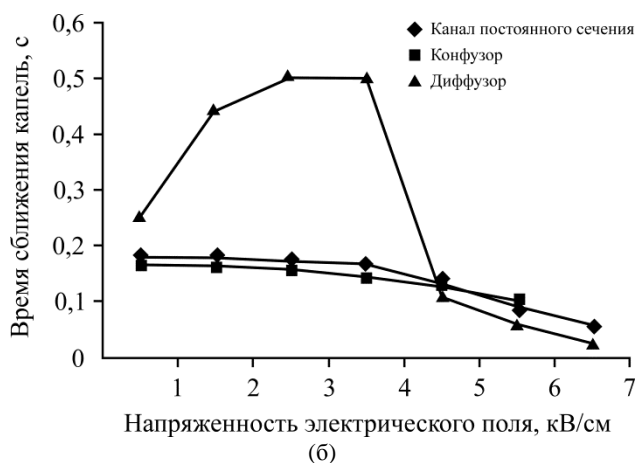
В результате исследований были получены зависимости интенсивности разрушения эмульсий от напряженности и частоты электрического поля, скорости течения слабопроводящей жидкости, а также угла раскрытия, формы и размеров электродов.

На рис. 8 представлено влияние напряженности электрического поля и формы канала на среднее время до касания капель.

Выявлено, что в постоянном электрическом поле при напряженности последнего до  $4 \text{ кВ/см}^2$  процесс идет медленнее, чем в его отсутствие. Лишь при превышении определенного критического значения порядка  $5 \text{ кВ/см}^2$  наблюдается ускорение процесса слияния капель. Это объясняется тем, что разрушение адсорбционных слоев на поверхности капель требует превышения некоторой критической величины энергии.

Результаты моделирования показывают, что при напряженности переменного электрического поля до  $4 \text{ кВ/см}^2$  в диффузоре процесс слияния капель протекает медленнее, чем в его отсут-

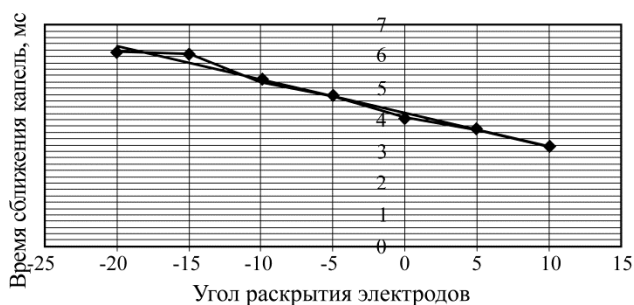
ствие, а в конфузоре и в канале постоянного сечения увеличения времени слияния капель не наблюдается, а происходит монотонное, постоянное ускорение процесса слияния капель по мере роста напряженности электрического поля. Это указывает на преимущество в случае применения переменного электрического поля каналов постоянного сечения и сужающихся каналов.



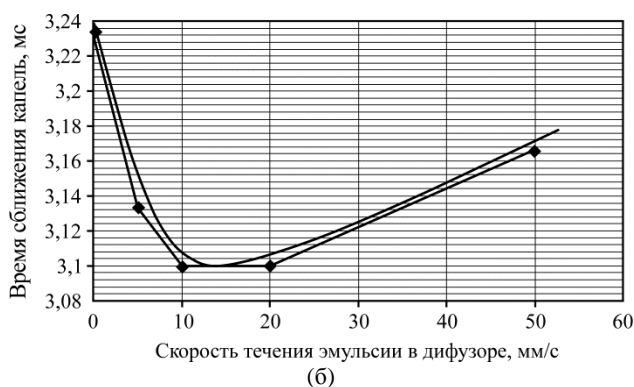
**Рис. 8.** Влияние напряженности электрического поля и формы канала на среднее время до касания капель: (а) – постоянное электрическое поле; (б) – переменное электрическое поле.

На рис. 9 показано влияние угла раскрытия электродов на среднее время сближения капель. Видно, что при напряженности электрического поля 5 кВ/см с увеличением угла раскрытия рабочей зоны электродегидратора (от конфузора с углом раскрытия 20° до диффузора с углом сужения 10°) время на слияние капель сокращается.

Влияние скорости течения эмульсии на среднее время сближения капель в конфузоре показано на рис. 10а. Из представленных данных видно, что в постоянном электрическом поле для сужающейся рабочей зоны электродегидратора с увеличением скорости протекания эмульсии в рабочей зоне выше 5 кВ/см время монотонно увеличивается, то есть обычно применяемая в электродегидраторах скорость течения 5 мм/с является оптимальной.



**Рис. 9.** Влияние угла раскрытия электродов на среднее время сближения капель.



**Рис. 10.** Влияние скорости течения эмульсии на среднее время сближения капель: (а) – конфузор; (б) – диффузор.

Влияние скорости течения эмульсии на среднее время сближения капель в диффузоре представлено на рис. 10б, из которого видно, что в постоянном электрическом поле в расширяющейся рабочей зоне электродегидратора с увеличением скорости протекания эмульсии до 18 мм/с наблюдается уменьшение времени, необходимого для слияния капель. При скорости протекания эмульсии, большей 18 мм/с, время для слияния капель больше, то есть процесс протекает менее эффективно. То есть в случае прохождения эмульсии по конфузору оптимальной является скорость протекания порядка 18 мм/с.

Процесс разрушения водонефтяных эмульсий происходит в аппаратах, называемых электродегидраторами. В настоящее время наиболее ши-

роко применяются электродегидраторы с горизонтальным цилиндрическим корпусом. Электроды выполняют в виде стержневой конструкции. На рис. 11 показана модель для типового электродегидратора объемом 63 куб. м. Водонефтяная эмульсия подается через форсунки, расположенные под границей раздела отстоявшейся воды. Первичное отделение нефти происходит в слое воды. Далее капли проходят первую зону между зеркалом воды и нижним электродом, затем – обработка между электродами и далее осушенная нефть уходит из аппарата через коллектор.

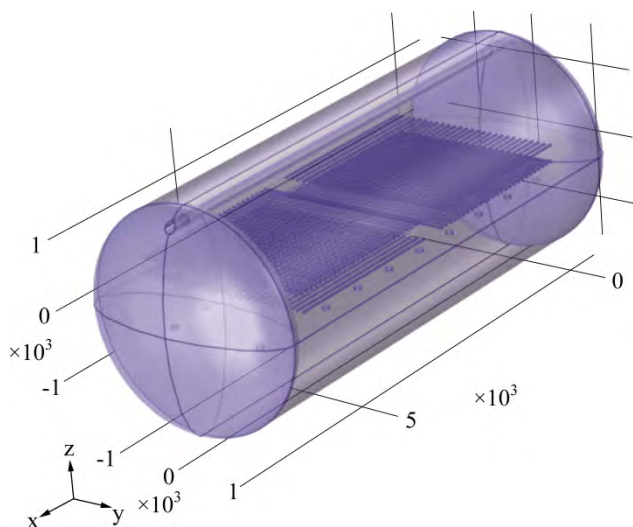


Рис. 11. Геометрия электродов в существующих горизонтальных электродегидраторах.

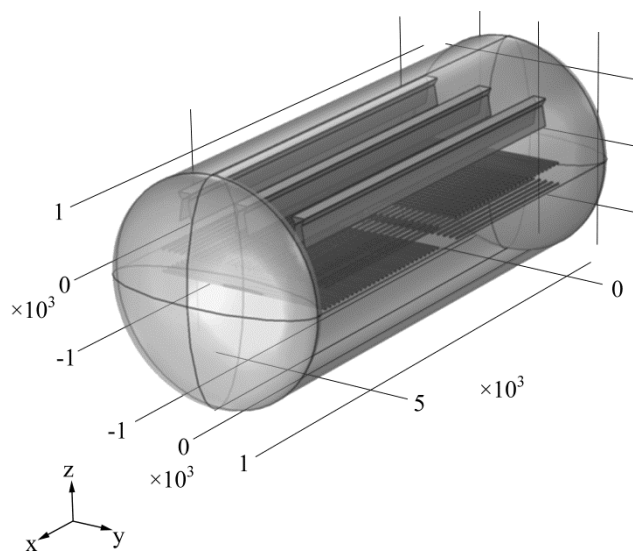


Рис. 12. Электродегидратор с дополнительной системой электродов в виде конфузора и диффузора.

Анализ используемых в мировой практике для разделения водонефтяных эмульсий форм и размеров электродов позволил выбрать для конструктивного воплощения электрокоалесценторы с системой электродов, подобной трубе Вентури. Для повышения степени обезвоживания водо-

нефтяной эмульсии рекомендовано существующие конструкции электродегидраторов, в зависимости от степени обводненности нефтепродукта, оснастить дополнительной 3-ступенчатой рабочей зоной, состоящей из: 1 – конфузора; 2 – зоны постоянного сечения; 3 – диффузора (рис. 12). Это позволит добиться обезвоживания нефтепродуктов без существенных дополнительных затрат. Такая конструкция дает возможность в одном рабочем объеме аппарата организовать две ступени контакта эмульсии с электрическим полем, что приводит практически к полному обезвоживанию обрабатываемого нефтепродукта. На эту конструкцию был получен патент [14].

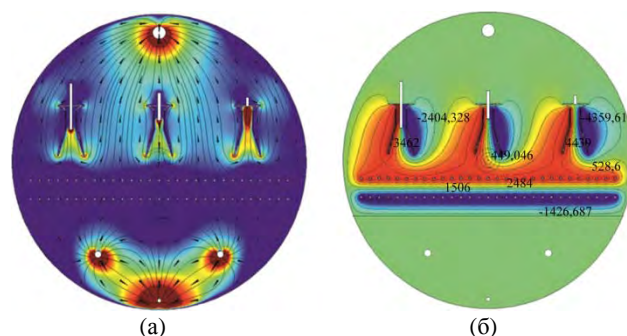


Рис. 13. Поле скорости течения жидкости (а) и электрическое поле (б), рассчитанные для модернизированного варианта при разных условиях ввода «сухого» нефтепродукта в верхнюю часть диффузора с полным перекрытием вторичного потока на вход дополнительного коалесцентора.

На основе произведенных расчетов предложено в существующих электродегидраторах в дополнение к плоской системе электродов установить электроды, образующие каналы для прохождения нефти вначале через конфузор, затем через зону постоянного сечения и на последнем этапе – через диффузор, и организовать процесс с возвратом части выходящего потока сухого нефтепродукта. Это позволило изменить структуру потоков в электродегидраторе и увеличить степень обезвоживания нефтепродукта. Результаты проведенных расчетов для модернизированной конструкции электродегидратора представлены на рис. 13.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование электрического поля существенно интенсифицирует процесс разрушения и слияния капель воды только при оптимальных значениях напряженности электрического поля. Предложена модель, которая дает возможность проанализировать происходящие процессы и выбрать форму, размеры, режимы работы электрогидродинамических устройств с учетом особенностей разрушения и слияния капель.

Учет описанных эффектов позволит: 1) добиться мелкого диспергирования в электродис-

пергаторах и быстрого слияния капель в электрокоагуляторах; 2) избежать электрического замыкания электродов в рабочей зоне электродиспергаторов и электрокоагуляторов; 3) выбирать конструкцию, размеры, режимы работы электрогидродинамических устройств на основе моделирования процессов с учетом особенностей разрушения и слияния капель в данных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tarantsev K.V., Tarantseva K.R. Algorithm for Analysis of Electrohydrodynamic Emulsifiers. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2001, **37**(11–12), 556–558.
2. Tarantsev K.V., Tarantseva K.R. Designs of Electrohydrodynamic Emulsifiers. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2002, **38**(7–8), 444–446.
3. Tarantsev K.V., Tarantseva K.R. Optimization of Parameters for Electrohydrodynamic Emulsifiers. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2002, **38**(9–10), 576–578.
4. Tarantsev K.V. Electrohydrodynamic Flows of Media Along the Interface between Gas–liquid Phases. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2009, **45**(11–12), 681–685.
5. Tarantsev K.V. Study of Electrohydrodynamic Flows at a Liquid-liquid Phase Interface. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2010, **46**(1–2), 64–68.
6. Tarantsev K.V. Electrohydrodynamic Effects at a Liquid-liquid Interface Using Glass Screens between Electrodes. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2010, **46**(3–4), 130–136.
7. Torza S., Cox R.G., and Mason S.G. Electrohydrodynamic Deformation and Burst of Liquid Drops. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. 1971, **269**, 295–319.
8. Taylor G.I. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1964, **291**, 159–166.
9. Беньковский, В.Г. Диспергирование воды в электрическом поле. *Коллоидный журнал*. 1953, (1), 3–5.
10. Панченков Г.М., Цабек Л. К. *Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле*. М.: Химия, 1969. С. 181.
11. Jong-Wook Ha and Seung-Man Yang. Electrohydrodynamics and Electrorotation of a Drop with Fluid Less Conductive than that of the Ambient Fluid. *Phys. Fluids*. 1999, **12**(4), 764–772.
12. Jong-Wook Ha and Seung-Man Yang, Effect of Nonionic Surfactant on the Deformation and Breakup of a Drop in an Electric Field. *J. Fluid Mech.* 2000, **405**, 131–156.
13. Etienne Lac and G. M. Homsy. Axisymmetric Deformation and Stability of a Viscous Drop in a Steady Electric Field. *J. Fluid Mech.* 2007, **590**, 239–264.
14. RU 24525513 C1 2010.11.09. Таранцев К.В. (RU) *Устройство для разделения водонефтяных эмульсий в электрическом поле*.

Поступила 24.07.12

После доработки 15.10.12

#### Summary

The paper considers the results of physical and mathematical modeling of production and destruction of oil-water emulsions in COMSOL Multiphysics. The outcomes are presented of the simulation of electric fields, as well as of the velocity and pressure fields, all in the boundary conditions corresponding to the developed apparatus. Certain embodiments of electric dispensers and elektro-dehydrators are suggested, based on the analysis of the data obtained.

*Keywords: electric dispenser, design, modernization, physico-chemical characteristics of emulsion, modeling environments, diameter of a drop, intensity of a field.*



# Single Crystal X-ray Structure Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

A. Nateprov<sup>a</sup>, V. Ch. Kravtsov<sup>a</sup>, G. Gurieva<sup>b</sup>, S. Schorr<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,*

*Academiei str. 5, Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova, [alexandr.nateprov@phys.asm.md](mailto:alexandr.nateprov@phys.asm.md)*

<sup>b</sup>*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Hahn Meitner Platz 1, D-14109, Berlin, Germany*

The crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) has been investigated using two types of structure models known as stannite and kesterite. The single crystal X-ray diffraction study has been performed for two CZTSe single crystals samples obtained by the Bridgman (I) and chemical transport reaction (II) methods. The best refinement was obtained for the model in the space group  $I-42m$ , which suggests that copper and zinc atoms alternate in the  $d$  Wickoff position of the space group and statistically occupy it with equal probability.

*Keywords: crystal structure, stannite, kesterite, X-ray diffraction.*

УДК 548

## INTRODUCTION

The  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) compound is known to be a promising material for absorber layers in thin film solar cells since it has the optical band-gap energy of 0.94–1.5 eV and a large optical absorption coefficient. The CZTSe-based thin film solar cells with the efficiency of 10.1% have been recently manufactured using hydrazine-based solution-processing [1]. However, despite the extensive investigations of bulk and thin films of CZTSe compound, to the best of our knowledge, there are no data on its crystal structure based on single crystal X-ray diffraction measurements. All current investigations of the crystal structure of this compound are based on powder diffraction measurements. From the data obtained earlier elsewhere, two models of crystal structure of CZTSe can be specified, namely, stannite and kesterite. These structures are closely interrelated but belong to different space groups:  $I-42m$  (stannite) and  $I-4$  (kesterite) and they differ by cations (Cu and Zn) distribution [2]. First results of powder X-ray refinement [3] suggest that CZTSe crystallizes in the stannite structure. The stannite structure is also confirmed in [4]. However, from X-ray and neutron diffraction investigations, the kesterite structure is considered to be preferable for CZTSe [5, 6], and, what is more, the anti-sites  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  and  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  are detected [6]. Theoretical calculations in [7, 8] predicted that the kesterite structure is the most stable phase for CZTSe, still little difference in the total energy and enthalpy of the formation makes both types of structures possible for CZTSe. In the present research, we are the first to report the details and results of the X-ray investigations of CZTSe single crystals.

## EXPERIMENT

Two kinds of single crystals prepared by the Bridgman method and the chemical transport reaction method were used for the present investigation.

The CZTSe crystals are formed via peritectic reactions at 1063K [9], which complicates their preparation by crystallization of the melt. We have prepared crystals of the CZTSe compound using the Bridgman method. Synthesis was carried out in an evacuated and sealed quartz ampoule covered inside with graphite; Cu-99.9999, Zn-99.9999, Sn-99.9999, Se-99.999 were used as the initial elements. In order to avoid a peritectic reaction and appearance of ZnSe as a secondary phase during the crystallization process, both the synthesis of CZTSe from the initial elements and the subsequent crystallization were carried out at the temperature of 50K below the temperature of a peritectic reaction. Moreover, the melt composition used for the crystal growth was slightly displaced from the stoichiometry line of CZTSe of the phase diagram  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{ZnSe}$  towards  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . The melt cooling rate was 2 K/h. The samples for X-ray measurements were selected from the bottom part of the ingot. The procedure for the preparation of a single crystal using the chemical transport reaction method was similar to [10].

The composition of the sample was tested by EDAX. The content of elements in the samples is given in Table 1.

**Table 1.** The content of elements in samples

Element, At.%	Cu	Zn	Sn	Se
Sample I	28.91	9.66	13.11	48.32
Sample II	25.22	12.00	13.37	49.42

The X-ray diffraction data were obtained at room temperature using an *Xcalibur E* diffractometer supplied with an EOS CCD space detector and a monochromatic source of  $\text{MoK}\alpha$  radiation (graphite monochromator). The data were collected and processed using the program CrysAlisPro (Oxford Diffraction Ltd., version 1.171.33.66) and were corrected for the Lorentz and polarization effects and ab-

**Table 2.** Results of refinement and experimental details for I and II single crystals of CZTSe

Sample	I	II
Empirical formula	Cu <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> SnZn	Cu <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> SnZn
Formula weight	626.98	626.98
Temperature	293(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal
Space group	<i>I</i> -42 <i>m</i>	<i>I</i> -42 <i>m</i>
Unit cell dimensions	$a = b = 5.6884(3)$ Å $c = 11.3472(13)$ Å	$a = b = 5.6954(17)$ Å $c = 11.3475(6)$ Å
$c/2a$	0.9974	0.9962
Volume	$367.17(5)$ Å <sup>3</sup>	$368.09(2)$ Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2	2
Density (calculated)	5.671 Mg/m <sup>3</sup>	5.657 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	32.012 mm <sup>-1</sup>	31.933 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	548	548
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.59 to 32.42°	3.59 to 32.49°
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	4583	5165
Independent reflections	378 [ <i>R</i> (int) = 0.0771]	381 [ <i>R</i> (int) = 0.1563]
Completeness to $\theta_{\max}$	100.0 % ( $\theta_{\max} = 32.42^\circ$ )	100.0 % ( $\theta_{\max} = 32.49^\circ$ )
Max. and min. transmission	0.4468 and 0.1420	0.5676 and 0.1844
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	378 / 0 / 14	381 / 0 / 16
Goodness-of-fit on $F^2$	1.004	1.000
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0234, <i>wR</i> 2 = 0.0487	<i>R</i> 1 = 0.0367, <i>wR</i> 2 = 0.0913
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0304, <i>wR</i> 2 = 0.0508	<i>R</i> 1 = 0.0458, <i>wR</i> 2 = 0.0991
Absolute structure parameter	0.00(3)	-0.02(4)
Extinction coefficient	0.0426(13)	0.0097(10)
Largest diff. peak and hole	1.221 and -1.134 e. Å <sup>-3</sup>	1.457 and -1.226 e. Å <sup>-3</sup>

**Table 3.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for CZTSe

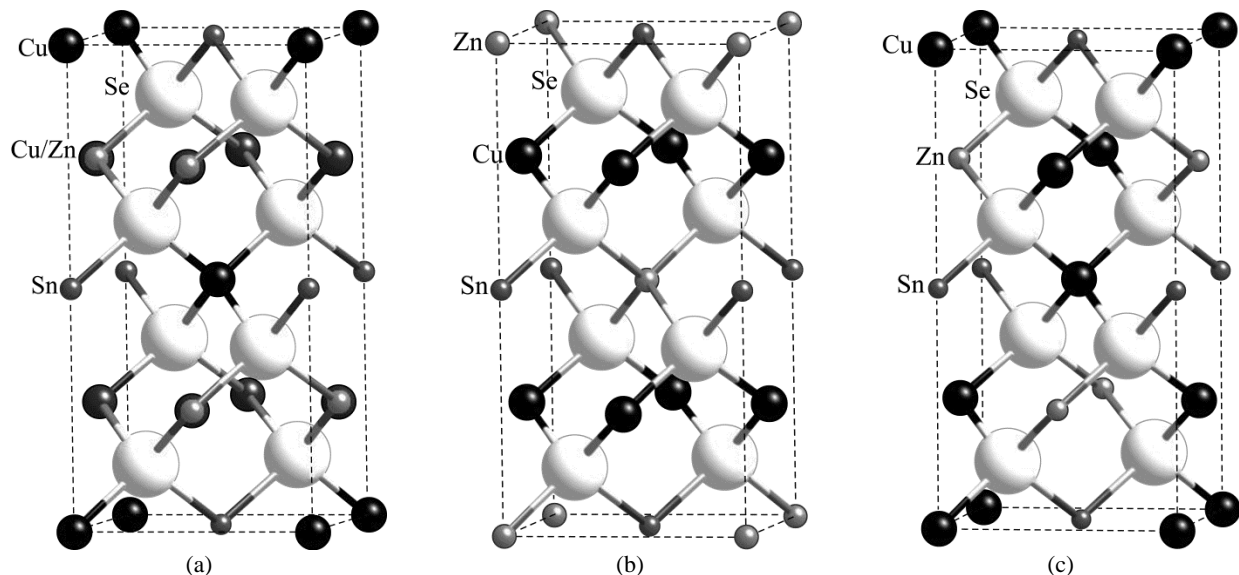
Atom	Wickoff position/Site occupation factor	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Cu(2)	2 <i>a</i> / 0.125	0	0	0	19(1) [21(1)]
Cu(1)	4 <i>d</i> / 0.125	0	5000	2500	17(1) [27(4)]
Zn(1)	4 <i>d</i> / 0.125	0	5000	2500	17(1) [13(3)]
Sn(1)	2 <i>b</i> / 0.125	5000	5000	0	13(1) [15(1)]
Se(1)	8 <i>i</i> / 0.5	7416(1) [7417 (1)]	7416(1) [7417(1)]	6287(1) [6289(1)]	12(1) [14(1)]

sorption [11]. The structure was refined by the full matrix least squares method on  $F^2$  with anisotropic displacement parameters using the program SHELXL [12].

## RESULTS AND DISCUSSION

Best results of the structure refinement for both samples were obtained for the model in the space group *I*-42*m* and are summarized in Tables 2 and 3.

Table 2 shows that the sample prepared from melt (I) has a  $c/2a$  value closer to 1 than sample (II) prepared using chemical transport. The ideal stannite and kesterite structures should have  $c/2a$  ratio  $c/2a = 1$  [7], thus the sample prepared from melt corresponds better to the ideal model. Best final *R* indices in both cases were obtained on the assumption that copper and zinc atoms alternate in *d* Wickoff position of the unit cell and statistically occupy it



**Fig. 1.** Final (a), stannite (b) and kesterite (c) models of CZTSe structure.

with equal probability and other Cu atoms are situated in 2a position (Table 3, Fig. 1).

$U(\text{eq})$  are defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor. Data for II are given in square brackets when it differs from I.

As follows from Table 3, the difference in structural parameters of I and II do not exceed three standard deviations.

The data are deposited as CIF files at the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen, 76344 Germany (fax: +49 7247808666; E-mail: [crysdta@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdta@fiz-karlsruhe.de); CSD#424774); the data can be obtained by addressing the Fachinformationszentrum and giving the CSD number.

2d positions because in the space group  $I-42m$  the corresponding four 4d positions are equivalent (Fig. 1a).

The refinement procedure has been also carried out for the conventional stannite (space group  $I-42m$ ) model (Fig. 1b) and two kesterite (space group  $I-4$ ) models: conventional model (Fig. 1c) and a similar model when 2c and 2d positions are statistically occupied by copper and zinc with equal probability. The results are listed in Table 4.

Thus X-ray data on single crystals confirm the earlier neutron diffraction measurements [6] of kesterit-like structure of CZTSe. At the same time it should be noted that the best model of refinement suggests the  $I-42m$  space group for CZTSe.

**Table 4.** Final  $R$  values for different models

Sample I			
Model	Stannite	Kesterite (Conv.)	Kesterit (Desord.)
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1=0.0263$ $wR2 = 0.0659$	$R1 = 0.0292$ $wR2 = 0.0558$	$R1 = 0.0291$ $wR2 = 0.0556$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0339$ $wR2 = 0.0693$	$R1 = 0.0399$ $wR2 = 0.0601$	$R1 = 0.0399$ $wR2 = 0.0599$
Sample II			
Model	Stannite	Kesterite (Conv.)	Kesterit (Desord.)
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0384$ $wR2 = 0.1051$	$R1 = 0.0442$ $wR2 = 0.0964$	$R1 = 0.0445$ $wR2 = 0.0972$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0481$ $wR2 = 0.1150$	$R1 = 0.0575$ $wR2 = 0.1028$	$R1 = 0.0579$ $wR2 = 0.1037$

The best model of a structure has been obtained for the space group  $I-42m$ , but the arrangement of Cu atoms is similar to the kesterite structure. However, it does not match the conventional kesterite (space group  $I-4$ ) structure with independent 2c and

## CONCLUSIONS

To summarize, the X-ray diffraction investigation of single crystals has been carried out for two samples of CZTSe prepared using the Bridgman and chemical transport reaction methods. The most suitable model that fits for both samples has been obtained in  $I-42m$  space group. A better refinement was obtained for the CZTSe single crystal prepared using the Bridgman method. The final model of the structure suggests that 2a Wickoff positions of the unit cell are occupied by Cu atoms and  $d$  positions are statistically occupied by copper and zinc atoms with equal probability. This model has main features of the kesterit structure, but belongs to the  $I-42m$  space group unlike the conventional kesterit structure with the  $I-4$  space group.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Professor E. Arushanov for his valuable remarks and Dr. V. Tezlevan for sample II preparation. The financial support from the projects



STCU no. 5402 and IRSES PVICOKEST (Grant Agreement no. 269167 is acknowledged.

#### REFERENCES

1. Barkhouse D.A.R., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T.K., Mitzi D.B. Device Characteristics of a 10.1% Hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$  Solar Cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20**, (2012), 6–11.
2. Hall S.R., Szymanski J.T. and Stewart J.M. Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ , and Stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ , Structurally Similar but Distinct Minerals. *Canadian Mineralogist*, **16**, (1978), 131–137.
3. Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Dydchak I.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., and Marchuk O.V. Single Crystal Preparation and Crystal Structure of the  $\text{Cu}_2\text{Zn/Cd,Hg/SnSe}_4$  Compounds. *J. of Alloys Compd.*, **340**, (2002), 141–145.
4. Wibowo R.A., Kim W.S., Munir B., and Kim K.H. Growth and Properties of Stannite-Quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin Films Prepared by Selenization of Sputtered Binary Compound Precursors. *Advanced Material Research*, **29–30**, (2007), 79–82.
5. Siebentritt S. and Schorr S. Kesterites – a Challenging Material for Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, (2012), **20**, 512–519.
6. Schorr S. The Crystal Structure of Kesterite Type Compounds: A Neutron and X-ray Diffraction Study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, (2011), 1482–1488.
7. Persson C. Electronic and Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *J. Appl. Phys.*, **107**, (2010), 053710.
8. Maeda T., Nakamura S. and Wada T. Phase Stability and Electronic Structure of In-free Photovoltaic Semiconductors,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by First-principles Calculation. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.1165, (2009), 1165–M04-03.
9. Olekseiuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V. Fazovi Ravnovagi v Kvazipotriinii Sistemi  $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Fizika i chimiya tverdogo tila*, **2**, (2001), 195–200.
10. Nitsche R., Sargent D. F. and Wild P. Crystal Growth of Quaternary Chalcogenides by Iodine Vapour Transport. *J. Cryst. Growth* **1** (1967) 52–53.
11. Clark R.C., Reid J.S. The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals. *Acta Cryst. A*, **51**, (1995), 887–897.
12. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Cryst. A*, **64**, Part 1, (2008), 112.

Received 20.07.12

#### Реферат

Кристаллическая структура соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  была исследована с использованием в качестве прототипов двух структур: кестерита и станнита. Рентгеноструктурные измерения проведены на монокристаллах, полученных методом Бриджмена (I) и методом химических транспортных реакций (II). Наилучшее совпадение получено для модели с пространственной группой  $I-42m$  и в предположении, что атомы меди и цинка с равной вероятностью распределения занимают  $d$  Wickoff позиции пространственной группы.

Ключевые слова: кристаллическая структура, станнит, кестерит, рентгеноструктурный анализ.

# Метод измерения поглощенной энергии в электрических разрядах наносекундной длительности

Л. М. Василяк, А. В. Красночуб

Объединенный институт высоких температур РАН,  
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, e-mail: [vasilyak@ihed.ras.ru](mailto:vasilyak@ihed.ras.ru)

Описан метод измерения поглощенной энергии в нелинейной нагрузке с помощью шунта обратного тока. Рассмотрены конструктивные отличия шунта обратного тока и особенности его применения для исследований высоковольтных (10–100 кВ) импульсов наносекундной длительности. Приведены экспериментальные результаты использования данного метода для исследования поглощения энергии при высоковольтном импульсном разряде в газе.

*Ключевые слова:* токовый шунт, наносекундное временное разрешение, измерение поглощенной энергии, высоковольтные импульсы напряжения, наносекундный импульсный электрический разряд.

УДК 533.9.07

## ВВЕДЕНИЕ

Высоковольтные импульсы наносекундной длительности используются для создания низкотемпературной плазмы с высокой концентрацией возбужденных и ионизованных частиц [1] в лазерах, источниках света и ультрафиолетового излучения, коммутаторах [2] и других устройствах, например для диагностики ударных волн и управления скоростью горения газовых смесей [3]. Именно с помощью импульсного высоковольтного разряда можно создать плазму с высокими значениями электрического поля и наработать значительное количество радикалов, возбужденных частиц и ионов без существенного нагрева газа. В [4] показано, что благодаря импульсному высоковольтному разряду, в сравнении со стационарным, при его одинаковой средней мощности можно увеличить концентрацию атомов ртути в возбужденном состоянии  $6^3P_1$  более чем в 10 раз. Оптимизация характеристик электрического разряда для прикладных задач требует знания величины вложенной в него энергии. Диссипацию последней при электрическом пробое пытаются определить как непосредственно при экспериментальных исследованиях [5], так и расчетным путем [6]. Применение высокоразвитой техники высоковольтных измерений [7] при работе с короткими импульсами наносекундной длительности затруднено. Это связано с тем, что при измерении импульсных сигналов с высокими скоростями роста напряжения ( $\sim 10^{12}$ – $10^{13}$  В/с) возникают искажения измеряемого сигнала в системе диагностики на монтажных емкостях и индуктивностях, на измерения влияют значительные электромагнитные наводки, при воздействии на нелинейную нагрузку диссипация энергии происходит с разной скоростью за время воздействия импульса

напряжения. Для вычисления диссипации энергии необходимо одновременно измерять ток и напряжение, что не всегда можно сделать в силу конструктивных особенностей того или иного устройства. Однако при достаточно коротких импульсах наносекундной длительности, которые подводятся к нагрузке по передающей линии с постоянным волновым сопротивлением, связь между током и напряжением задается волновым сопротивлением линии, поэтому достаточно измерять только один параметр – ток или напряжение в линии. Другим важным свойством длинной передающей линии является отражение энергии от несогласованной нагрузки обратно в линию. На этом свойстве основан метод импульсной рефлектометрии для определения расстояния до мест повреждений кабельных линий. По виду отраженного сигнала можно также установить вид повреждения кабеля, например обрыв или повреждение изоляции. В случае линий с малым затуханием или достаточно коротких линий, когда потери в линии достаточно малы, а также мало искажение формы наносекундного импульса, можно определить величину энергии, поглощенной в несогласованной нагрузке, если сравнить энергии начального импульса и импульса, отраженного от нагрузки. Данная работа посвящена разработке бесконтактного метода измерения поглощенной энергии в импульсных электрических разрядах наносекундной длительности, которые служат нелинейной нагрузкой для передающей линии.

## ОСНОВЫ МЕТОДА

Используемый метод измерения энергии, поглощенной в нелинейной нагрузке, например импульсном электрическом разряде, основан на свойствах отражения электромагнитного сигнала

ла, идущего по длинной передающей линии от несогласованной нагрузки [8]. Для длинной передающей линии связь между волновым сопротивлением  $Z$ , током  $I$  и напряжением  $U$  задается соотношением  $U = IZ$ . Таким образом, используя линию с известным  $Z$ , достаточно измерять только ток. Электрическая мощность бегущего по линии импульса  $P = IU = ZI^2 = U^2/Z$ . Энергия импульса  $W = \int I^2(t)Z dt$ .

Если нагрузка не согласована с передающей линией, то часть энергии электрического импульса отражается от нее. Нелинейная нагрузка не всегда согласована с передающей линией, и всегда часть энергии будет отражаться. Если измерить энергию импульса, идущего к нагрузке, и энергию импульса, отраженного от нагрузки, то их разность даст величину поглощенной энергии:  $\Delta W = \int I_i^2(t)Z dt - \int I_r^2(t)Z dt$ , где  $I_i(t)$  и  $I_r(t)$  – токи падающего импульса и отраженного от разрядной ячейки импульса соответственно. Здесь рассмотрен частный, но широко распространенный на практике случай короткозамкнутой нелинейной нагрузки. В общем случае при вычислении энерговклада надо учитывать прошедший импульс.

Для корректного применения данного метода следует обратить особое внимание ещё на три принципиальных момента: во-первых, необходимо использовать для передачи импульсов напряжения от генератора к нагрузке линию с заведомо постоянным волновым сопротивлением; во-вторых, длину передающей линии и место расположения датчика в ней нужно выбирать таким образом, чтобы падающий и отраженный импульсы не накладывались друг на друга, однако при этом не использовать слишком длинные кабельные линии (например, более 20–50 м для импульсов с фронтом 2–3 нс, причем предельная длина зависит от типа кабеля и его диаметра), так как при большей длине расплывание фронта и затухание импульса начинают вносить заметную ошибку [9] для наносекундных импульсов, и, в-третьих, необходимо точно учитывать долю энергии, которая вкладывается в реактивную составляющую.

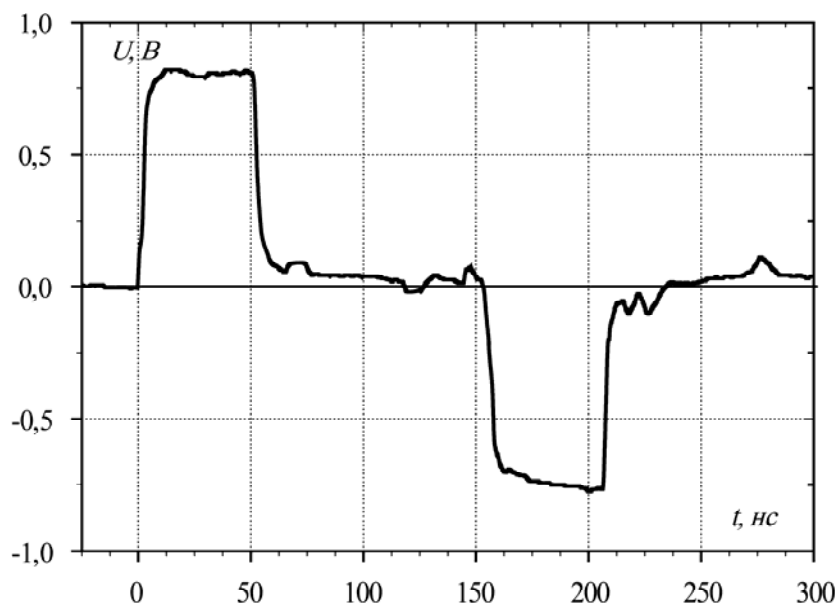
Токи падающего и отраженного импульсов в коаксиальном кабеле удобнее всего измерять с помощью шунта обратного тока (ШОТ), который включен в разрыв оплетки кабеля. Размеры ШОТ должны быть много меньше длины, которую занимает фронт импульса в кабеле.

В качестве нелинейной нагрузки мы использовали коаксиальную газоразрядную ячейку, вдоль оси которой размещена газоразрядная трубка (длиной от 0,5 до 1,5 м), окруженная металлическим экраном. Разрядная ячейка была

сконструирована таким образом, чтобы в предположении металлической проводимости плазмы ее волновое сопротивление равнялось волновому сопротивлению кабельной линии. Тем не менее для любой конструкции возможны погрешности в измерении энерговклада за счет потери части электромагнитной энергии при излучении в окружающее пространство и токов утечки через монтажные емкости и индуктивности. И часть обратного тока может протекать не по оплетке кабеля, а по заземленным металлоконструкциям. При этом часть энергии может накапливаться в паразитных RC и LC контурах, а затем перераспределяться, частично поглощаясь в нагрузке и частично возвращаясь в передающую линию. Всё это приводит к искажениям отраженного импульса, не связанным с вкладом энергии непосредственно в нагрузку.

Для определения вносимой этими причинами погрешности и для повышения точности измерения энерговклада следует сравнивать отраженные от разрядного промежутка импульсы с отраженными импульсами, когда заведомо нет пробоя и не происходит диссипация энергии в плазме разряда, а потери энергии имеют место только за счет вышеуказанных причин. В качестве такого эталонного импульса мы брали отраженный от разрядной ячейки импульс в отсутствие пробоя (рис. 1), для чего в одном случае разрядная трубка откачивалась до глубокого вакуума ( $10^{-5}$  торр), в другом – внутрь трубки вводился точно подогнанный металлический стержень, моделирующий плазму. Таким образом, сравнивая отраженный импульс при возникновении пробоя с эталонным, мы с большей точностью определяли вклад энергии непосредственно в разряд. Для повышения точности измерений и для автоматической обработки экспериментальных данных синхронизацию регистрирующего прибора, в качестве которого мы использовали цифровой осциллограф, производили от падающего импульса. Поскольку длина линии является стабильной величиной, а длительность фронта падающего импульса составляла 1–3 нс, то точность привязки отраженных импульсов к эталонному отраженному импульсу была не менее 0,2 нс.

Эта методика применима для исследования не только импульсного пробоя в газоразрядных трубках, но и любых других нелинейных нагрузок, например искрового и барьерного разрядов. При работе с высокими напряжениями следует учитывать, что в зависимости от конструкции разрядной камеры и подводных линий возможно возникновение неконтролируемых разрядов (коронного и стримерного), а так как условия их возникновения очень зависят от полярности



**Рис. 1.** Типичная оциллограмма с ШОТ падающего (положительная полярность) и отраженного импульсов (отрицательная полярность).

напряжения, то необходимо выполнять калибровку как для положительных, так и для отрицательных полярностей напряжения во всём диапазоне рабочих напряжений.

#### КОНСТРУКЦИИ И КАЛИБРОВКА ШОТ

Шунт обратного тока представляет собой низкоиндуктивный резистор, который помещен в разрыв оплетки коаксиального кабеля и не изменяет его геометрию. При работе с сигналами, содержащими высокочастотные гармоники, с целью уменьшения индуктивности датчика и увеличения полосы пропускания в качестве ШОТ используют тонкостенный цилиндр, изготовленный из фольги высокоомного материала [10], например титана. Однако при работе с высоковольтными импульсами простого уменьшения индуктивности ШОТ недостаточно. Для пояснения этого рассмотрим конструкции ШОТ, изображенные на рис. 2. При использовании сплошной фольги (рис. 2А) высокочастотные гармоники распространяются по тонкому скин-слою [11]. Так как съём сигнала осуществляется с внешней поверхности фольги, а магнитное поле не успевает проникнуть на достаточную глубину в ее толщину, чтобы обеспечить протекание тока по внешней поверхности, то такой шунт, среза высокочастотные гармоники, будет неверно отображать короткий фронт импульса.

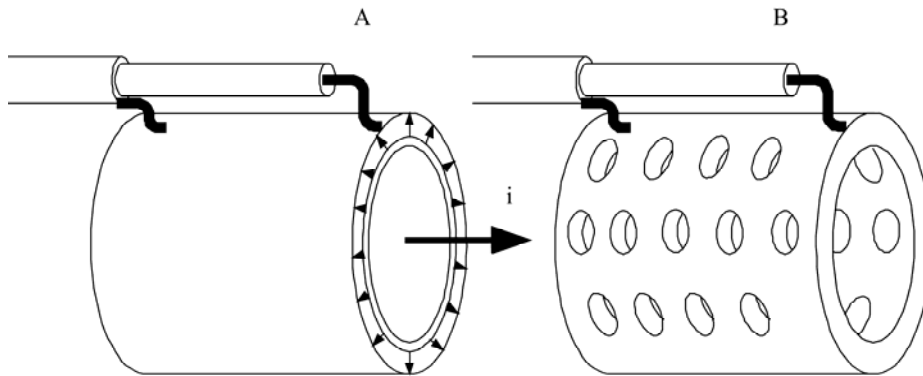
Для коаксиального трубчатого шунта время нарастания сигнала определяется диффузией магнитного поля через его стенку [12]:

$$t_r = 0,237\mu_0 d^2 / \rho, \quad (1)$$

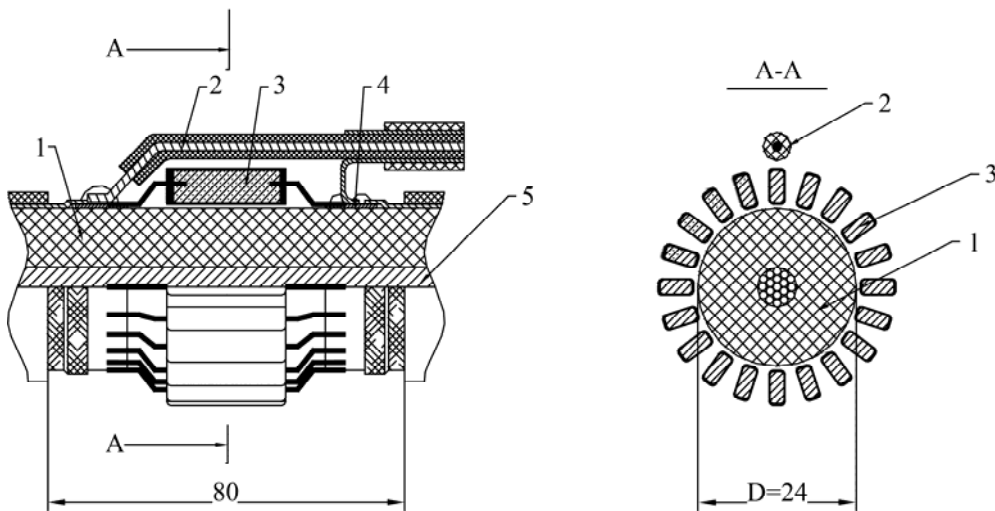
где  $\mu_0$  – магнитная проницаемость;  $d$  – толщина стенки шунта;  $\rho$  – удельное сопротивление мате-

риала шунта. Это время определяет минимально разрешимую длительность фронта ШОТ из фольги [13]. Из (1) видно, что чем толще стенка шунта, тем ниже временные характеристики, но, с другой стороны, чем тоньше его стенка, тем меньшие токи можно измерять с помощью ШОТ из-за нагрева фольги. В случае нагрева шунта во время импульса его сопротивление меняется, в результате чего меняется характеристика ШОТ. Это особенно важно учитывать при измерении на высоких частотах следования импульсов или больших величинах импульсных токов ( $> 10$  кА), поскольку стенки шунта в этом случае должны быть толстыми, чтобы уменьшить его нагрев. Характеристики ШОТ из толстой фольги можно улучшить, прорезав в последней отверстия (рис. 2В) [14], что позволяет увеличить рабочую полосу частот более чем в три раза и измерять импульс с амплитудой 25 кВ в линии с волновым сопротивлением 75 Ом с разрешением 0,5 нс, в то время как применение шунта из сплошной титановой фольги не позволяет достигнуть разрешения сигнала более чем 1,5 нс. Наличие отверстий не устраняло проблему перегрева ШОТ при высокой частоте следования импульсов.

Для решения задачи обеспечения достаточной полосы пропускания и возможности работы на частотах 1,2 кГц без перегрева мы изготовили шунт обратного тока из параллельно соединенных низкоиндуктивных объемных резисторов ТВО-0,125 Вт-3 Ом (рис. 3). Такая конструкция шунта проста в изготовлении и обеспечивает временное разрешение  $\sim 1$  нс. Промежутки между сопротивлениями способствуют проникновению магнитного поля и тока на внешнюю поверхность шунта, что дает возможность измерять



**Рис. 2.** ШОТ из сплошной фольги в виде цилиндра, диаметр которого равен диаметру оплетки силового кабеля (не показан) (А). Показаны подключение измерительного кабеля к внешней поверхности шунта и распространение импульсного тока от внутренней поверхности к внешней. ШОТ с отверстиями в фольге для улучшения частотной характеристики в области высоких частот (В).



**Рис. 3.** ШОТ: слева – продольное сечение; справа – поперечное сечение. 1 – коаксиальный кабель; 2 – кабель, идущий к осциллографу; 3 – низкоиндуктивные резисторы; 4 – медная фольга; 5 – центральная жила кабеля.

большие токи без искажений сигнала. Симметрично расположенное большое количество (не менее 10) низкоиндуктивных резисторов позволяет свести влияние индуктивности к минимуму, и при этом не ухудшаются условия для протекания высокочастотных гармоник тока. ШОТ должен иметь линейный размер много меньше длины фронта импульса в кабеле. В таком случае шунт является точечной нагрузкой и не искажает сигнал.

Коэффициент деления такого ШОТ можно рассчитать, но мы рекомендуем выполнять калибровку, так как при работе с высоким напряжением и с очень быстро протекающими процессами возникает множество побочных явлений, которые не поддаются расчету. Реальное сопротивление ШОТ зависит от качества его изготовления и типа выбранных резисторов. Поэтому для проведения корректных измерений необходима калибровка временных и амплитудных характеристик шунта. В настоящей работе для калибровки мы использовали генератор импульсов на отрезках кабелей (рис. 4).

Кабель 6, в разрыве оплетки которого был размещен калибруемый ШОТ, заряжался до напряжения  $U_0$ . С помощью разрядника высокого давления РГЛ-2 один конец кабеля заземлялся. После коммутации по кабелю распространяется волна напряжения с амплитудой  $U_0$ , фронт волны определяется временем коммутации разрядника, которое при давлениях в разряднике более 2 атм существенно меньше 1 нс и достигает 0,1–0,2 нс при давлении в разряднике 10 атм. Ток в волне  $I = U_0/Z$ . Длительность импульса определяется электрической длиной линии, которая определяется временем прохождения по линии фронта импульса, электрическая длина коаксиальных кабелей с изоляцией из полиэтилена длиной один метр равна  $\sim 5$  нс. Электрическую длину линии следует выбирать больше 20–100 нс, чтобы на измерения амплитуды не влияли переходные процессы в коммутаторе. Для повышения точности калибровка шунта должна проводиться при нескольких разных значениях зарядного напряжения, перекрывающих весь рабочий диапазон. Это необходимо для про-

верки линейности ШОТ. Отклонение выходного сигнала от линейной зависимости чаще всего указывает на некачественную сборку ШОТ или на плохую изоляцию, в результате чего на ШОТ возникает коронный разряд. В описываемом далее эксперименте мы проводили калибровку в диапазоне 5–50 кВ (рис. 5).

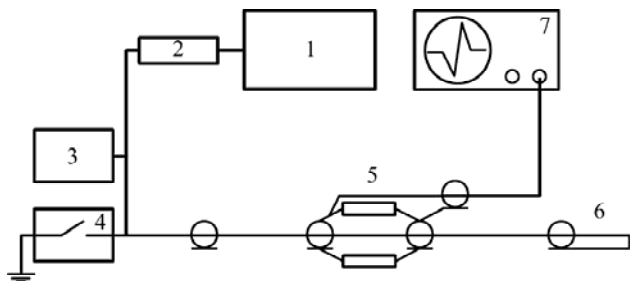


Рис. 4. Схема калибровки ШОТ: 1 – высоковольтный источник; 2 – зарядный резистор  $R = 200 \text{ МОм}$ ; 3 – киловольтметр С-196; 4 – разрядник РГЛ-2; 5 – шунт обратного тока; 6 – кабель РК-50-24-17; 7 – осциллограф Tektronix TDS-640 А.

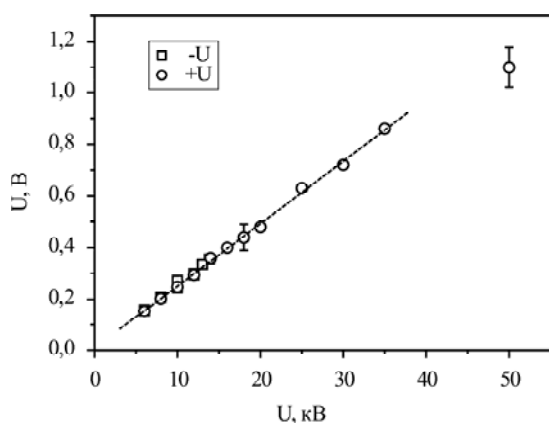


Рис. 5. Калибровочная кривая ШОТ.

Следует время от времени повторять калибровку, так как через шунт проходят большие токи ( $100 \text{ А} \div 1 \text{ кА}$ ), поэтому возможно изменение характеристик его работы из-за выгорания резисторов в месте контакта электрических вводов и графитовой массы.

Для устранения электромагнитных помех измерительная аппаратура была помещена в экранированную комнату, на входе в которую стояли ВЧ фильтры на линиях сетевого питания, измерительные кабели были проложены в экранированных каналах. Помехи, возникающие вблизи области соединения измерительного кабеля с ШОТ, хорошо устраняются навивкой измерительного кабеля на ферритовое кольцо, количество витков вокруг кольца подбирается экспериментально.

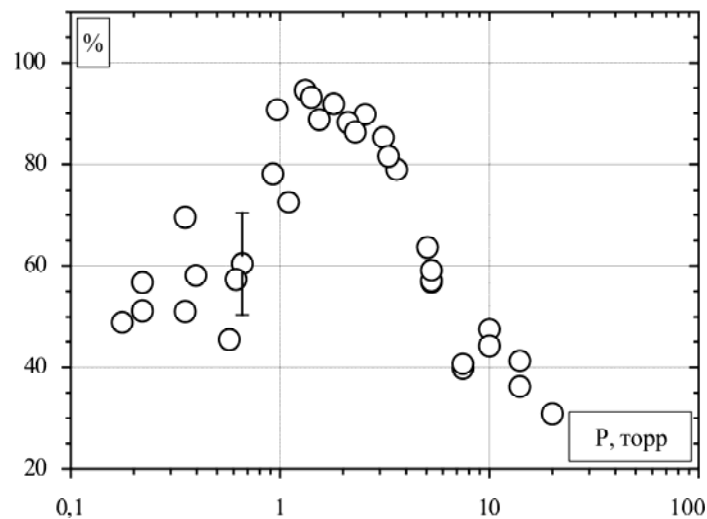
#### ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГОВКЛАДА В ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ

Импульсный электрический разряд создавался в цилиндрической газоразрядной трубке, окруженной металлическим экраном для созда-

ния коаксиальной геометрии, похожей на продолжение коаксиального кабеля. Высоковольтный электрод газоразрядной трубки соединялся с центральной жилой кабеля, а низковольтный был короткозамкнут на внешний экран, который соединялся с оплеткой кабеля с обеспечением максимальной согласованности волновых сопротивлений. Отношение диаметров экрана и внутреннего диаметра разрядной трубки выбиралось таким образом, чтобы в приближении металлической проводимости плазмы волновое сопротивление разрядной ячейки равнялось  $50 \text{ Ом}$ . В разрыв оплетки высоковольтного кабеля устанавливается шунт обратного тока, сигнал с которого регистрировался с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS-640 А. Высоковольтные импульсы с напряжением  $U = 20\text{--}30 \text{ кВ}$  как отрицательной, так и положительной полярности длительностью  $50 \pm 5 \text{ нс}$  от генератора импульсов с частотой  $1,2 \text{ кГц}$  подавались по коаксиальному кабелю РК-50-24 с волновым сопротивлением  $50 \text{ Ом}$  на высоковольтный электрод газоразрядной трубки.

После калибровки ШОТ, перед началом исследований необходимо выполнить описанные выше измерения отраженных сигналов без разряда для определения опорного импульса с учетом возможной неконтролируемой диссипации энергии в разрядной ячейке. Такая схема повышает точность измерений, но требует синхронизации импульсов. Синхронизация и учет возможных потерь при передаче высоковольтного импульса по линии производились двумя способами, причем в каждом энерговыклад в газоразрядном объеме трубки был заведомо равен нулю. Первый способ – в разрядной трубке создается глубокий вакуум, второй – внутрь трубки вводится металлический стержень, максимально точно подогнанный под её внутренний диаметр (вместо стержня трубку можно заполнить хорошо проводящей жидкостью, например, металлической ртутью [15]). В этом случае импульс должен пройти через разрядную ячейку без отражений. При этом к низковольтному электроду необходимо присоединить кабельную линию с согласованной нагрузкой, сопротивление которой равно импедансу кабеля ( $50 \text{ Ом}$ ).

Для проверки точности измерений энерговыклада предлагаемой методикой мы сравнили их с измерениями калориметрическим методом, определив нагрев диэлектрика, заполняющего разрядную ячейку. Диэлектрическим наполнителем разрядной ячейки служила вода. Измеряя начальную и конечную температуру воды, определяли энергию, выделившуюся в разрядной ячейке. Применяемая калориметрическая методика была проверена и откалибрована при



**Рис. 6.** Доля энергии падающего импульса (350 мДж), вложенная в разряд при разных давлениях. Отрицательная полярность. Газоразрядная трубка, внутренний диаметр 10 мм. Наполнение – CO.

использовании в качестве модельной нагрузки стационарного тлеющего разряда. Разрядная трубка, которая представляла собой нелинейную нагрузку, была окружена заземленным металлическим экраном. Конструкция газоразрядной трубки позволяла зажигать как тлеющий, так и импульсно-периодический разряд. Для тлеющего разряда мы измеряли разрядный ток, напряжение на разрядной трубке, температуру стенки разрядной трубки и температуру экрана.

Решение задачи передачи тепла от разрядной трубки в окружающее пространство для коаксиальной геометрии не составляет труда. Даже в случае газового наполнения (воздух) произведение чисел Грасгофа и Прандтля  $< 10^3$ , следовательно, для расчета теплопередачи от трубки к экрану можно пользоваться законом Фика. Теплопередача от экрана в окружающее пространство рассчитывалась по эмпирическим формулам [16]. Эксперименты с тлеющим разрядом и расчеты температуры экрана в зависимости от выделяемой мощности в разрядной трубке показали отличный результат. Убедившись в корректности калориметрического способа, мы проверили точность измерения энерговклада с помощью ШОТ. Для этого в импульсно-периодическом разряде с помощью ШОТ по вышеописанной методике измерялись вкладываемая энергия и нагрев диэлектрика, заполняющего пространство между разрядной трубкой и экраном разрядной ячейки. По измеренной температуре диэлектрика вычислялась мощность, поглощенная в разрядной трубке. Затем, зная частоту и энерговклад за один импульс (рис. 6), мы определяли ту же величину по измерениям ШОТ.

Сравнение этих двух величин показало удовлетворительный результат, отличие не превышало 5%. Данная методика применялась нами при исследованиях разрядов различного типа:

барьерного, искрового, импульсно-периодического в виде высокоскоростной волны ионизации [17]. Предел измерений с помощью ШОТ описанной конструкции составляет 300 Вт средней мощности, а по пиковой мощности – до нескольких мегаватт.

## ВЫВОДЫ

Разработан бесконтактный метод измерения диссипации энергии в электрических разрядах на базе шунта обратного тока при работе с высоковольтными импульсами напряжения (5–50 кВ) наносекундной длительности (5–100 нс) и средней мощностью до 300 Вт.

Проанализированы различные источники погрешностей.

Описаны методы калибровки, позволяющие аккуратно разделить вклад энергии в активную и реактивную нагрузки.

Выполнена экспериментальная проверка, доказавшая высокую надежность предлагаемой конструкции шунта обратного тока и методики измерения энерговклада.

Предлагаемая методика согласуется с калориметрическими измерениями с погрешностью не более 5%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Василяк Л.М., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Филюгин И.В. Высокоскоростные волны ионизации при электрическом пробое. *УФН*. 1994, **164**(3), 263–286.
2. Aref'ev A.S., Maloletkov B.D. and Yudaev Yu.A. Ionization Waves Used to Increase the Speed of Hydrogen Thyratrons. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 1994, (3), 50–53.
3. Starikovskaia S.M., Kosarev I.N., Krasnochub A.V., Mintousov E.I., Starikovskii A.Yu. Control of Combustion and Ignition of Hydrocarbon-containing Mixtures by Nanosecond Pulsed Discharges. *43-rd*

- AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2005. Reno, Nevada, USA, paper AIAA 2005-1195.
4. Василяк Л.М., Костюченко С.В. Красночуб А.В., Кузьменко М.Е. Возбуждение уровня  $6^3P_1$  атома ртути при накачке смеси паров ртути и аргона импульсно-периодическим наносекундным разрядом. *Письма в ЖТФ*. 1998, **24**(5), 89.
  5. Курец В.И., Филатов Г.П., Юшков А.Ю. Потери энергии при электрическом импульсном пробое водоцементных смесей. *Электронная обработка материалов*. 2004, **40**(2), 47–49.
  6. Курец В.И., Филатов Г.П., Жучков А.И., Юшков А.Ю. Расчет потерь энергии при пробое проводящих сред. *Электронная обработка материалов*. 2003, **39**(6), 37–43.
  7. Beyer M., Boeck W., Möller K., Zaengl W. Hochspannungstechnik. Theoretische und Praktische Grundlagen. *Springer-Verlag*, 1986. 362 p.
  8. Бессонов Л.А. *Теоретические основы электротехники. Электрические цепи*. М.: Высшая школа, 1978. 524 с.
  9. Глебович Г.В., Ковалев И.П. *Широкополосные линии передачи импульсных сигналов*. М.: Сов. радио, 1973. 224 с.
  10. Thornton E. A Metal-foil Shunt for Measuring Submicrosecond Duration High Current Pulses. *J. Phys. E: Scientific Instruments*. 1970, **3**, 862.
  11. Ельчанинов А.С., Ковальчук Б.М., Лавринович В.А. Шунт из фольги для регистрации наносекундных импульсов. *ПТЭ*. 1975, (2), 126–128.
  12. Schwab A.J. *Hochspannungs Messtechnik Messgerate und Messverfahren*. *Springer-Verlag*, 1981. 264 p.
  13. Thornton E. Subnanosecond Risetime in Metal Foil Coaxial Shunts. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1975, **8**, 1052.
  14. Асиновский Э.И., Василяк Л.М., Марковец В.В., Самойлов И.С. Делитель напряжения. SU 1058013 А, 1982.
  15. Loeb L.B. Ionizing Waves of Potential Gradient. *Science*. 1965, **148**, 1417–1426.
  16. Михеев М.А., Михеева И.М. *Основы теплопередачи*. М.: Энергия, 1977. 334 с.
  17. Krasnochub A.V., Vasilyak L.M. Dependence of the Energy Deposition of a Fast Ionization Wave on the Impedance of a Discharge Gap. *Journal Physics D: Applied Physics*. 2001, **34**, 1678–1682.

Поступила 26.06.12

После доработки 22.11.12

### Summary

The method for measuring the energy absorbed in the non-linear load with the help of the return current shunt is proposed. The design and utilization features of the return current shunt have been considered for the case of high-voltage (10–100 kV) nanosecond pulses. Experimental results are given on utilizing the proposed method to study the energy absorption under a high-voltage pulse discharge in a gas.

*Keywords:* current shunt, nanosecond resolution, measurement of absorbed energy, high voltage pulses, nanosecond-pulse electrical discharge.



# Нагрев сильноточных электрических контактов ударными токами короткого замыкания

А. М. Чалый<sup>а</sup>, В. А. Дмитриев<sup>а</sup>, М. А. Павлейно<sup>б</sup>, О. М. Павлейно<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Промышленная группа «Таврида Электрик»,  
5-я ул. Ямского Поля, д. 5, стр. 1 Бизнес-центр "Solutions", 18 этаж, г. Москва, 125040, Россия

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Научно-образовательный центр «Электрофизика» физического факультета,  
ул. Ульяновская, д. 3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия, e-mail: [pavleyno@mail.ru](mailto:pavleyno@mail.ru)

Проведены экспериментальное исследование и численное моделирование процесса нагрева сильноточных электрических контактов ударными токами в широком диапазоне температур, вплоть до температуры плавления. Обнаружено, что сварка электродов начинается при температурах, существенно меньших, чем температура плавления материала. Выявлены особенности процессов размягчения и плавления контактной области.

*Ключевые слова:* сильноточные электрические контакты, контактная область, температура плавления, сварка электродов, процесс размягчения материала.

УДК 621.3.066

## ВВЕДЕНИЕ

Сильноточные контакты высоковольтного коммутационного оборудования в процессе эксплуатации периодически подвергаются воздействию токов, существенно превосходящих номинальные значения, длительность которых сравнима с периодом тока промышленной частоты. Это происходит, например, при протекании через них токов короткого замыкания, пусковых токов мощных электродвигателей и т.д. Такие воздействия могут вызывать значительный нагрев контактов, вплоть до их плавления и возникновения фатальной сварки. С этой точки зрения изучение физических процессов, сопровождающих импульсный нагрев контактов, представляет значительный практический интерес.

Возможности аналитического решения подобных задач ограничены необходимостью учитывать нелинейные свойства материалов. Здесь проявляются нелинейности двух типов. Во-первых, в силу того, что речь идет о нагреве в широком диапазоне температур, нужно учитывать зависимость от температуры электрических, тепловых и механических свойств материала. Во-вторых, для сильноточных контактов характерны такие величины контактного нажатия, которые приводят к тому, что значительная часть контактной области деформирована пластически.

На пути численного решения задач импульсного нагрева электрических контактов также возникает ряд трудностей. Так, при малых длительностях нагрева, сравнимых с периодом

промышленной частоты, в контактной области возникают значительные градиенты температур [1, 2] и, как следствие, существенные градиенты механических свойств материала. Поэтому добиться сходимости решения стандартными методами при температурах, превышающих температуру размягчения, удается далеко не всегда. Однако данное ограничение не является принципиальным, и может быть устранено применением численных алгоритмов, использующих процедуру построения адаптивных сеток улучшенного качества в областях с большими градиентами.

Более существенным является следующее обстоятельство. Температура контактной области сильно зависит от площади контактных пятен. В [2] было показано, что при определенных параметрах контактов и режимах нагрева ошибка в определении радиуса контактного пятна всего на 10–15% может стать причиной неточности определения температуры в несколько сотен градусов, что является недопустимым с точки зрения выполнения практически значимых расчетов. Гарантировать же более высокую точность результатов численного решения механических контактных задач едва ли возможно, учитывая, что достоверные данные о механических свойствах материалов контактов в широком диапазоне температур зачастую просто отсутствуют, особенно для сплавов и композитных материалов.

Все это повышает значимость экспериментальных исследований, направленных на выявление основных особенностей нагрева электрических контактов. Отметим, что в литературе

достаточно широко представлены результаты экспериментов по нагреву контактов номинальными токами и токами термической стойкости. Что же касается импульсного нагрева сильноточных контактов ударными токами миллисекундной длительности, можно утверждать, что этот вопрос изучен к настоящему времени явно недостаточно.

При изучении процесса импульсного нагрева контактов ударными токами наиболее интересными представляются вопросы, связанные со сваркой контактов, их плавлением, размягчением контактной области, изменением переходного сопротивления при нагреве. На выявление особенностей протекания этих процессов и нацелена данная работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемыми образцами служили массивные медные электроды цилиндрической формы, их радиус и высота значительно превосходили размеры контактных пятен. Выбор материала был продиктован следующими соображениями. Во-первых, медь является одним из наиболее распространенных материалов, из которых изготавливаются сильноточные контакты. Во-вторых, свойства этого материала достаточно хорошо известны, что принципиально важно при проведении численных расчетов, сопровождавших экспериментальные исследования.

На контактирующие торцевые поверхности электродов наносилось серебряное покрытие, толщина которого не превосходила десятка микрон, что позволило, не изменяя условия токопрохождения в самих электродах, избежать заметного влияния слабо проводящих пленок.

Один из электродов имел плоскую торцевую поверхность, другой – форму скошенного цилиндра или сегмента сферы. Это обеспечивало одноточечное контактирование с практически круглой формой контактного пятна.

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Источником энергии выступает батарея конденсаторов большой емкости, в цепи разряда которой последовательно с безындуктивным шунтом находятся исследуемые электроды. Данная система представляет собой колебательный контур малой добротности, генерирующий квазигармонический сигнал с частотой около 50 Гц, затухающий в течение нескольких периодов. Контур имеет возможность генерировать импульс тока с амплитудой в первой полуволне до 100 кА.

Измерения проводились в следующей последовательности. Электроды устанавливались на испытательном поле. К ним прикладывалась внешняя сила контактного нажатия  $F_{кн}$ , величина которой контролировалась с помощью датчика усилия. Величина силы контактного нажатия варьировалась от 100 до 2500 Н. Через электроды пропусклся импульс ударного тока. В автоматическом режиме записывались осциллограммы тока и напряжения на электродах. До и после пропускания тока измерялась величина контактного сопротивления  $R_c$ . После пропускания тока электроды размыкались, в случае возникновения сварки определялась сила, необходимая для ее отрыва  $F_{отр}$ . После этого производилось фотографирование контактной области.

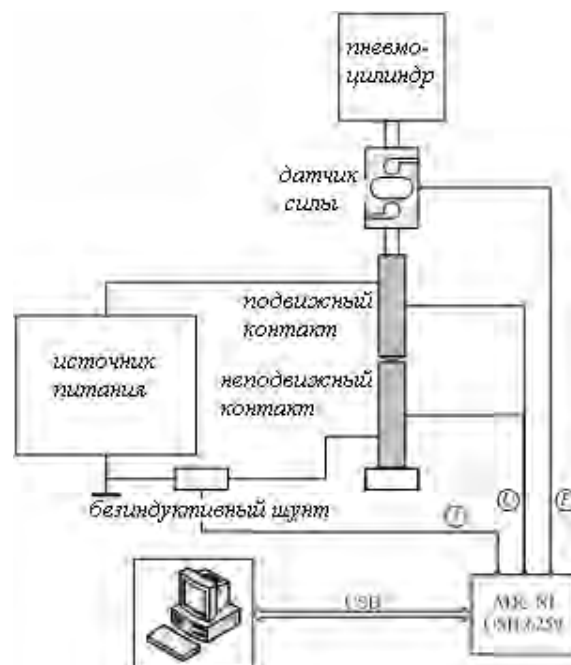
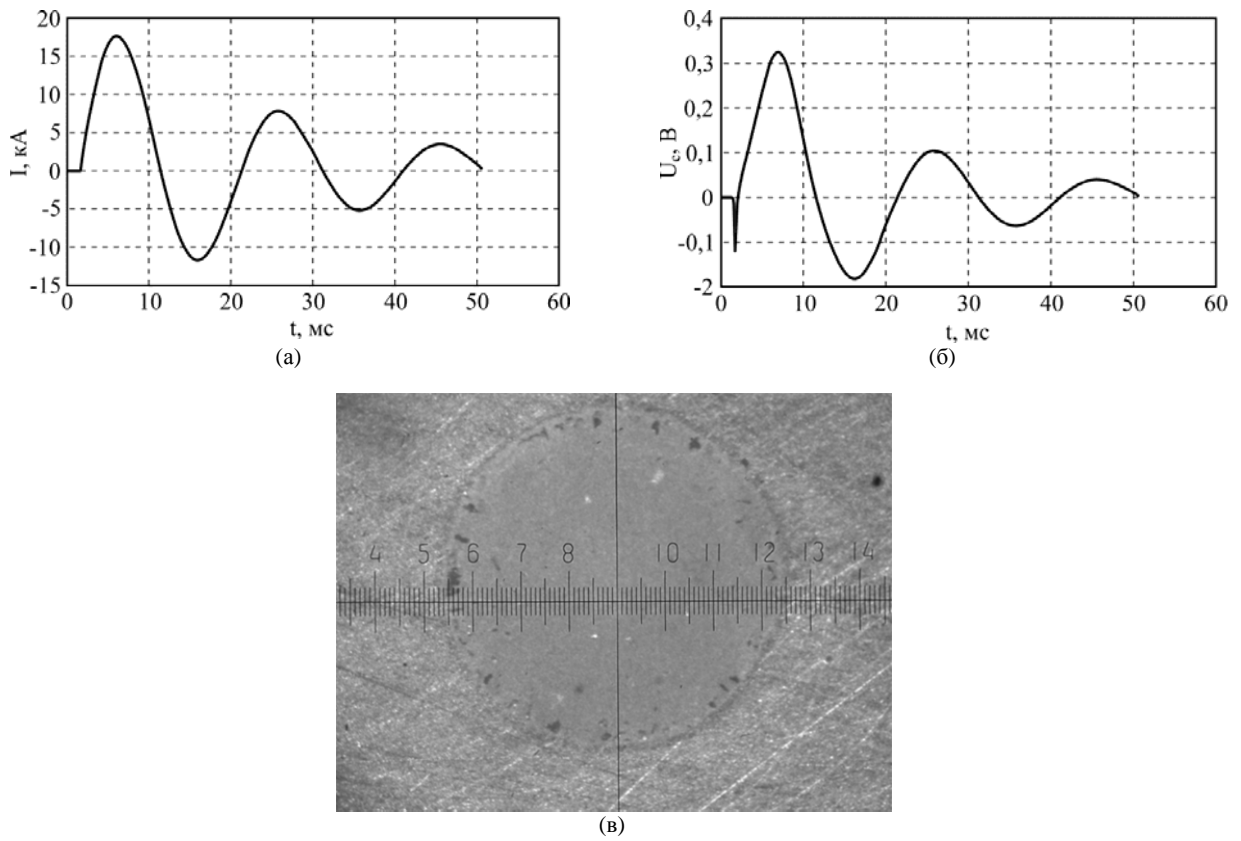


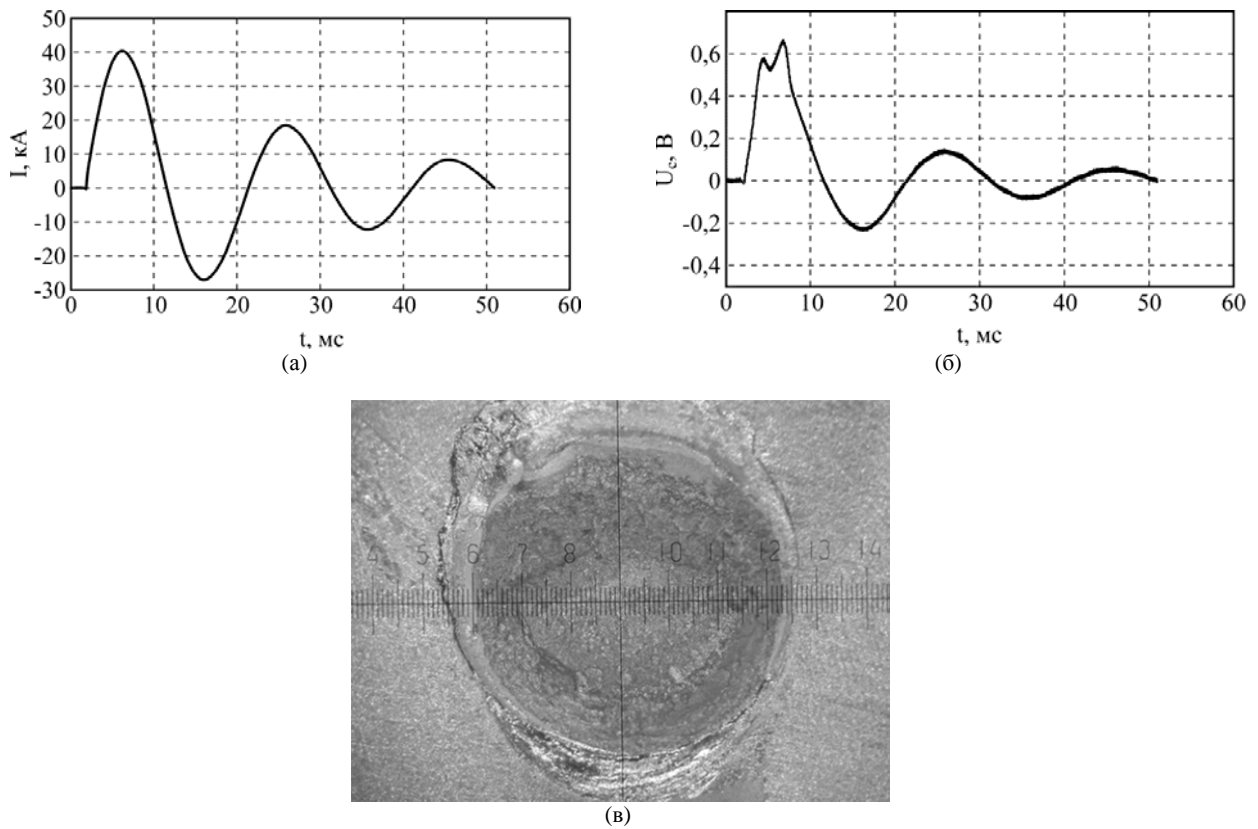
Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

На рис. 2 и 3 приведены осциллограммы тока  $I(t)$  и контактного напряжения  $U_c(t)$ , соответствующие контактному нажатию 1000 Н, при пропускании различного по величине тока (17,5 и 40 кА), а также соответствующие микрофотографии контактной области. Под величиной ударного тока будем понимать его максимальное значение в первом полупериоде.

В первом случае протекание ударного тока привело к возникновению незначительной сварки. Ее следы видны на микрофотографии вблизи границы контактного пятна. При прохождении тока 40 кА наблюдается сваривание практически всей поверхности контакта.



**Рис. 2.** Осциллограммы тока (а) и напряжения (б); фотография контактной области (в) при нагреве током 17,5 кА.



**Рис. 3.** Осциллограммы тока (а) и напряжения (б); фотография контактной области (в) при нагреве током 40 кА.

Располагая подобными данными, можно сделать вывод о наличии или отсутствии сварки электродов при пропускании ударного тока. В то же время определить температуру контактов, при которой произошла сварка, непосредственно по величине контактного напряжения, как делают в случае стационарного нагрева [3, 4], при импульсных токовых воздействиях не удастся.

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для определения динамики нагрева электродов ударными токами можно воспользоваться методикой численных расчетов, предложенной в [1]. Расчеты проводятся в следующей последовательности. По измеренной до пропускания тока величине контактного сопротивления рассчитывается начальное значение радиуса контактного пятна. Далее решается задача нестационарного нагрева электродов током известной величины  $I(t)$ . Решение проводится итерационно: на каждом шаге по времени задается ток и подбирается такое значение радиуса контактного пятна  $a$ , которое обеспечивает достаточную близость расчетного значения напряжения на электродах к экспериментально измеренному. То есть подбором функции  $a(t)$  мы приближаем расчетную кривую  $U_c(t)$  к реальной осциллограмме напряжения. Учитывается зависимость от температуры теплоемкости, теплопроводности, плотности и удельного сопротивления материала. При этом в каждый момент времени мы знаем распределение температуры и потенциала в контактной области, а следовательно, и распределение тепловых потоков, напряженности электрического поля, плотности тока и ряда других величин.

Предложенный метод не считается универсальным для расчета импульсного нагрева электродов. Он опирается на имеющиеся экспериментальные данные и в этом смысле не является автономным. Но при этом он предоставляет широкие возможности для исследования физических процессов, сопровождающих импульсный нагрев. Принципиально важным является отсутствие необходимости решения механической части задачи для определения размеров контактного пятна, что позволяет обойти трудности, связанные с возможным отсутствием исчерпывающих данных о механических свойствах материалов в широком диапазоне температур.

Проведем расчет нагрева контактов током 17,5 кА. На рис. 4а приведена кривая  $a(t)$ , обеспечивающая близость экспериментальной и расчетной зависимостей от времени контактного

напряжения (рис. 4б). Экспериментальная кривая  $U_c(t)$  приведена не с момента включения тока, так как вначале присутствуют коммутационные помехи, искажающие реальную осциллограмму.

Значение радиуса контактного пятна, равное начальному радиусу, определенному по измеренной величине контактного сопротивления до пропускания тока, дает хорошее совпадение измеренной и расчетной зависимостей  $U_c(t)$  до тех пор, пока максимальная температура не приблизится к значению 600 К, что соответствует температуре размягчения меди. Аналогичные результаты были получены для всех испытанных электродов. Это дает основание полагать, что в процессе нагрева контактов ударным током до температуры размягчения радиус контактного пятна изменяется незначительно.

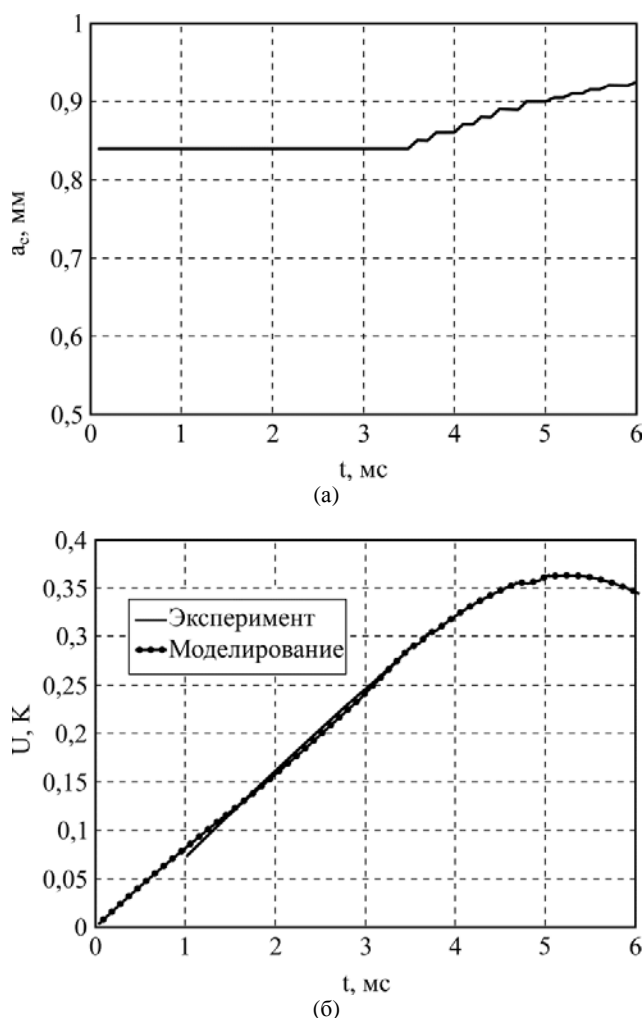


Рис. 4. Зависимость радиуса контактного пятна (а) и напряжения (б) от времени,  $I = 17,5$  кА.

Рост максимальной температуры в области контакта описывает кривая рис. 5.

При токе  $I = 17,5$  кА была зафиксирована сварка, сила отрыва которой составила 32 Н. При этом максимальная температура контактной области была равна 860 К, то есть плавление достигнуто не было. Косвенным подтверждением отсутствия плавления служит то обстоятельство, что на осциллограмме напряжения нет особой точки, напряжение «плавно» изменяется вслед за изменением тока, в то время как при больших значениях тока особая точка на осциллограмме явно наблюдается (см. рис. 3б). Кроме того, максимальное значение контактного напряжения в рассматриваемом случае составляет 0,32 В, что значительно ниже напряжения плавления меди 0,43 В при пропускании постоянного тока.

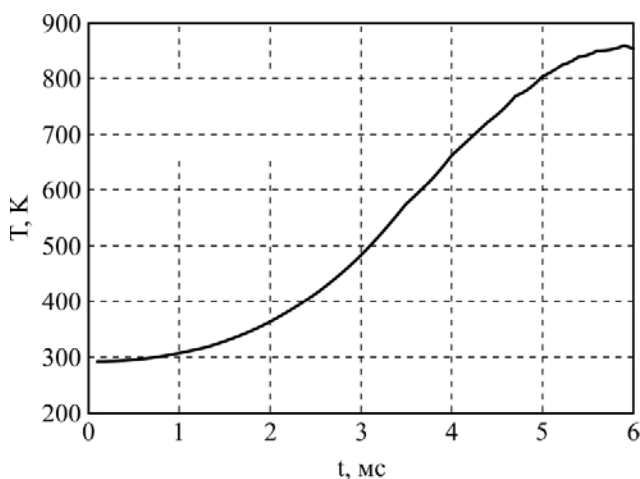


Рис. 5. Изменение во времени максимальной температуры контактного пятна,  $I = 17,5$  кА.

Из этого можно заключить, что сварка контактов ударным током начинается задолго до достижения в контактной области температуры плавления материала. Следовательно, она связана не с плавлением, а вызвана другими причинами. Наиболее вероятным механизмом начального сваривания контактов является механизм диффузионной сварки. Обобщая результаты, полученные для электродов различной формы в диапазоне сил контактного нажатия от 100 до 2500 Н, можно заключить, что заметное сваривание контактов (с силой отрыва порядка 10 Н) начинает происходить при температуре контактного пятна около 800 К.

Приведем результаты аналогичных расчетов для тока  $I = 40$  кА. Этому току соответствует сварка с силой отрыва более 3000 Н. Это так называемая фатальная сварка, которую приводы коммутационных аппаратов разорвать бы не смогли. На рис. 6 приведены графики, отражающие зависимость радиуса контактного пятна от

времени и рост максимальной температуры в области контакта.

Радиус контактного пятна, как и в предыдущем случае, можно считать неизменным при нагреве до температуры размягчения материала. Температура контакта к моменту  $t = 2,3$  мс достигает температуры плавления меди. В этот же момент на осциллограмме наблюдается изменение характера кривой  $U_c(t)$ , связанное с началом плавления. Следы расплавленной меди отчетливо видны на микрофотографии (см. рис. 3в).

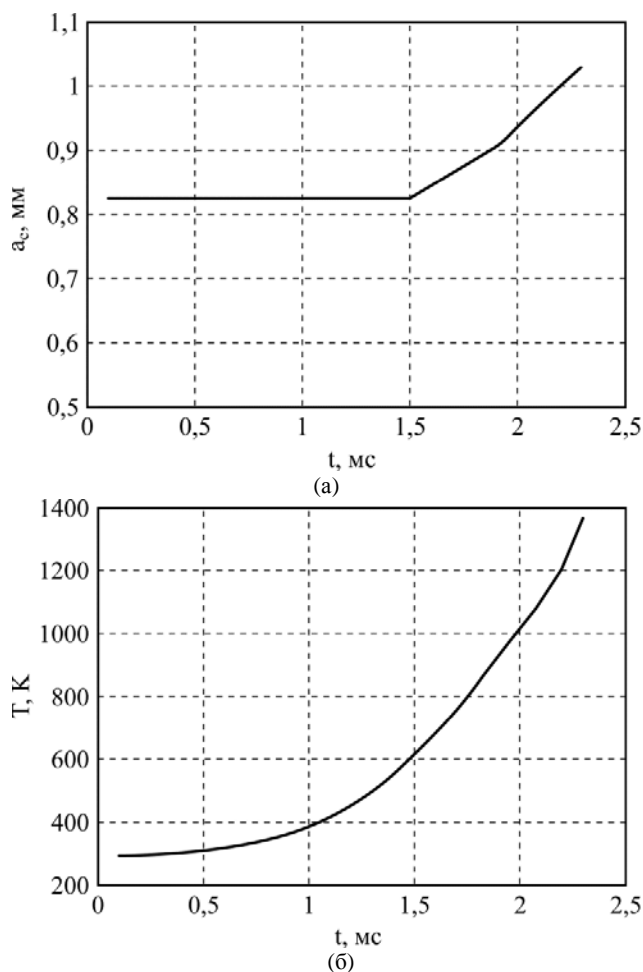


Рис. 6. Зависимость радиуса контактного пятна (а) и максимальной температуры (б) от времени,  $I = 40$  кА.

Имея возможность рассчитывать распределение температуры в электродах при их нагреве ударным током, мы можем детально проследить за изменением во времени механических характеристик контактной области, в частности, описать процесс размягчения материала контактов, сделать некоторые выводы о том, как протекает процесс плавления. Эти результаты интересны как с точки зрения исследования эффектов, сопровождающих импульсный нагрев, так и с практической точки

зрения. Имеется в виду, что и размягчение, и плавление приводят к изменению величины контактного сопротивления.

Опишем процесс размягчения материала электрода в области контактного пятна на рассмотренном выше примере прохождения импульса тока величиной 40 кА через систему электродов типа конус–плоскость при силе поджатия 1000 Н. На рис. 7 приведен фрагмент одного из электродов, содержащий область контактного пятна. Начало системы координат совпадает с центром контактного пятна, ось  $OX$  проходит по поверхности пятна,  $OY$  соответствует оси симметрии электродов. Точкой  $O'$  на  $OX$  обозначен край контактного пятна до начала нагрева. Белый цвет соответствует неразмягченной меди, серый – размягченной (нагретой свыше 600 К).

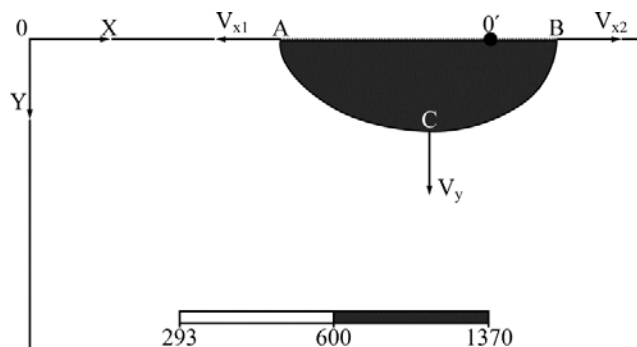


Рис. 7. Движение фронта размягчения материала в области контактного пятна.

На рис. 8 приведены распределения для трех моментов времени: начало размягчения, момент, когда приблизительно половина контактного пятна размягчена, и момент, когда все контактное пятно размягчено. Сначала область размягченной меди расположена в узком кольце на границе контактного пятна. С течением времени это кольцо расширяется, причем расширение происходит преимущественно в глубь контактного пятна. Полностью контактное пятно размягчается в данном случае приблизительно за 0,5 мс.

Проанализируем подробнее, как перемещается граница размягчения материала внутрь контактного пятна, наружу от пятна к краю электрода и в глубь электрода вдоль оси  $OY$  (рис. 7). Соответствующие скорости обозначим  $V_{x1}$ ,  $V_{x2}$  и  $V_y$ . Зависимости от времени указанных скоростей приведены на рис. 9. Скорость движения фронта размягчения к центру пятна всегда больше, чем наружу пятна и в глубь электродов (за исключением начального момента времени). Причем эта разница скоростей возрастает, и к моменту, когда

все контактное пятно оказывается размягченным, отношение скоростей превышает 9 раз. При этом фронт размягчения распространяется наружу контактного пятна и в глубь электрода примерно с одинаковой скоростью.

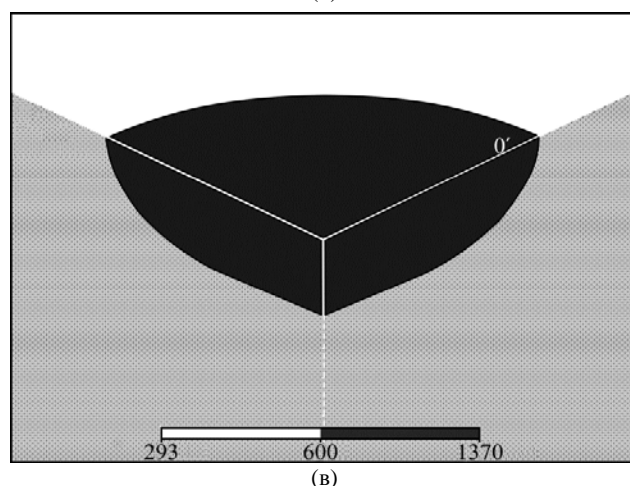
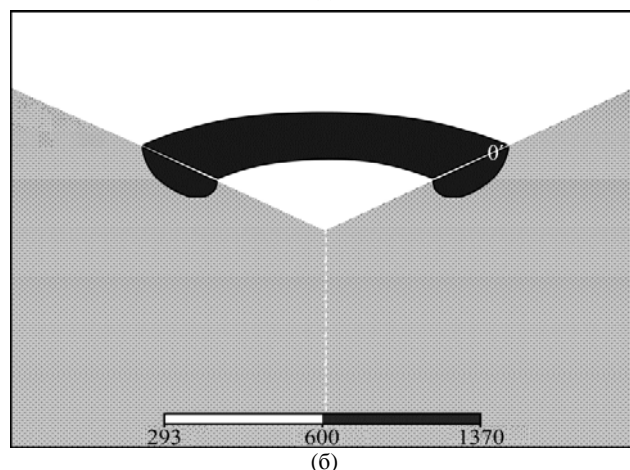
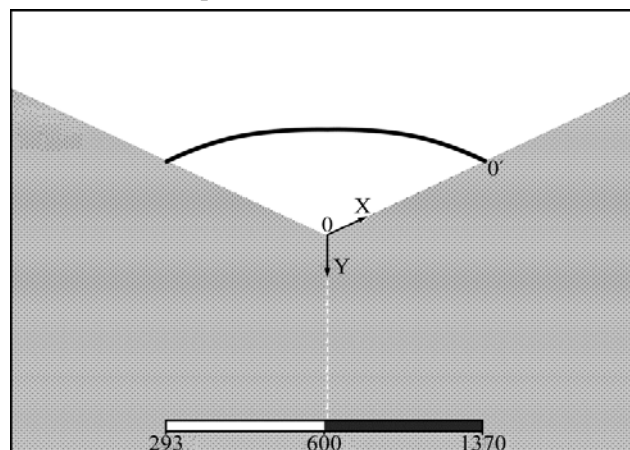


Рис. 8. Движение фронта размягчения материала в области контактного пятна.

Рассмотрим динамику плавления контактной области. На рис. 10 представлено распределение

изотерм с шагом  $100^\circ$  в момент начала плавления. Все изотермы существенно вытянуты к центру контактного пятна. Область, в которой медь нагрета практически до температуры плавления, располагается на границе пятна. Область «холодной», неразмягченной меди обозначена белым цветом. Она практически вплотную примыкает к границе контактного пятна. При отходе от этой границы наружу всего на 0,2 радиуса пятна температура падает в 2 раза. Такой огромный градиент температуры является препятствием для последующего движения зоны расплава меди наружу. Можно предположить, что после нагрева контактной области до температуры плавления граница расплавленной области сначала будет распространяться преимущественно к центру пятна.

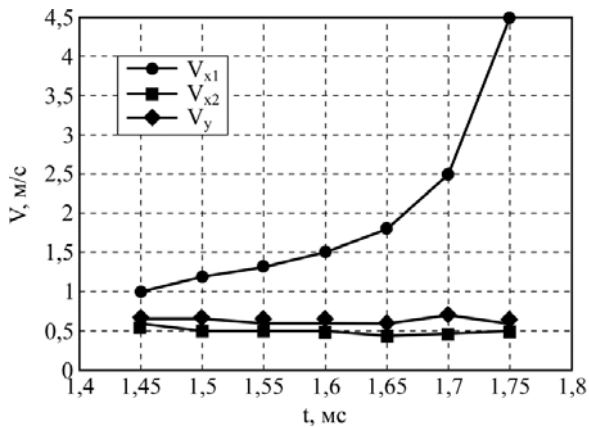


Рис. 9. Зависимость от времени скорости продвижения фронта размягчения к центру контактного пятна, наружу пятна и в глубину электрода.

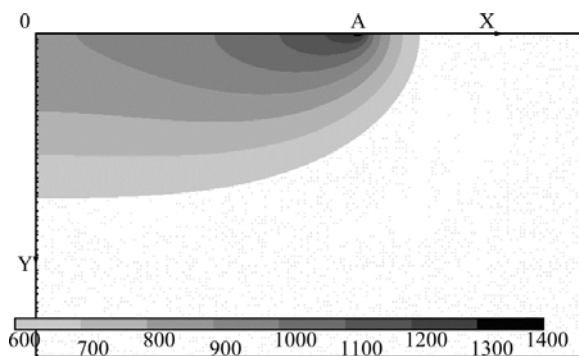


Рис. 10. Распределение изотерм в окрестности контактного пятна в момент начала плавления.

Обоснуем сделанное предположение исходя из экспериментальных данных. На рис. 11 приведена микрофотография контактной области, соответствующая протеканию такого тока (тока плавления), который вызывает лишь незначительное

плавление. Вертикальными линиями обозначена граница контактного пятна в момент начала плавления, определенная в результате численных расчетов. Зона расплава не выходит за указанные границы. Плавление начинается на внешней границе контактного пятна, затем область расплавленной меди заполняет его внутреннюю часть.

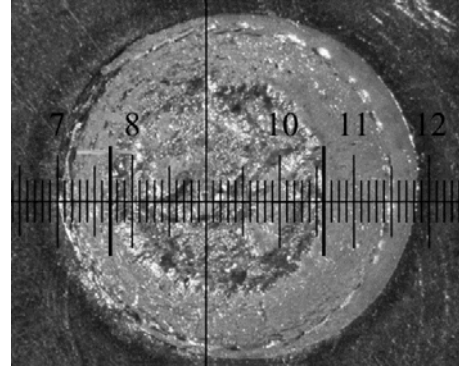


Рис. 11. Начальная стадия плавления контактного пятна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментального исследования протекания ударных токов короткого замыкания через электрические контакты и последующего численного моделирования можно сделать следующие выводы.

1. Радиус контактного пятна остается практически неизменным при нагреве контактной области до температуры размягчения материала электродов. При дальнейшем нагреве наблюдается увеличение радиуса контактного пятна, вызванное размягчением материала контактов. Граница фронта размягчения перемещается со скоростью порядка единиц м/с.

2. Сварка электродов, изготовленных из меди, начинает происходить при токах, вызывающих нагрев контактных пятен до температуры около 800 К. Такие сварки не являются фатальными и могут быть разорваны приводами коммутационных аппаратов.

3. Протекание токов, нагревающих контактную область до температуры плавления, может приводить к фатальным сваркам электрических контактов. Превышение ударными токами значения тока плавления недопустимо с точки зрения обеспечения стойкости электрических контактов к ударному току.

4. Снизить вероятность фатального сваривания контактов можно, применяя конструкции, реализующие многоточечный контакт для распараллеливания тока между точками контакта, а также путем увеличения силы контактного нажатия.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Chaly A., Dmitriev V., Pavleyno M., Pavleyno O. Experimental Research and Computer Simulation Process of Pulse Heating High Current Contacts of Vacuum Interrupters. *International Symposium on Dis-charges and Electrical Insulation in Vacuum 2010*, Braunschweig, Germany, 2010, **2**, 418–423.
2. Pavleino O.M., Pavlov V.A., Pavleino M.A. Effect of the Spreading of the Contact Spot on the Pulsed Heating of Electrodes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(4), 362–369.
3. Хольм Р. *Электрические контакты*. М.: Иностранная литература, 1961. 464 с.
4. Milenko Braunovic, Valery V. Konchits, Nikolai K. Myshkin. *Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology*. Taylor & Francis Group, New York, 2006, 495 p.

*Поступила 14.09.12*

*После доработки 27.09.12*

**Summary**

The article deals with experimental research and numerical simulation of pulse heating of high-current electrical contacts in a wide temperature range – up to the melting point. It has been found out that electrode welding begins when the temperature is much lower than the melting point. Peculiarities of softening and melting processes of the contact area are described.

*Keywords: high-current electrical contacts, contact area, melting point, electrode welding, softening process.*

# Влияние начального зазора между поверхностями на качество соединений при сварке разнородных металлов высокоскоростным ударом с применением электровзрыва проводника

Л. Ю. Демиденко, Н. А. Онацкая

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

Показано влияние начального зазора между свариваемыми поверхностями из разнородных металлов (сталь 20 + медь М1) при сварке высокоскоростным ударом на качество соединений с применением электровзрыва проводника. Установлено, что наиболее качественное сварное соединение, без несплошностей в зоне контакта, образуется при сварке с зазором  $h_0 = 4,0$  мм. При этом наблюдается максимальное суммарное волнообразование с волнами различной длины волн, увеличивающее поверхность соприкосновения, что обеспечивает дополнительное механическое сцепление соединяемых металлов.

*Ключевые слова: свариваемые поверхности, разнородные металлы, сварка высокоскоростным ударом, электровзрыв проводника, зона контакта, волнообразование, поверхность соприкосновения, механическое сцепление соединяемых металлов.*

УДК 621.791.4: 537.5

## ВВЕДЕНИЕ

В различных изделиях современной техники характерным является наличие разнородных по свойствам металлов и сплавов [1, 2]. Это позволяет наиболее полно использовать специфические свойства каждого из них, снижать расход дорогих и дефицитных металлов, изготавливать изделия с высокими эксплуатационными качествами и уменьшать их вес.

Поэтому одна из проблем сварочного производства – это разработка новых, эффективных, экологически чистых и малоэнергоёмких технологических процессов получения качественного соединения разнородных металлов. Особое место среди них занимают способы сварки высокоскоростным ударом (ВСУ), которые благодаря чрезвычайной локализации пластической деформации в тонких приповерхностных слоях и кратковременности, исключают возможность развития в зоне соединения рекристаллизационных процессов или образования новых фаз, обеспечивают благоприятные условия для соединения разнородных металлов.

При сварке ВСУ используют разнообразные виды энергии – взрывчатого вещества (ВВ), магнитно-импульсную и электрического взрыва проводника (ЭВП). При этом косоугольное соударение соединяемых поверхностей – необходимое условие для получения качественных сварных соединений. В зависимости от способа осуществления ВСУ условия косоугольного соударения могут быть обеспечены либо специальным размещением свариваемых поверхностей под углом

друг к другу, либо условиями разгона метаемой детали.

В настоящее время в промышленности применяется ЭВП для сварки труб с трубными решетками теплообменных аппаратов [3]. При этом для реализации условия косоугольного соударения в отверстиях трубной решетки предварительно производится конусная разделка. Рабочим инструментом служит электровзрывной патрон, в котором при электровзрыве проводника происходит непосредственное преобразование электрической энергии в механическую энергию импульса сжатия, воздействующего на внутреннюю поверхность трубы и деформирующего ее.

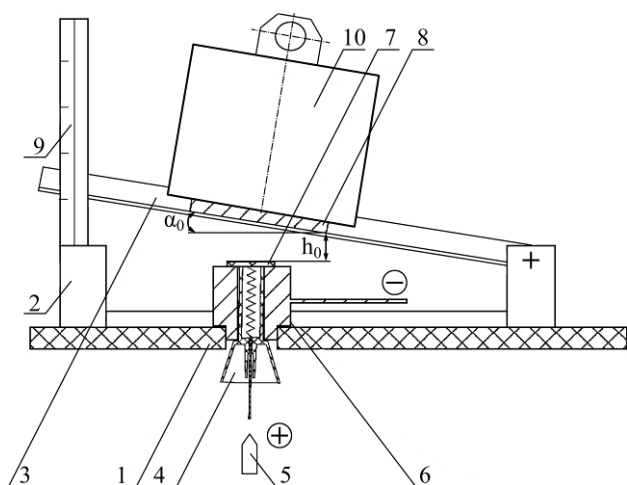
Процесс ЭВП характеризуется стабильностью воспроизведения режимов, его можно легко автоматизировать, имеется возможность точной дозировки передаваемой энергии, и он достаточно экономичный. Поэтому ЭВП целесообразно использовать для разработки нового способа сварки ВСУ плоских деталей из разнородных металлов [4].

Для сварки ВСУ плоских деталей более предпочтительно давление при электровзрыве проводника в осевом направлении в отличие от сварки осесимметричных деталей.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для создания этих условий взрыв патрона осуществляли в толстостенной втулке с внешним диаметром 60 мм и внутренним – 20 мм (рис. 1). Внутри втулки располагали электровзрывной патрон разового действия с диаметром рабочей

части (гильзы) 19,5 мм. В качестве взрывающего проводника брали алюминиевую проволоку с унифицированным диаметром 0,8 мм, применяемую для ЭГ запрессовки и сварки труб в трубных решетках теплообменных аппаратов на установках с запасаемой энергией до 20 кДж [3]. Для повышения эффективности энерговыделения в патроне для сварки металлов высокоскоростным соударением использовали взрывающую проволоку в форме спирали. Метаемый образец находился на торцевой части втулки. Для обеспечения косоугольного соударения свариваемые детали размещали под начальным углом  $\alpha_0$  друг к другу (рис. 1).



**Рис. 1.** Устройство для сварки плоских образцов высокоскоростным ударом: 1 – диэлектрическая плита; 2 – рама для крепления свариваемых образцов; 3 – поворотная рама; 4 – электровзрывной патрон; 5 – высоковольтный электрод; 6 – втулка; 7 – метаемый образец; 8 – неподвижный образец; 9 – угломерная линейка; 10 – груз.

Для разгона метаемого элемента под действием импульса давления необходим зазор между свариваемыми поверхностями. Вследствие расположения свариваемых поверхностей под углом  $\alpha_0$  друг к другу фактический зазор различен вдоль диаметра метаемого элемента, и

$$h_{0x} = h_0 + l_x \operatorname{tg} \alpha_0,$$

где  $h_0$  – начальный зазор между свариваемыми поверхностями, мм;  $l_x$  – расстояние от вершины угла  $\alpha_0$  до рассматриваемого сечения, мм.

Изменение фактического зазора  $h_{0x}$  приводит к изменению скорости соударения, одному из основных динамических параметров, влияющих на качество соединений при сварке ВСУ.

Цель настоящей работы – исследовать влияние начального зазора  $h_0$  между свариваемыми поверхностями из разнородных металлов на качество соединений, полученных при сварке ВСУ с использованием электрического взрыва проводника.

Сварку разнородных металлов ВСУ\* с применением ЭВП проводили в приспособлении, представляющем собой рамную конструкцию 2, расположенную на диэлектрической плите 1 (рис. 1). На поворотной раме размещали неподвижную пластину 8 с грузом 10. На диэлектрической плите крепилась толстостенная втулка 6, изготовленная из стали 45 (ГОСТ 1050-88). В отверстии втулки находился электровзрывной патрон разового действия 4. Метаемая пластина 7 располагалась на торцевой части втулки. Угломерная линейка 9 служила для изменения начального угла  $\alpha_0$  между метаемой и неподвижной пластинами. Высоковольтное напряжение подавалось на электрод 5, втулка 6 заземлялась.

Метаемым образцом служила круглая пластина из меди М1 диаметром 20 и толщиной 2 мм. Неподвижным образцом – прямоугольная пластина из стали 20 размером 30×30×6 мм. Контактные поверхности образцов перед сваркой обезжиривали ацетоном.

Предварительно качество границы вдоль линии соединения оценивалось с помощью металлографических исследований темплетов, получаемых путем разрезки сварных соединений пополам вдоль движения точки контакта соударяемых поверхностей (оптический микроскоп «Микротех» модели ММО-1600) при 400-кратном увеличении. В случае наличия несплошностей, представлявших собой «микронесплавления», измеряли их ширину при 1000-кратном увеличении в 100 точках, равномерно распределенных вдоль линии соединения. По их результатам определяли долю (в процентном выражении) по линии соединения тех или иных величин ширины несплошностей.

Исследовали влияние начального зазора  $h_0$  на характеристики сварных соединений при его изменении в интервале 2–20 мм при энергии разряда  $W = 12,5$  кДж. Согласно результатам исследований, приведенным в работе [5], была выбрана оптимальная величина начального угла  $\alpha_0 = 9^\circ$ , которая и оставалась неизменной.

Характерный вид линий соединений, полученных при различных значениях начальных зазоров  $h_0$ , представлен на рис. 2.

Согласно металлографическим исследованиям, начальный зазор  $h_0 = 2$  мм обеспечивает образование сварного соединения преимущественно с прямолинейной границей, составляющей примерно 93% линии исследуемой зоны сварного соединения, остальное приходится на долю несплошностей. При этом ширина несплошностей варьировалась в интервале 1–3 мкм. Характерный вид линии сварного соединения представлен на рис. 2а.

\*Эксперименты по сварке ВСУ проведены мл.н.сотр. В.Д. Половинка.

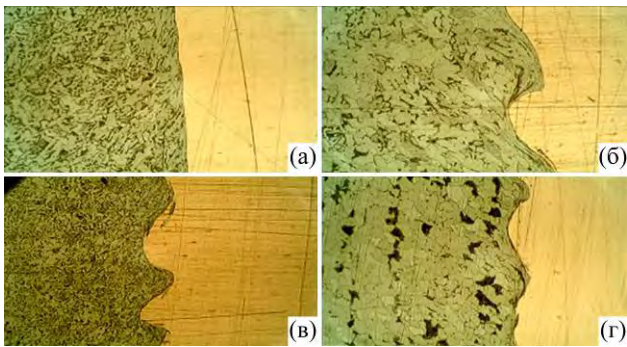


Рис. 2. Линии сварных соединений, полученных при различных  $h_0$ , мм ( $\times 400$ ): (а) – 2; (б) – 4; (в) – 8; (г) – 20.

Увеличение зазора  $h_0$  до 4 мм приводит к получению качественного сварного соединения без несплошностей в зоне контакта, при этом изменяется форма линии соединения – практически по всей длине она приобретает характерное волнообразование (на долю прямой линии приходится менее 1%) (рис. 2б). Видно, что зона соединения имеет четко выраженную границу, переходные слои, окисные пленки и др. в соединении отсутствуют. На вершине волны просматривается «язык» завихрений, свидетельствующий, по всей видимости, о наличии значительных сдвиговых деформаций.

Сварка ВСУ с зазором между пластинами  $h_0 = 8$  мм обеспечивает образование сварного соединения почти на 99% длины его линии, однако в зоне контакта отмечаются и отдельные дефекты (несплошности шириной от 3 до 6 мкм). Большая часть линии соединения имеет волнообразование (рис. 2в) с волнами различной длины, а оставшаяся ее часть (48,6%) – прямолинейный характер.

Увеличение зазора между пластинами при сварке ВСУ до  $h_0 = 20$  мм также обеспечивает получение сварного соединения, однако его качество еще более ухудшается, поскольку доля несплошностей в зоне контакта увеличивается и составляет более 10% от длины линии соединения. Сварное соединение характеризуется тем, что на долю прямолинейного участка приходится более 54%, а также имеется волнообразование с волнами различной длины (рис. 2г).

Полученные экспериментальные результаты по влиянию начального зазора  $h_0$  между свариваемыми поверхностями из меди М1 и стали 20 на качество соединений представлены в таблице.

Согласно анализу данных таблицы и структур зоны соединений, полученных при разных начальных зазорах, с увеличением начального зазора изменяется не только характер линии соединений от прямолинейного (см. рис. 2а) до волнообразного (см. рис. 2б–г), но и качество сварных соединений. Изменения формы линии соединения и характера волнообразования обус-

ловлены тем, что изменение начального зазора при прочих равных условиях ведет к изменению скорости соударения вдоль диаметра метаемой пластины, которая зависит от времени разгона каждого участка, определяемого величиной  $h_{0x}$ .

Влияние начального зазора на качество сварного соединения разнородных металлов М1 + сталь 20

Величина начального зазора $h_0$ , мм	Характер линии соединения	Наличие несплошностей
2	Прямолинейная, 93%	7% шириной 1–3 мкм
4	Волнообразование, более 99% Прямолинейная, менее 1%	–
8	Волнообразование, 50,4%, Прямолинейная, 48,6%	1% шириной 3–6 мкм
20	Прямолинейная, 54%, Волнообразование, 36%	10% шириной 6–8 мм

Визуальный анализ микроструктур (рис. 2) показывает, что в зоне с волнообразованием структура металла сильно деформирована. Согласно [6] волнообразование является выгодной формой превращения кинетической энергии металлов в работу пластической деформации, характеризующейся строгой периодичностью и регулярностью остаточных напряжений.

В зоне сварки, особенно при больших длинах волн, наблюдается значительная сдвиговая деформация соседних слоев металла (см. рис. 2б). Деформация волн в ряде случаев может приводить к отрыву гребней волн и их сносу (см. рис. 2в). Это явление [7] связано с увеличением тангенциальной составляющей скорости соударения и возникновением тангенциального разрыва между взаимодействующими металлами.

Так как максимальное суммарное волнообразование вдоль линии соединения зафиксировано при зазоре 4 мм, следовательно, он и является наиболее предпочтительным при сварке ВСУ.

На основании результатов экспериментальных исследований была найдена зависимость качества сварных соединений, полученных ВСУ, обусловленным электровзрывом проводника, от начального зазора между свариваемыми пластинами (рис. 3).

Вид кривой, приведенной на рисунке, имеет ярко выраженный максимум при начальном зазоре 4 мм. Это подтверждает вывод о том, что именно при данной величине  $h_0$  обеспечивается получение наиболее качественного сварного соединения без несплошностей в зоне контакта. Причем вся линия соединения имеет характерное волнообразование, которое увеличивает поверхность соприкосновения и этим обеспе-

чивает дополнительное механическое сцепление соединяемых металлов.

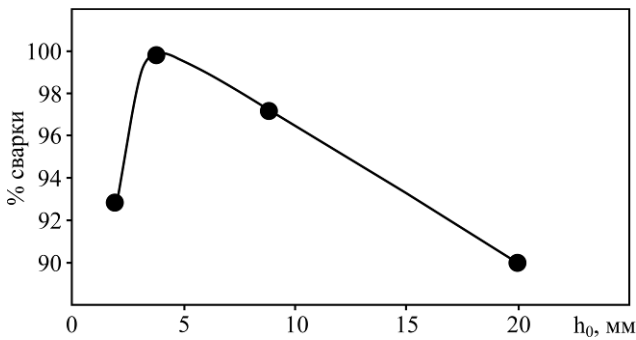


Рис. 3. Качество сварных соединений в зависимости от начального зазора между пластинами.

### ВЫВОДЫ

1. На примере сварки ВСУ разнородных металлов (сталь 20+ медь М1) показано влияние начального зазора  $h_0$  между свариваемыми поверхностями на качество полученных соединений.

2. Определено, что при сварке ВСУ с использованием электрического взрыва проводника (при энергии  $W = 12,5$  кДж) в зависимости от величины  $h_0$  (в диапазоне его изменения от 2 до 20 мм) изменяются как форма линии соединения, так и волнообразный характер поверхности соединения, связанный с течением пластических деформаций.

3. Установлено, что наиболее качественное сварное соединение без несплошностей в зоне контакта образуется при сварке с зазором  $h_0 = 4$  мм. При этом наблюдается максимальное суммарное волнообразование с волнами различной длины, увеличивающее поверхность соприкосновения, что обеспечивает дополнительное механическое сцепление соединяемых металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Миддельдорф К., Д. фон Хофе. Тенденция развития технологий соединения материалов. *Автоматическая сварка*. 2008, (11), 39–47.
2. Reisgen U., Stein L., Steiners M. Stahl – Aluminium Mischverbindungen: Schweißen oder Loten? Die Kombination Zweier Etablierter Fuegetechnologien Macht Unmoegliches Moeglich. *Schweißen und Schneiden*. 2010, **62**(5), 278–284.
3. Мазуровский Б.Я. *Электрогидроимпульсная запорессовка труб в трубных решетках теплообменных аппаратов*. К.: Наукова думка, 1980. 172 с.
4. UA 54720 U 2010.11.25, Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Половинка В.Д., Онацкая Н.А. *Способ сварки высокоскоростным соударением плоских деталей из разнородных металлов*.
5. Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Онацкая Н.А. Влияние величины начального угла между поверхностями на качество соединений при сварке высокоскоростным ударом с использованием электровзрыва проводника. *Физика и техника высоких давлений*. 2011, **21**(2), 119–125.
6. Петушков В.Г. *Применение взрыва в сварочной технике*. К.: Наукова думка, 2005. 756 с.
7. Патон Б.Е., Медовар Б.И., Саенко В.Я. Самопроизвольная очистка металла от оксидных пленок. *Докл. АН СССР*. 1980, **159**(1), 1117–1118.

Поступила 28.09.12

### Summary

The influence of the initial clearance between welding surfaces from dissimilar metals (steel 20 + copper M1) during welding by the high-speed impact on the quality of joints when using an electric explosion of the conductor is explored. It is established that the most qualitative welding joint without discontinuities in the interface area is formed during welding with clearance  $h_0 = 4.0$  mm. Thus, the maximum total wave formation including the waves of different lengths is observed. This wave formation enlarges the contact surface, thus providing for additional mechanical adhesion of joined metals.

*Keywords: welding surfaces, dissimilar metals, high-speed shock welding, electroexplosion of conductor, contact zone, wave formation, contact surface, mechanical bond of welded metals.*

# Электроосаждение палладиевых покрытий из иминодиацетатного электролита

В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, К. П. Руденко

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: [kublan@ukr.net](mailto:kublan@ukr.net)*

Определен ионный состав иминодиацетатного электролита в зависимости от состава и pH раствора. Вычислены кинетические параметры (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) электровосстановления бис-иминодиацетатного комплекса палладия (II) из электролита, содержащего избыток лиганда. Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода. Исследована возможность использования иминодиацетатного электролита палладирования для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой пластичных палладиевых покрытий.

*Ключевые слова:* электроосаждение, палладий, иминодиацетат, гальванические покрытия.

УДК 544.654.2:542.9:546.98

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая каталитическая активность палладия, уникальные физико-химические и функциональные свойства его покрытий (стойкость против коррозии в агрессивных средах, сопротивление механическому и электроэрозионному износу, высокая отражательная способность, низкое удельное и переходное электросопротивление и др.) [1, 2] делают их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности.

С учетом высокой стоимости палладия замена монолитного (компактного) металла на его функциональные гальванические покрытия весьма целесообразна.

В микроэлектронике для нанесения функциональных нанокристаллических покрытий палладием и его сплавами широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы, легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами кислотного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса или отдельных его стадий, что позволяет управлять с помощью соответствующих электродных стадий структурой и, следовательно, свойствами получаемых покрытий [3].

Практическое применение комплексонатных электролитов палладирования невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита, составе электрохимически активных комплексов, природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Цель данной работы – исследовать комплексонатную систему  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - \text{H}_2\text{ida} -$

$\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой пластичных палладиевых покрытий.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали из хлорида палладия (II) по методике [4] и идентифицировали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа [5].

Электролит палладирования готовили путем растворения синтезированного бис-иминодиацетатного комплекса палладия (II) в 1 М растворе  $\text{NaClO}_4$  в присутствии 100-кратного избытка комплексона. В результате получен электролит палладирования состава, моль·л<sup>-1</sup>:  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 5,11 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{H}_2\text{ida}] - 5,11 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{NaClO}_4 - 1,0$ .

Вольт-амперные  $E, j$ -кривые электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при скорости изменения потенциала 1–20 мВ·с<sup>-1</sup> и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в диапазоне температур  $(26-60) \pm 0,1^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Рабочий электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2,64 см<sup>2</sup>. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, запаянная в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Перед нанесением гальванических палладиевых покрытий поверхность образцов подвергалась стандартной подготовке. Образцы обезжиривали с помощью соды и венской извести, тра-



вили 1–2 сек в растворе соляной кислоты ( $150 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ), промывали дистиллированной водой, активировали 1–2 сек в растворе серной кислоты ( $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и снова промывали дистиллированной водой.

Палладиевые покрытия испытывали на пластичность методом перегиба с изломом (изгиб образца на  $180^\circ$  последовательно с двух сторон с придавливанием изгиба и последующим разравниваем до появления трещины) [6]. Появление трещины контролировали с помощью металлографического микроскопа XJL-17AT с увеличением  $\times 300$ .

Морфологию палладиевых осадков изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL SUPERPROBE 733 с рентгеновским микроанализатором при ускоряющем напряжении 25 кВ при увеличении в 3000 раз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из возможных равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите (табл. 1), их констант [7], где  $k$  – ступенчатые, а  $K$  – общие константы образования иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда, с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда, рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации  $[\text{ida}]^{2-}$  и pH раствора [5].

**Таблица 1.** Химические равновесия, протекающие в иминодиацетатном электролите палладирования

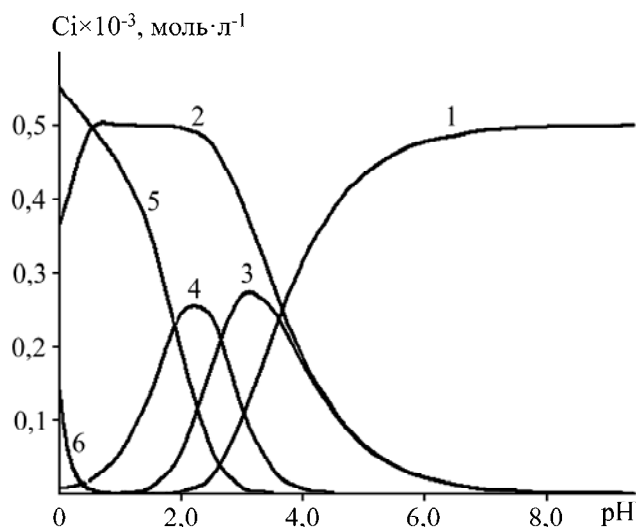
Равновесие	$k$	$K$
$\text{Pd}^{2+} + \text{ida}^{2-} \leftrightarrow [\text{Pdida}]$ (1)	$3,16 \cdot 10^{17}$	$3,16 \cdot 10^{17}$
$\text{Pdida} + \text{ida}^{2-} \leftrightarrow [\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ (2)	$2,00 \cdot 10^9$	$6,31 \cdot 10^{26}$
$\text{ida}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Hida}]^-$ (3)	$2,09 \cdot 10^9$	$2,09 \cdot 10^9$
$\text{Hida}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{H}_2\text{ida}]$ (4)	$4,37 \cdot 10^2$	$9,12 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_2\text{ida} + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{H}_3\text{ida}]^+$ (5)	$7,94 \cdot 10^1$	$7,24 \cdot 10^{13}$

Диаграмма распределения ионных форм палладия (II) в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH в объеме раствора приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в слабокислом иминодиацетатном электролите (pH 3,8) являются комплексы  $[\text{Pdida}]$  и  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$  и протонированная форма лиганда  $[\text{Hida}]^-$  соответственно [5].

Для изучения кинетики электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита сняты стационарные ( $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и нестационарные ( $2\text{--}20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ )  $\Delta E$ ,  $j$ -кривые (рис. 2).

Анализ нестационарных  $\Delta E$ ,  $j$ -кривых (рис. 2а), построенных в координатах  $j_p \cdot v^{-1/2}$  [5], показал, что зависимость  $j_p = f(v^{1/2})$ , как следует из рис. 3, прямолинейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффу-

зионной природе предельного тока восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита.



**Рис. 1.** Распределение ионных форм палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH раствора при соотношении  $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{ida}^{2-}} = 1 : 2$ : 1 —  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ ; 2 —  $[\text{Pdida}]$ ; 3 —  $[\text{Hida}]^-$ ; 4 —  $[\text{H}_2\text{ida}]$ ; 5 —  $[\text{H}_3\text{ida}]^+$ ; 6 —  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

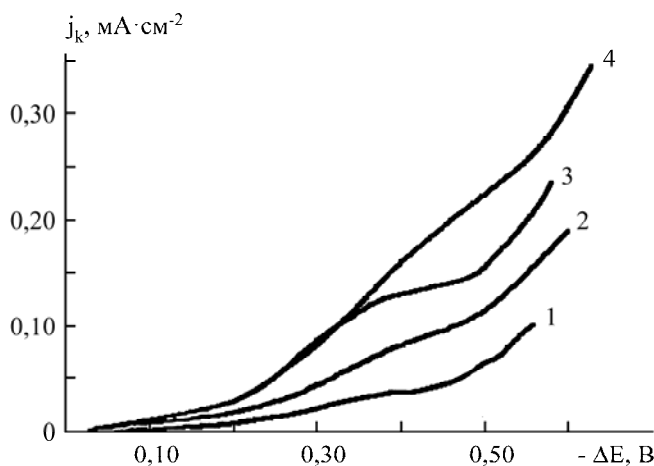
Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, определенные из стационарных  $E$ ,  $j$ -кривых (рис. 2б), построенных в координатах  $\Delta E - \lg[(j \cdot j_d) / (j_d - j)]$ , то есть с учетом влияния концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса, приведены в табл. 2.

Как показывают результаты расчетов, координационное число комплексных ионов  $[\text{Pd}(\text{ida})_n]^{2-2n}$ , преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3,8 равно 2.

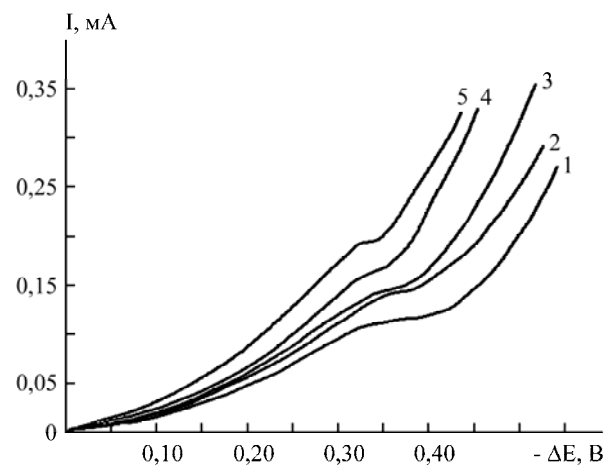
Ранее [5] показано, что в реакции перехода электрона при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3,8 принимают участие комплексы  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ . Механизм электрохимического восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита предложен в работах [4, 5].

С учетом ионного состава, массопереноса, кинетики и механизма электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, природы лимитирующей стадии исследована возможность применения данного комплексного электролита для получения качественных, мелкокристаллических и хорошо сцепленных с основой функциональных палладиевых покрытий.

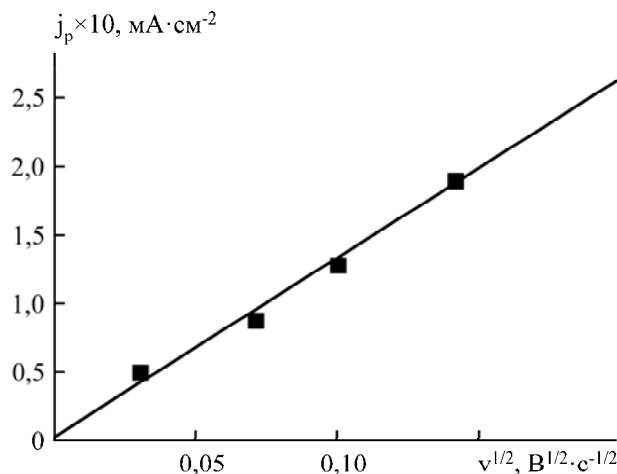




**Рис. 2а.** Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>: [Pd(ida)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – 5,11·10<sup>-4</sup>; [H<sub>2</sub>ida] – 5,11·10<sup>-2</sup>; NaClO<sub>4</sub> – 1,0, pH 3,8, при температуре 26°C и скорости развертки потенциала, мВ/с: 1,0 (1), 5,0 (2), 10 (3), 20 (4).



**Рис. 2б.** Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>: [Pd(ida)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – 5,11·10<sup>-4</sup>; [H<sub>2</sub>ida] – 5,11·10<sup>-2</sup>; NaClO<sub>4</sub> – 1,0, pH 3,8 при скорости развертки потенциала 1 мВ·с<sup>-1</sup> и температуре, °C: 26 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5).



**Рис. 3.** Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в иминоацетатном электролите, содержащем, моль·л<sup>-1</sup>: [Pd(ida)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – 5,11·10<sup>-4</sup>; [H<sub>2</sub>ida] – 5,11·10<sup>-2</sup>; NaClO<sub>4</sub> – 1,0; pH 3,8, температура 26°C.

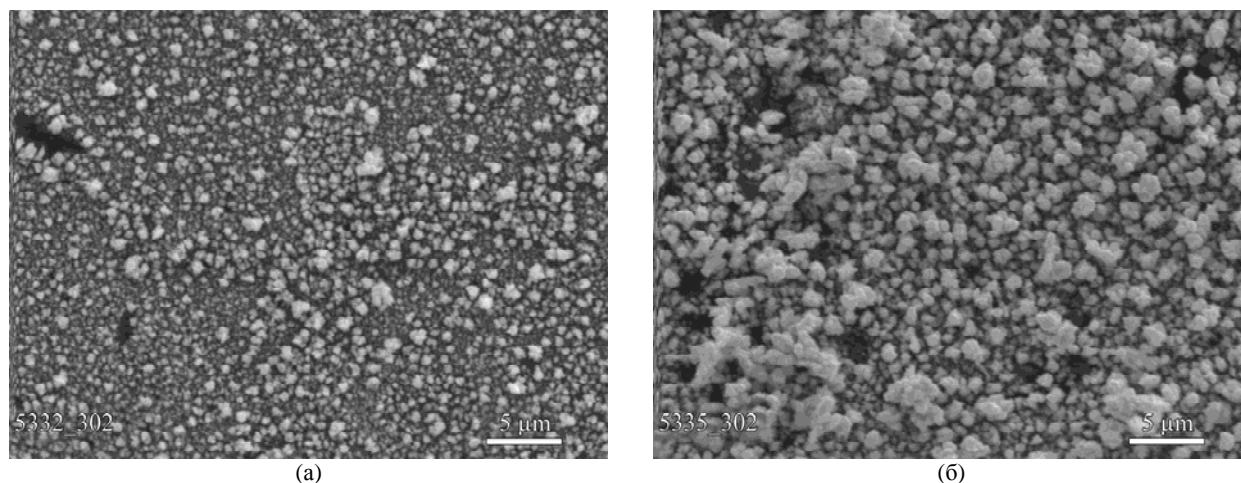
**Таблица 2.** Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита (C<sub>Pd<sup>2+</sup></sub>/C<sub>H<sub>2</sub>ida</sub> = 1:100; pH 3,8)

<i>t</i> <sup>o</sup> , C	-lg <i>j<sub>d</sub></i> , mA/cm <sup>2</sup>	<i>D<sub>r</sub></i> ·10 <sup>5</sup> , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	<i>b<sub>k</sub></i> , В	<i>α'</i>	-lg <i>j<sub>0</sub><sup>wb</sup></i> , mA/cm <sup>2</sup>	-lg <i>j<sub>0</sub><sup>wa</sup></i> , mA/cm <sup>2</sup>
26	1,47	0,69	0,136	0,42	3,47	3,19
35	1,30	1,01	0,146	0,41	3,28	2,94
40	1,26	1,12	0,151	0,41	3,22	2,71
50	1,21	1,26	0,157	0,40	3,14	2,47
60	1,09	1,54	0,164	0,40	3,04	2,25

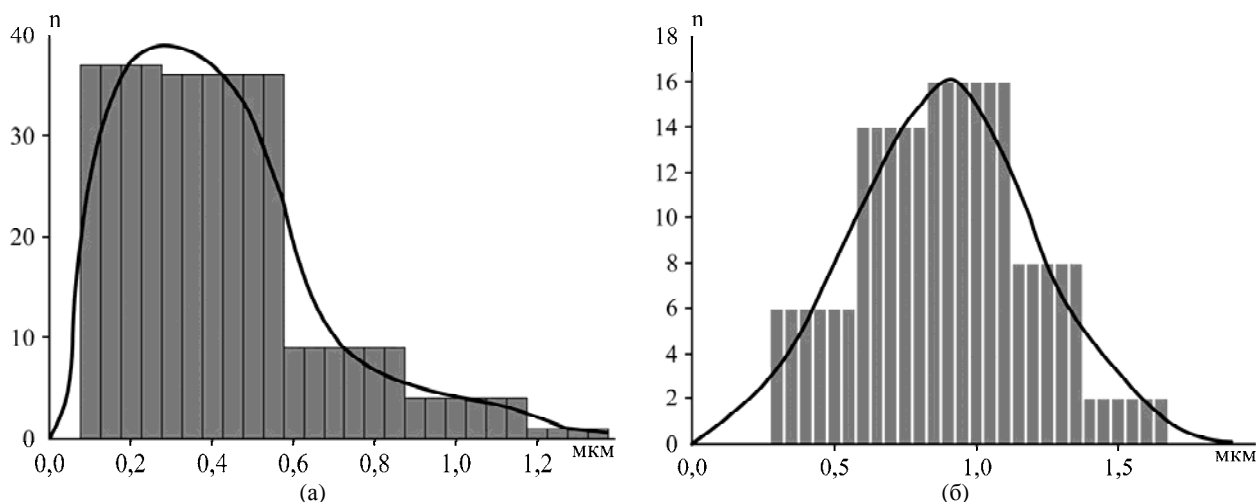
Исследуемый электролит содержал на дне электрохимической ячейки избыток комплекса палладия (II), чтобы концентрация ионов палладия в ходе эксперимента поддерживалась постоянной. Концентрация ионов палладия (II) в электролите палладиования вследствие плохой растворимости иминоацетатного комплекса палладия (II) не превышала 6·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> при 50-кратном избытке иминоацетата.

Палладиевые покрытия осаждали из приготовленного иминоацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>: [Pd(ida)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – 6,0·10<sup>-4</sup>;

[H<sub>2</sub>ida] – 3,0·10<sup>-2</sup>; NaClO<sub>4</sub> – 1,0 (при комнатной температуре, pH 4,2–4,3 и плотности тока 0,03 А·дм<sup>-2</sup>). Палладий наносили на одну сторону полиэтиленовой пленки толщиной 20 мкм с нанесенным химическим способом никелем толщиной 1–2 мкм. С другой стороны слой никеля с полиэтиленовой пленки предварительно стравливали концентрированным раствором соляной кислоты. Время электролиза рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода металла по току, который в зависимости от толщины покрытия составлял 75–99%, и контролировали по при-



**Рис. 4.** Микрофотографии палладиевых осадков, полученных из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>:  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 6,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{H}_2\text{ida}] - 3,0 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{NaClO}_4 - 1,0$ , pH 4,3, на никелированной полиэтиленовой пленке при плотности тока  $0,03 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , покрытия толщиной 0,5 (а) и 0,75 мкм (б).



**Рис. 5.** Распределение по размерам частиц палладия, осажденных из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>:  $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 6,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{H}_2\text{ida}] - 3,0 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{NaClO}_4 - 1,0$ , pH 4,3, на никелированной полиэтиленовой пленке при плотности тока  $0,03 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , покрытия толщиной 0,5 (а) и 0,75 мкм (б).

весу катода. В качестве анода использовали платиновую пластинку.

Микрофотографии структуры палладиевых гальванических покрытий, полученных из исследуемого иминодиацетатного электролита в зависимости от толщины покрытия (0,5 и 0,75 мкм), приведены на рис. 4. Из морфологических данных (рис. 4) исследовалась зависимость распределения палладиевых покрытий, полученных из иминодиацетатного электролита на полиэтиленовой пленке, покрытой химическим никелем, по размерам частиц.

Зависимость распределения кристаллитов по размерам представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что в палладиевых покрытиях толщиной 0,5 мкм (рис. 5а) преобладают кристаллиты размером 80–580 нм, хотя присутствуют также кристаллиты размером от 80 до 1200 нм. Палладиевые покрытия толщиной 0,75 мкм (рис. 5б) состоят из кристаллитов размером 250–1700 нм, но преобладают кристаллиты размером 600–1200 нм.

Из приведенных на рис. 5 данных следует, что формирование покрытий гальванического палладия на полиэтиленовой пленке, предварительно покрытой химическим никелем, начинается с образования на поверхности подложки кристаллических зародышей, из которых в процессе катодного осаждения металла вырастают кристаллиты определенных размеров, увеличиваясь с ростом гальванического осадка.

Испытания на пластичность проводили для палладиевых покрытий, осажденных из иминодиацетатного электролита, толщиной 0,50 и 0,75 мкм. Покрытия электрохимическим палладием выдерживают 4 и 5 изгиба соответственно.

## ВЫВОДЫ

С учетом ионного состава, кинетики и механизма электровосстановления *бис*-иминодиацетатного комплекса палладия (II), природы лимитирующей стадии процесса выявлено, что иминодиацетатный электролит может быть ис-

пользован для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой весьма пластичных палладиевых покрытий.

Преимуществом предложенного комплексонатного электролита являются его нетоксичность (экологическая безопасность), простота утилизации и относительная дешевизна по сравнению с другими способами палладиования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. *Коррозионные и электрохимические свойства палладия*. М.: Металлургия, 1976. С. 240.
2. Буркат Г.К. *Электроосаждение драгоценных металлов*. Санкт-Петербург: Политехника, 2009. 125 с.
3. Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical Properties of Palladium (II) *trans*- and *cis*-diglycinate Complexes. *Electrochimica Acta*. 2011, **56**, 2110–2115.
4. Kravtsov V.I., Russkikh Ya.V. Kinetics and Mechanism Intrinsic to Electroreduction of the Palladium (II) Glycinate Complexes at the Dropping Mercury Electrode. *Russ J Electrochem*. 1997, **33**, 929–938.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде. *Укр. хим. журн.* 2009, **75**(7), 56–61.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. Кинетика электроосаждения и свойства палладиевых покрытий из  $\alpha$ -аминоуксусного электролита. *Фізико-хімічна механіка матеріалів* (спеціальний випуск). 2006, (5), 620–624.
7. Anderegg G., Malik S.C. The Stability of Palladium (II) Complexes with Aminopolycarboxylate Anions. *Helv Chim Acta*. 1976, **59**(5), 1498–1511.

Поступила 23.03.13

После доработки 02.04.13

#### Summary

The ionic composition of an iminodiacetate electrolyte as a function of the solution composition and pH has been determined. Such kinetic parameters as exchange currents and apparent transfer coefficients of the electroreduction of a palladium (II) *bis*-iminodiacetate complex from an electrolyte containing an excess of a ligand have been calculated. The rate of the electrode process has been shown to be controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by the electron-transfer reaction. An opportunity of using an iminodiacetate electrolyte for palladium plating so as to deposit fine-crystalline ductile palladium coatings adherent to the base has been examined.

*Keywords: electroreduction, palladium, iminodiacetate, palladium plating.*

# Изучение электропроводности полимерных композитов на основе полипропилена с различным содержанием наполнителей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ф. И. Ахмедов, А. Д. Кулиев

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА,  
пр. Ходжалы, 30, г. Баку, AZ1025, Азербайджанская Республика, e-mail: [fazil9@rambler.ru](mailto:fazil9@rambler.ru)*

Исследовано влияние концентрации наполнителей–оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на электропроводность полипропилена (ПП). Показано, что увеличение количества наполнителя приводит к росту значения оптической плотности полос поглощения. На основе сравнительного анализа ИК-спектров и температурной зависимости удельного сопротивления исследованных композитов установлено, что введение в полипропилен оксидов алюминия и железа (III) не изменяет структуру матрицы. Предполагается, что у композита, содержащего 1%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 3%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , увеличивается жесткость звеньев полимера, приводящая к повышению сопротивления в высокотемпературном интервале. При большей концентрации наполнителей (2%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) число контактов на границе наполнитель–полимер является преобладающим, что приводит к значительному увеличению электропроводности указанного композита. Определено оптимальное соотношение между наполнителем и матрицей, приводящее к увеличению электропроводности.

*Ключевые слова:* композит, полипропилен, электропроводность, полимер.

УДК 541.64

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы сфера применения композитных материалов значительно расширилась. На сегодняшний день трудно представить область радио- и электронной техники, где бы ни использовались композитные материалы.

Имеется множество экспериментальных работ, освещающих изменение положения критической области (зависимость электропроводности от объемного содержания оксидов металла) под действием факторов, влияющих на состав и структуру композита. В достаточной мере изучены изменения электрофизических свойств композитов при изменении содержания металла и структуры самого материала [1, 2]. Недостаточно изучены изменения электрофизических свойств композитов, наполненных оксидами, как одного, так и нескольких металлов.

В зависимости от рода наполнителя композитные материалы проявляют бактерицидные, радиоэкранирующие, сенсорные и другие свойства. При электретировании композитного материала возрастает его электропроводность, улучшаются бактерицидные и сенсорные свойства, увеличивается радиоэкранирующая. Таким образом, можно констатировать, что все перечисленные свойства зависят от электропроводности композитного материала. И это является одной из основных задач технической физики. С учетом сказанного в данной работе ставилась задача исследования изменения величины объемного удель-

ного сопротивления от температуры в системе диэлектрик полипропилен – полупроводник  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с применением методики ИК-спектроскопии. При небольших вариациях одного из компонентов изменения электропроводности, температурного коэффициента сопротивления и т.д. значительны, что позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии в области перколяционного перехода [3–5].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения поставленной цели были изготовлены образцы в виде тонких ( $d = 100\text{--}115$  мкм) пленок композитов со связностью (0–3) на основе полипропилена марки 04П с порошкообразными наполнителями окиси металлов ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Композиты получили путем горячего прессования предварительно смешанных порошков в шаровой мельнице в определенных объемных соотношениях компонентов. Прессование произведено при температуре 490К под давлением 10 МПа в течение 5 минут с последующим охлаждением (путем погружения расплава между двумя листами алюминиевой фольги в водную среду при температуре льда).

Содержание наполнителя в композите варьировалось в пределах 1–10% по объему. Были изучены образцы с содержанием наполнителей, представленных в табл. 1.

**Таблица 1.** Процентное содержание наполнителей исследуемых композитов

№ п/п	ПП	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	96	1	3
2	93	2	5
3	90	3	7
4	100	–	–

Исследование проводилось в системе электродов двухзажимного типа. Измерения сопротивления образцов проводились на Тетраомметре Е6-13А при линейном росте температуры со скоростью 2,0 К/мин.

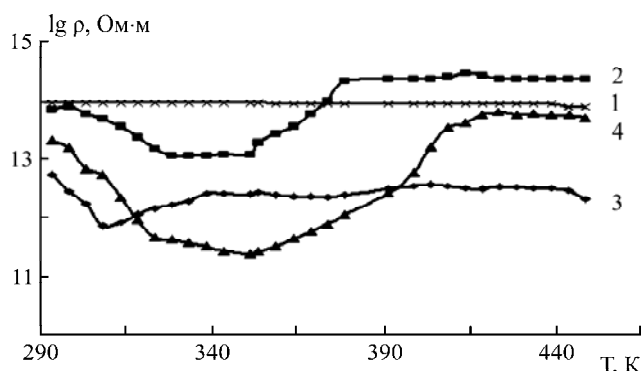
В качестве наполнителей использовались оксиды металлов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с удельным сопротивлением  $10^{11}$  и  $10^7$  Ом·см, а также размерами наполнителей 10 и 25 мкм соответственно. В полимерных композитах с наполнителями, имеющими оксидные и другие оболочки, за счет разности сопротивлений в них происходит изменение контактного сопротивления между частицами, а различное сопротивление существенно изменяет разброс потенциальных барьеров. Электропроводность такой системы определяется барьерами с высотой, близкой к порогу протекания [6]. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 1) и получены ИК-спектры образцов на FT-IR Spektrum VX в диапазоне волновых чисел 650–4000  $\text{см}^{-1}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости электропроводности вышеуказанных композитов от температуры были показаны на рис. 1. Как известно из литературных источников, удельная электропроводность полимера определяется наличием свободных ионов, химически не связанных с макромолекулами. Собственно полимерная цепь в переносе электрических зарядов не участвует. Поэтому электропроводность полимеров в значительной степени зависит от присутствия низкомолекулярных примесей, которые могут служить источником ионов. При температуре, превышающей температуру стеклования, вследствие значительной подвижности звеньев цепи подвижность ионов увеличивается, а это приводит к увеличению электропроводности полимера.

Из представленных графических зависимостей видно, что тенденция поведения электропроводности от температуры не изменяется, то есть в низкотемпературном интервале (290–310К) у всех исследуемых композитов электропроводность увеличивается. Последующее увеличение температуры приводит к снижению электропроводности композитов за счет

термического расширения материала. А в высокотемпературном интервале значение электропроводности композитов стабилизируется.



**Рис. 1.** Зависимости логарифмического значения объемного удельного сопротивления от температуры полимерных композитов с различным содержанием наполнителя: 1 – 100% ПП; 2 – ПП/1%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /3%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 – ПП/2%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 4 – ПП/3%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /7%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

При комнатной температуре (920К) композит, наполненный 1%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 3%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , имеет наибольшее значение удельного сопротивления, а композит, наполненный 2%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , – наименьшее значение удельного сопротивления. Предположительно это связано с тем, что при таком количестве (1%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /3%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) наполнения жесткость звеньев полимера увеличивается, что приводит к снижению электропроводности композита.

Композит 93% ПП/2%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ведет себя иначе. Электропроводность этого композита превосходит электропроводность исходного полимера и других композитов как при низкотемпературном, так и высокотемпературном интервале > 380К.

Электропроводность полимерных композитов в основном определяется за счет контактных явлений на границе наполнитель-полимер [10–13].

**Таблица 2.** Зависимости изменения логарифмического значения удельного сопротивления композитов от состава полимера в высокотемпературном интервале

№	Образцы	$\Delta \lg \rho$ , Ом·м
1	96% ПП, 1% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,5
2	93% ПП, 2% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	– 1,5
3	90% ПП, 3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	– 0,4

Это хорошо интерпретируется с нашими экспериментальными данными для композита 93% ПП/2%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Значит, можно предположить, что при таком количестве наполнения число контактов на границе наполнитель-полимер является преобладающим.

Для наглядности в табл. 2 представлены изменения логарифмического значения удельного сопротивления композитов в высокотемпературном интервале.

Для установления структурных особенностей наполненных полимерных композитов на основе ПП с различным содержанием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  был применен метод ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах исследованных образцов композита наблюдаются полосы поглощения (при  $757,01\text{ см}^{-1}$ ), ответственные за маятниковые колебания метиленовых групп, а также полосы деформационных (при  $1375,77\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний (при  $2867,73, 2950,08\text{ см}^{-1}$ ), характерных для метильных групп. Кроме того, в спектре имеются полосы деформационных (при  $1327,74\text{ см}^{-1}$ ) и валентных (при  $2837,89\text{ см}^{-1}$ ) колебаний, характерных для СН-групп. В то же время в спектрах полос поглощения в области  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  [7] проявляется слабое «плечо», свидетельствующее о наличии дефектов ненасыщенных фрагментов и карбонильных групп. Полосы поглощения при  $972,51$  и  $997,78\text{ см}^{-1}$  практически одинаковой интенсивности, что возможно лишь в том случае, если цепи изотактического пленочного ПП имеют структуру как спирали, так и плоского зигзага. В спектре наблюдается широкая полоса поглощения в области  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  с максимумами при  $3376,30\text{ см}^{-1}$ . Видимо, эта полоса относится к ОН-группам воды, адсорбированной на поверхности оксидов металлов. Отметим, что в исходной ПП-пленке интенсивность полосы поглощения при  $972,51$  и  $997,78\text{ см}^{-1}$  также практически одинакова. Согласно литературным данным [8, 9] в ПП, изготовленном стандартным способом, преобладает изотактическая конфигурация молекул (более 95%) с конформацией спирали.

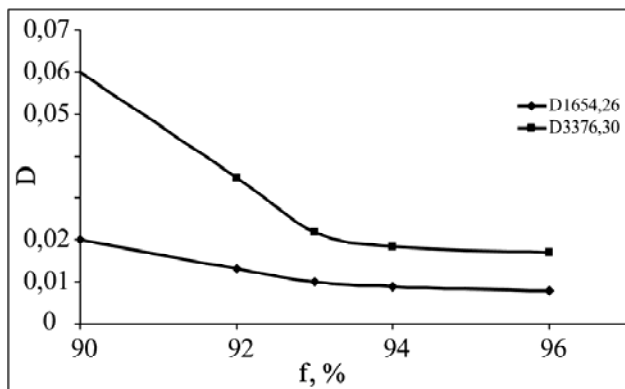


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полос поглощения от процентного количества наполнителя. В легенде указаны волновые числа.

Для идентификации изменений в структуре ПП при введении  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были вычислены значения оптических плотностей  $D$  полос

поглощения при  $1654,26$  и  $3376,30\text{ см}^{-1}$ , а также построена зависимость  $D$  от  $f$  (рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, у композита, содержащего 96% ПП, 1%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 3%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , повышается сопротивление – возможно, из-за увеличения жесткости звеньев полимера. А у композита 93% ПП, 2%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  число контактов на границе наполнитель-полимер является преобладающим, что приводит к значительному увеличению его электропроводности.

Согласно данным по ИК-спектроскопии с увеличением процентного количества наполнителей оксидов алюминия и железа (III) увеличиваются оптические плотности полос поглощения при  $1654,26$  и  $3376,30\text{ см}^{-1}$  в композитах. Установлено также, что при этом структура композита не изменяется. Это предположение хорошо согласуется с результатами электропроводности, полученными экспериментально.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В.Е., Шенфель Л.З. Электропроводящие полимерные композиции М.: Химия, 1984. С. 12.
2. Прямова Т.Д., Ролдугина В.И. Проводимость металлонаполненных полимерных пленок вблизи порога протекания. *Коллоидная химия*. 1992, **54**(5), 109–113.
3. Харитонов Е.В. *Диэлектрические материалы с неоднородной структурой*. М.: Радио и связь, 1983. 47 с.
4. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик–проводник, диэлектрик–полупроводник. *ФТП*. 2005, **39**(2), 269–275.
5. Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.-П. Влияние распределения гранул по размерам и притяжения между гранулами на порог перколяции в гранулированных сплавах. *ФТП*. 2002, **44**(9), 1537–1539.
6. Шкловский Б.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях. *ФТП*. 1979, **13**(1), 93–97.
7. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Иностранная литература, 1963. 580 с.
8. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. *Полипропилен*. М.: Химия, 1974. 270 с.
9. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*. М.: Химия, 1968. 275 с.
10. *Энциклопедия полимеров*. Т.3. М.: Советская энциклопедия, 1977. 960 с.
11. Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. Электрические свойства аморфных композитов. *ФТП*. 2004, **46**(11), 2076–2087.
12. Кожевникова Н.О., Гороховатский И.Ю. О природе электретного состояния в тонких пленках и

волокнигах на основе ПП. *Материаловедение*. 2005, (1), 10–17.

13. Akhmedov F.I., Asadova A.Z., Guseinova M.E., Kuliev A.D. A Study of the Electret Conductivity of Dielectric Polypropylene (PP) – Semiconductor  $\alpha$ -(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Macrosystems. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(5), 388–389.

*Поступила 29.06.12*

*После доработки 26.12.12*

### Summary

The article deals with the investigation of the effect of the concentration of fillers – oxides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on the electrical conductivity of polypropylene (PP). It is shown that a larger quantity of a filler leads to an increase in optical density value of the absorption bands. Based on the comparative analysis of infrared spectra and tempera-

ture dependence of the resistivity of the investigated composites it is revealed that the introduction of polypropylene oxides of aluminum and iron (III) does not change the structure of the matrix. It is assumed that the composite containing 1%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 3%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gets an increased rigidity of the polymer units, leading to an increased resistance in the high temperature range. With higher concentrations of the filler (2%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) the number of contacts on the boundary filler - polymer is predominant, which leads to a significant increase in electrical conductivity of this composite. An optimal ratio has been determined between the composite filler and matrix, due to which there is a significant increase in electrical conductivity.

*Keywords: composite, polypropylene, electrical conductivity, polymer.*



# Кинетическая модель фотоиндуцированных процессов в биологических системах. Реакция эпимеризации глюкозы

О. В. Ялтыченко, Е. Ю. Канаровский

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

С целью описания имеющихся экспериментальных данных по фотоиндуцированной реакции эпимеризации глюкозы в рамках формальной химической кинетики представлена минимальная модель. Реакция эпимеризации имеет выход продуктов реакции в виде эпимеров глюкозы: аллоза, галактоза и манноза. Для моделирования кинетики реакции эпимеризации за основу взята классическая схема ферментативной реакции. Влияние лазерного излучения рассматривается как дополнительный вклад в активацию промежуточного комплекса. Для сформулированной кинетической модели проведены численный расчёт и анализ данных. Результаты моделируемой реакции эпимеризации по относительным концентрациям эпимеров глюкозы в процентном соотношении соответствуют наблюдаемым в эксперименте.

*Ключевые слова: лазерное излучение, химическая кинетика, реакция эпимеризации D-глюкозы, белок Конканавалин А,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры глюкозы.*

УДК 544.526.5+577.15+577.114

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие теоретические и экспериментальные исследования фотоиндуцированных процессов в органических функциональных и биологических материалах занимают важное место в фотобиологии, ферментативной и химической кинетике, биофизике и медицине в связи с возрастающим разнообразием и доступностью данных материалов [1]. Более того, на стыке молекулярной биологии и физико-органической химии возникла ещё одна важная задача – создание сравнительно простых моделей для описания сложных каталитических процессов с участием белков, учитывающих их взаимодействия со средой окружения и внешними полями и выявляющих механизмы протекающих реакций [2]. Такого рода модельные исследования позволяют определить наиболее значимые факторы, влияющие на скорости протекания реакций и способы управления исследуемыми реакциями.

Анализ общих закономерностей и выявление отличительных особенностей для процессов в сложных каталитических системах в рамках модельного подхода, создание ряда альтернативных моделей с использованием различных аналитических методов и численного моделирования на стыке физики, химии и биологии являются актуальной задачей.

Наука о ферментативном катализе включает в себя такие важные аспекты, как биохимическое описание механизмов реакций и применение методов формальной химической кинетики для обнаружения общих закономерностей их протекания в стационарном и нестационарном режи-

мах. Ферменты, как биокатализаторы, обладают рядом важных свойств, которые отличают их от обычных гомогенных и гетерогенных органических катализаторов. Это их высокая каталитическая активность и высокая избирательность по отношению к субстрату. Выполняющие роль биокатализаторов белки представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие из аминокислот, соединённых пептидными связями. Некоторые из аминокислотных остатков несут отрицательный заряд, тогда как другие заряжены положительно, одни боковые группы гидрофобны, тогда как другие полярны и гидрофильны. Белки отличаются не только многообразием варьирования аминокислот, но и различными уровнями структурной организации. Активный центр фермента имеет полость для связывания субстрата, которая является в большинстве случаев ещё и гидрофобной областью. Поверхностные слои белковой глобулы, особенно область активного центра, характеризуются повышенной микровязкостью, а подвижность органических молекул, связанных с активным центром, происходит в основном за счёт гидрофобных взаимодействий. Известно, что гидрофобные взаимодействия при сшивании углеводородных молекул или их фрагментов существенно не ограничивают их подвижность. Также известно, что для осуществления каталитической активности белки содержат небелковый компонент, часто это ионы металлов, выполняющие роль кофакторов.

Последние несколько десятилетий ознаменовались чрезвычайно активными прикладными и фундаментальными исследованиями в области науки о ферментах как физической химии

биокатализа. О перспективах такого бурного развития ещё в 1959 году очень образно высказался известный американский биохимик Р. Ламри: «...Итак, эта область ещё не вышла из поры младенчества, но дитя шагает быстро и наговорило уже целые тома...» [2].

Фотоиндуцированная реакция эпимеризации глюкозы, которая была экспериментально реализована в [3], представляет отдельный интерес, так как до этого наиболее изученной являлась темновая реакция эпимеризации неиммобилизованной D-глюкозы в слабых растворах оснований. Согласно эксперименту [3] фотоиндуцированная реакция эпимеризации D-глюкозы была осуществлена в водном растворе белка Конканавалина А с ацетатным буфером в присутствии соли хлорида эрбия и под воздействием гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм.

Отметим одну важную особенность рассматриваемой реакции эпимеризации – в обычных условиях без облучения лазером и в отсутствие соли хлорида эрбия белок Конканавалин А (Con A) обратимо связывает глюкозу и не проявляет признаков ферментативной активности. И только в присутствии как хлорида эрбия (в качестве кофермента), так и лазерного облучения (в качестве активатора), связываемая Con A глюкоза преобразовывается в эпимеры. Именно сочетание описанных в эксперименте условий позволяет нам воспользоваться стандартной схемой ферментативного катализа для моделирования.

#### МОДЕЛЬ ДЛЯ ФОРМАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЭПИМЕРИЗАЦИИ ГЛЮКОЗЫ

Построение теоретической модели для процесса фотоиндуцированной эпимеризации глюкозы на Конканавалине А (Con A) в присутствии соли хлорида эрбия  $\text{ErCl}_3$  выполняется на языке химической кинетики. При этом используются качественные соображения, которые на основе данных эксперимента [3] позволяют сформулировать минимальную модель и применить стандартные приближения на разных стадиях ферментативного катализа.

В общем случае можно выделить следующие стадии ферментативного катализа:

1. Диффузионная стадия, предшествующая образованию субстрат-ферментного (ES) комплекса и зависящая от концентрации субстрата.

2. Стадия комплементарного связывания субстрата с активным центром фермента. Субстрат связывается с активным центром фермента в нескольких местах, тем самым обеспечиваются высокая избирательность связывания и пространственная ориентация субстрата, необходимые

для его последующего преобразования. В результате молекула субстрата приобретает напряжённую (растянутую) конфигурацию. Образование ES-комплекса – наиболее быстрая стадия.

3. Следующая стадия – активация ES-комплекса. Происходит ослабление химических связей в молекуле субстрата, их разрыв, образование новых связей благодаря взаимодействию с каталитическими группами фермента (функциональными группами аминокислотных остатков). Это обычно наиболее медленная стадия.

4. На завершающей стадии имеет место отделение продуктов реакции от активного центра с последующей их диффузией в окружающую среду.

Перейдем к детальному анализу поставленной задачи. Сначала кратко опишем существенные для формулировки модели свойства реагирующих веществ – белка Конканавалина А и глюкозы.

Лектины, к классу которых относится белок Конканавалин А, являются высокоспецифичными в отношении связывания углеводов (глюкозы, маннозы и других её эпимеров и производных) [2, 4–6]. Аффинная хроматография на иммобилизованных лектинах широко применяется для очистки растворимых и мембранных гликопротеинов [6]. Лектины способны проявлять митогенную и иммуномодулирующую активность. Это свойство лектинов широко используется в экспериментальной биологии и медицине [4]. Также лектины способствуют инициации защитных реакций, обеспечивающих устойчивость организмов растений и животных к стрессам. Лектин Con A широко применяют в иммунологии как T-клеточный митоген, также он способен оказывать агглютинирующее влияние на лимфоциты.

Конканавалин А при нейтральном и щелочном pH является тетрамером. Для него имеет место близкая координация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в активном центре каждой из его четырёх белковых субъединиц, связывающих молекулу углевода. Трёхмерная структура лектина Con A и его система ковалентных и нековалентных связей были представлены в работе [7], а система связей катионов металлов в активном центре Con A была исследована в [5, 8]. Подробные рентгеноструктурные исследования комплекса лектина из гороха с углеводом и его сравнение с аналогичным комплексом для Con A выполнены в [9, 10]. При этом для Con A характерна специфичность на связывание именно  $\alpha$ -D-глюкозы и  $\alpha$ -D-маннозы и их производных. Лектин Con A связывает на каждый из своих активных центров по одной молекуле глюкозы из раствора. При этом связывание каждой

молекулы глюкозы высвобождает 2 молекулы воды [2, 4].

В водном растворе D-глюкоза существует в циклическом виде как равновесная смесь двух форм, представленных на рис. 1. В равновесном состоянии присутствуют 36–38%  $\alpha$ -формы и 64–62%  $\beta$ -формы. Промежуточная альдегидная форма содержится в ничтожно малой концентрации. Преобладание  $\beta$ -формы следует из-за её большей термодинамической стабильности. Учёт процесса мутаротации  $\beta$ -формы глюкозы в  $\alpha$ -форму позволяет объяснить некоторое превышение общего суммарного выхода эпимеров в конце реакции по отношению к общему количеству  $\alpha$ -формы D-глюкозы, имеющемуся в начале реакции.

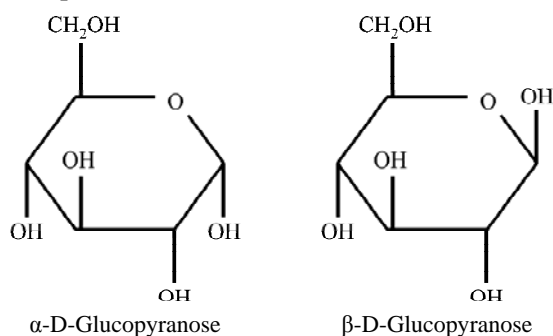


Рис. 1. Проекция Хеурса для  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров D-глюкозы, отличающиеся положением гидроксильной группы у атома углерода C1.

Эпимеры глюкозы (манноза, аллоза и галактоза) отличаются от неё изменением конфигурации гидроксильных групп соответственно у C2-, C3-, C4-атомов углерода молекулы D-глюкозы с экваториального расположения на аксиальное (нумерация атомов углерода на проекциях Фишера, представленных на рис. 2, выполняется сверху вниз). Для этого требуется разная энергия активации, то есть константы скорости образования эпимеров глюкозы следует считать различными.

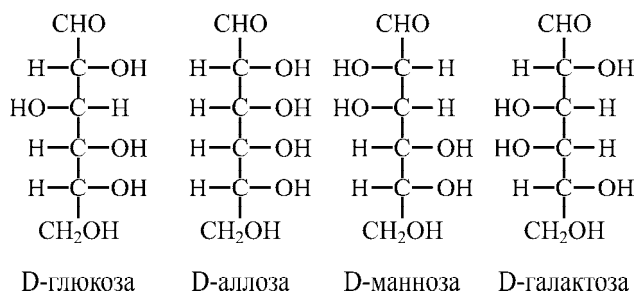


Рис. 2. Схемы Фишера для глюкозы и её эпимеров.

Исходя из изложенного выше и данных эксперимента [3] можно предложить следующий механизм реакции эпимеризации D-глюкозы. Фоточувствительный к излучению гелий-неонового лазера (633 нм) гидратированный комплекс хлорида эрбия вместе с белком Con A и глюко-

зой находится в водном растворе, приготовленном с ацетатным буфером. Излучение гелий-неонового лазера поглощается хлоридом эрбия с последующей безызлучательной передачей энергии на активный центр макромолекулы Con A, на котором находится иммобилизованная глюкоза, запуская реакцию её эпимеризации. В результате этой реакции образуются эпимеры глюкозы: манноза, аллоза и галактоза – с суммарным выходом 40% [3].

Чтобы составить систему кинетических уравнений для модели, которая бы учитывала основные особенности реакции, осуществлённой экспериментально в [3], выполним более детальный анализ процесса эпимеризации, соотнося его с вышеуказанными стадиями ферментативного катализа.

В рассматриваемом случае считаем, что стадия 1 достаточно быстрая (не лимитирующая), так как имеет место значительный избыток субстрата над ферментом, то есть в непосредственной близости от фермента всегда имеется субстрат.

На стадии 2 глюкоза размещается в полости активного центра белка, так что оказывается нековалентно связанной с белком по своим атомам углерода C3, C4, C5, C6 благодаря кулоновским и ван-дер-ваальсовским силам во внутренней полости активного центра. Оставшиеся атомы глюкозы C1 и C2 не связываются с белком.

Отдельно следует отметить ту роль, которую играют катионы металлов и их комплексы в активации ES-комплекса. Эти катионы не только выполняют функцию стабилизаторов молекулы субстрата, активного центра фермента и конформации белковой молекулы фермента, но и необходимы для каталитической активности Con A, облегчая присоединение к нему субстрата и протекание химической реакции. Деметаллизованный Con A не обладает способностью присоединять углеводы [6]. В данном случае речь идет о катионах  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , входящих в состав активных центров Con A и выполняющих роль кофакторов, и катионе  $\text{Er}^{3+}$ , который находится в растворе и выполняет функцию фотосенсибилизирующего агента. Отметим также, что  $\text{ErCl}_3$  является кислотой Льюиса и, следовательно, проявляет себя в качестве кофермента. Таким образом, предполагается, что гидратированный комплекс  $\text{ErCl}_3$ , находясь в зоне формирования ES-комплекса, входит в его состав. Белок Con A при pH=5 остаётся в целом электронейтральным, также электронейтрален и комплекс  $\text{ErCl}_3$ , что не препятствует их сближению. На достаточно близком расстоянии от поверхности белка (порядка 5–10 Å) подвижный гидра-

тированный комплекс в составе катиона  $\text{Er}^{3+}$ , шести молекул воды и трех анионов  $\text{Cl}^-$  начинает вступать в ван-дер-ваальсовские и кулоновские взаимодействия как с активным центром, включающим  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , так и с участком связывания  $\alpha$ -аномера D-глюкозы. Будучи подвижным, гидратированный комплекс  $\text{ErCl}_3$  способен занять оптимальное положение между входом в полость активного центра белка и местом выхода на поверхность белка полярных аминокислотных остатков, окружающих катионы активного центра, дополнительно минимизируя энергию ES-комплекса. Таким образом, помимо своей основной функции – фотосенсибилизирующего агента,  $\text{ErCl}_3$  будет давать дополнительный вклад в стабилизацию ES-комплекса в целом.

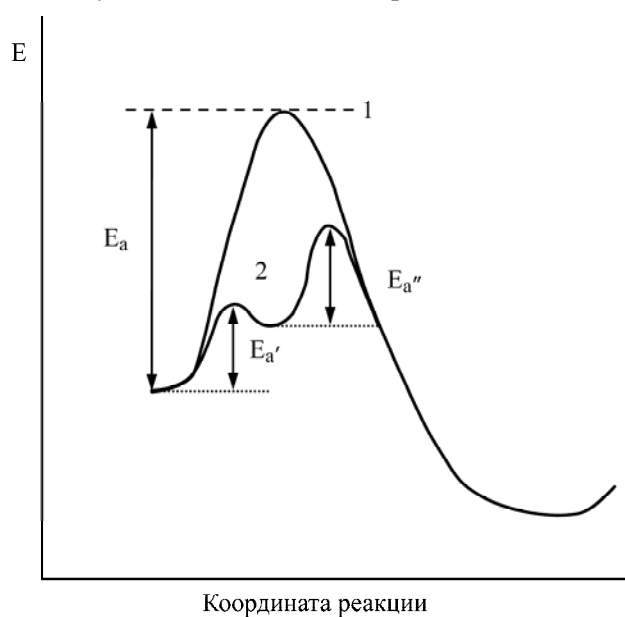
Стадия 3 завершается активацией образовавшегося ES-комплекса. При этом образовавшиеся на стадии 2 переходные комплексы белок-глюкоза высокоэнергетичны (состояние с энергией активации  $E_a$  соответствует положению 1 на рис. 3), затем они стабилизируются за счёт низкочастотных колебаний самого белка и взаимодействий молекул белка и глюкозы с полярным окружением. На рис. 3 схематически представлен потенциальный профиль данной реакции для одного активного центра, через  $E_a$  обозначена энергия активации без катализатора,  $E_a'$  и  $E_a''$  – энергии активации для образовавшегося промежуточного активированного соединения и его распада на свободные фермент (Con A) и продукт (эпимер) соответственно.

Тем самым происходит конформационная перестройка в области активного центра белка и перераспределение электронной плотности в окружении иммобилизованной молекулы глюкозы. Стабилизированный активированный комплекс (положение 2 на рис. 3) энергетически более выгоден и соответствует новой конформации белка в области активного центра, вызванной электрон-конформационными взаимодействиями [11].

На завершающей стадии 4 реакции глюкоза из состояния, связанного в субстрат-ферментном комплексе, преобразуется в продукт-ферментный с последующим быстрым распадом на свободный фермент и свободный продукт, преодолевая существенно пониженный барьер  $E_a''$  (как показано на рис. 3). В нашем случае имеются три различных продукт-ферментных комплекса (каждый из них, конечно, описывается своей координатой реакции, соответствующей эпимеризации глюкозы на одном из центров – C2, C3 или C4, но качественное описание при этом не меняется). При этом каждый из каналов образования продукт-ферментного комплекса нами рассматривается как независимый. Скорости

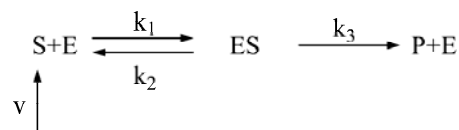
обратных реакций для продуктов в данной модели считаются пренебрежимо малыми и не учитываются.

Дополнительная энергия для активации фермент-субстратного комплекса безызлучательно передаётся с фоточувствительного центра (гидратированная соль хлорида эрбия) на ближайший из активных центров фермента. Предполагается, что перенос энергии осуществляется по механизму Фёрстера. Существенным для реализации такого переноса энергии является то, что ниже значений энергии в  $15\,840\text{ см}^{-1}$ , соответствующей кванту энергии He-Ne лазера, у переходных металлов (таких как ион  $\text{Mn}^{2+}$ ) могут быть задействованы  $d-d$  переходы. Возбуждение, полученное активным центром, передается на лиганды иона  $\text{Mn}^{2+}$ , а через колебания лигандов – на связи глюкозы в полости активного центра Con A. При этом возбуждаются колебания по координате реакции (состояние 2 на рис. 3), тем самым способствуя преодолению барьера  $E_a''$  с последующим выходом эпимеров.



**Рис. 3.** Схематическое изображение потенциального профиля реакции эпимеризации глюкозы с образованием и последующей стабилизацией активированного фермент-субстратного комплекса на одном из активных центров белка Con A.

Далее за основу берём классическую модель ферментативной кинетики:



**Рис. 4.** Общая схема ферментативной реакции.

В этой модели:  $v$  – скорость подачи субстрата в раствор, а  $S$ ,  $E$ ,  $ES$  и  $P$  соответственно – субстрат, свободный фермент, фермент-субстратный комплекс и продукт реакции. Данная кинетическая схема предполагает, что константа

скорости обратной реакцией  $P+E \rightarrow ES$  пренебрежимо мала.

Предлагаемая модель не учитывает аллостерический эффект, так как он в основном связан с тетрамерной структурой белка, а в рассматриваемом случае Конканавалин А находится в димерной форме, так как среда является кислой [6]. Именно в условиях кислой среды проводился и эксперимент в [3], где использовался ацетатный буфер с  $\text{pH}=5$ . При этом, как следует из детального анализа в [7, 9, 10], макромолекуле Соп А в димерной форме соответствует максимальное расстояние между активными центрами. Таким образом, можно считать, что активные центры не оказывают влияния друг на друга и реакции на каждом из них идут независимо.

Запишем уравнения для величин  $S$ ,  $E$ ,  $ES$  и  $P_i$ , описывающие протекание во времени процесса эпимеризации глюкозы (под  $S$ ,  $E$ ,  $ES$  и  $P$  здесь понимаются концентрации вышеуказанных веществ, а индекс  $i$  у  $P$  нумерует эписмеры глюкозы):

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \nu + k_2 ES - k_1 S \cdot E, \\ \frac{dE}{dt} &= k_2 ES - k_1 S \cdot E + k_3 ES, \\ \frac{dES}{dt} &= -k_2 ES + k_1 S \cdot E - k_3 ES, \\ \frac{dP_i}{dt} &= k_3^i ES. \end{aligned} \quad (1)$$

Реализованная согласно схеме на рис. 4 система уравнений (1) является полной и адекватно описывает исследуемый процесс во времени. Отметим, что первые три уравнения в (1) можно решать как отдельную систему, так как переменные  $P_i$  не входят в них.

Из уравнений (1) следует, что  $\frac{d(E+ES)}{dt} = 0$ .

Следовательно, обозначив  $E+ES = \text{const} = E_0$ , можно выразить концентрацию свободного фермента и записать упрощённую систему в виде

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \nu + k_2 ES - k_1 S(E_0 - ES), \\ \frac{dES}{dt} &= -ES(k_2 + k_3) + k_1 S(E_0 - ES). \end{aligned} \quad (2)$$

Отметим, что выражение (2) можно упростить, выделив медленную и быструю переменную, так как в моделируемой системе концентрация субстрата много больше, чем концентрация фермента  $E_0 \ll S_0$ . Для этого следует перейти к новым переменным:

$$x = \frac{S}{S_0}, \quad y = \frac{ES}{E_0}, \quad (3)$$

где под  $S_0$  и  $E_0$  подразумеваются концентрации субстрата и свободного фермента в начальный момент времени соответственно.

Упрощенная система уравнений (2) с учётом  $\frac{E_0}{S_0} \ll 1$  и  $S \approx S_0$  имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -k_1 x E_0 (1-y) + \frac{k_2 E_0 y}{S_0} + \frac{\nu}{S_0}, \\ \frac{E_0}{S_0} \frac{dy}{dt} &= k_1 x E_0 (1-y) - \frac{(k_2 + k_3) E_0 y}{S_0}. \end{aligned} \quad (4)$$

Далее можно разделить систему уравнений (4) на медленную (первое уравнение) и быструю (второе уравнение) системы. Затем, используя условие квазистационарности, получить кинетическое уравнение для каждой из них отдельно. При этом решение системы нетрудно представить аналитически, однако в данном случае мы не будем делать дальнейших упрощений и решим исходную систему уравнений (1) численно. В численном расчёте используется константа Михаэлиса-Ментен  $K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ ,

которая для случая ферментативной реакции с глюкозой в качестве субстрата может быть оценена из литературы [12] как величина порядка 0,1. Более того, из экспериментальных данных [3] может быть получена оценка  $k_3 = \frac{2}{3} k_2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для численного решения системы кинетических уравнений модели сделаем некоторые важные уточнения, вытекающие из специфики поставленной задачи и экспериментальных данных:

1 – скорость подачи субстрата в раствор  $\nu$  была взята равной 0.

2 – как было указано выше, D-глюкоза в растворе представляет равновесную смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров в соотношении 36–38% и 64–62% соответственно. Причём из них только  $\alpha$ -форма существенна в реакции эпимеризации на Конканавалине А в силу специфики этого лектина [6]. Поэтому в качестве субстрата рассматривается только  $\alpha$ -D-глюкоза ( $\alpha$ -D-манноза не рассматривается в качестве конкурентного субстрата в силу малости её концентрации на всём протяжении реакции). Если учесть тот факт, что в растворе вследствие расхода  $\alpha$ -аномеров D-глюкозы в связи с преобразованием её в эписмеры будет происходить мутаротация  $\beta$ -аномеров в  $\alpha$ -аномеры из-за смещения равновесия между этими формами, то некоторое количество  $\beta$ -D-глюкозы будет превращено в  $\alpha$ -D-глюкозу за время течения реакции эпимеризации. Исходя из этого соображения для численного расчёта в системе уравнений (1) количество  $\alpha$ -D-глюкозы взято равным 40% от

общего объёма D-глюкозы, что соответствует суммарному выходу эпимеров, указанному в [3]. Отметим, что пополнение субстрата ( $\alpha$ -D-глюкозы) за счет  $\beta$ -D-глюкозы можно было учесть не только оценочно, исходя из данных эксперимента [3], но и аналитически, дополнив систему уравнений (1) еще одним уравнением для скорости подачи субстрата  $v$ . При этом следует полагать, что величина  $v$  равна произведению концентрации  $\beta$ -D-глюкозы на константу скорости мутаротации  $\beta$ -аномеров в  $\alpha$ -аномеры. Для эпимеров глюкозы мутаротация не учитывалась, так как они имеют заметно меньшие скорости этого процесса и начальные концентрации для них равны нулю.

3 – отношение начальной концентрации свободного фермента ( $\text{Con A}$ ) к начальной концентрации субстрата ( $\alpha$ -D-глюкоза) взято из [3] и составляет 1:100, а начальная концентрация глюкозы взята для модельного расчёта равная 4000.

Таким образом, в теоретической части работы был выполнен подробный анализ реакции эпимеризации, на основе которого в итоге получена модельная система кинетических уравнений. На рис. 5 представлены результаты численного расчёта, выполненного для системы кинетических уравнений (1) с соответствующими начальными условиями и константами скоростей, оценёнными согласно известным экспериментальным данным, как было отмечено выше.

Кинетические кривые на рис. 5 для наглядности взяты в разных масштабах: 1, 3, 4 и 5 – в масштабе 1 к 20, а кривая 2 – 1 к 1.

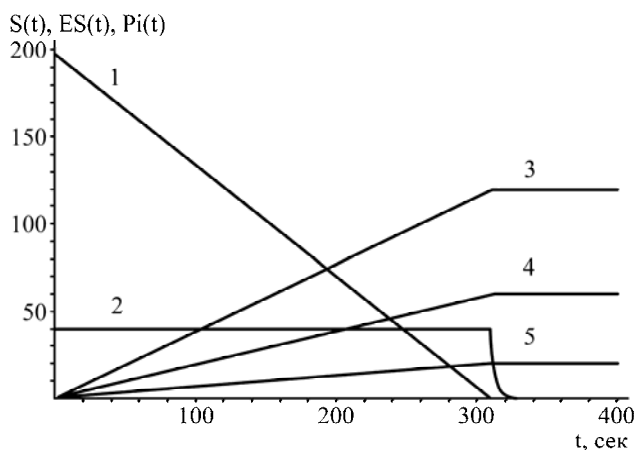


Рис. 5. Кинетические кривые для концентраций глюкозы (1), промежуточного активированного комплекса (2), эпимеров глюкозы: аллозы (3), галактозы (4), маннозы (5).

Анализируя полученные кинетические кривые, можно сделать следующие выводы.

За время порядка 300 секунд концентрация  $\alpha$ -D-глюкозы становится практически равной 0, и суммарный выход эпимеров составляет 40% от

общего количества D-глюкозы, при этом для концентраций её эпимеров (аллозы, галактозы и маннозы) имеем соответственно 60, 30 и 10% от их суммарного выхода. Результаты расчёта находятся в согласии с данными эксперимента [3].

Важно также обратить внимание на поведение зависимости во времени концентрации промежуточного комплекса. Образование и активация ES-комплекса происходят на временах порядка микросекунд, так что его концентрация принимает значение, соответствующее практически полному связыванию с субстратом всех ферментов в растворе (данный временной масштаб на рис. 5 не позволяет наглядно отобразить столь быстрый рост кривой 2). Затем концентрация активного промежуточного комплекса остаётся практически неизменной. Это соответствует постоянным скоростям эпимеризации в каждом из каналов реакции, в итоге давая указанный суммарный выход эпимеров. Таким образом, процесс эпимеризации идет квазистационарно почти на всём указанном временном интервале. Выход концентраций эпимеров на насыщение происходит практически одновременно и достаточно быстро, при этом концентрация промежуточного комплекса соответственно уменьшается до нуля. В свою очередь это связано с полным израсходованием субстрата ( $\alpha$ -D-глюкозы) в растворе за рассматриваемый промежуток времени.

## ВЫВОДЫ

Предложена достаточно простая кинетическая модель, описывающая фотоиндуцированную реакцию эпимеризации глюкозы в поле лазерного излучения с участием гликопротеина Конканавалина А и соли хлорида эрбия. Как показал выполненный в работе детальный анализ имеющихся экспериментальных данных, моделирование реакции эпимеризации может с успехом быть выполнено по классическим схемам ферментативного катализа. Сформулированная модель является, по сути, минимальной моделью, так как в ней задействовано минимальное количество возможных параметров. При этом результаты численных расчётов, полученные в рамках представленной модели, согласуются с данными эксперимента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hiroyuki Tamura, Rocco Martinazzo, Matthias Ruckebauer and Irene Burghardt. Quantum Dynamics of Ultrafast Charge Transfer at an Oligothiophene-fullerene heterojunction. *J Chem Phys.* 2012, **137**, 22A540.
2. Березин И.В., Мартинек К. *Физическая химия ферментативного катализа*. М.: Высшая школа, 1977. 280 с.

3. Chudnovskii V.M., Yusupov V.I., Kurika A.V., Glazunov V.P. Photoinduced Enzymatic Glucose Epimerization. *Biophysics*. 2003, **48**(3), 402–403.
4. Игнатов В.В. Углеводузнающие белки. *СОЖ*, 1997, (2), 14–21.
5. Степаненко Б.Н. *Химия и биохимия углеводов (полисахариды): Учеб. пособие для вузов*. М.: Высшая школа, 1978. 256 с.
6. Овчинников Ю.А. *Биоорганическая химия*. М.: Просвещение, 1987. 816 с.
7. Gerald M. Edelman, Bruce A. Cunningham, George N. Reeke, jr., Joseph W. Becker, Myron J. Waxdal and John I. Wang. The Covalent and Three-dimensional Structure of Concanavalin A. *PNAS*. 1972, **69**(9), 2580–2584.
8. Magnuson J.A., Alter G.M., Appel D.M., Christie D.J., Munske G.R. and Pandolfino E.R. Metal Ion Binding to Concanavalin A. *J Biosci.* 1983, **5**(1), 9–17.
9. Лобсанов Ю.Д., Плетнев В.З. Структура углевод-содержащего комплекса лектина гороха при разрешении 1,8 Å. *Биоорганическая химия*. 1993, **19**(1), 122–125.
10. Лобсанов Ю.Д., Плетнев В.З., Мокульский М.А. Рентгеноструктурные исследования комплекса лектина из гороха с углеводом при разрешении 2,4 Å. II. Металл- и углеводсвязывающий центры. Модель взаимодействия лектина с углеводом. *Биоорганическая химия*. 1990, **16**(12), 1599–1606.
11. Волькенштейн М.В. *Молекулярная биофизика*. М.: Наука, 1975. 616 с.
12. Han Seung Lee, Juan Hong. Kinetics of Glucose Isomerization to Fructose by Immobilized Glucose Isomerase: Anomeric Reactivity of D-glucose in Kinetic Model. *J Biotechnol.* 2000, **84**, 145–153.

Поступила 20.11.12

После доработки 16.07.13

### Summary

In the frame of the formal chemical kinetics for the description of the available experimental data on photo-induced epimerization reaction of the glucose a minimal model is formulated. The epimerization reaction has a yield of the reaction products in the form of glucose epimers: allose, galactose and mannose. Modeling of the kinetics of epimerization reaction is based on the classical scheme of the enzymatic reaction. The effect of laser radiation is considered as an additional contribution to the activation of the intermediate complex. On the basis of the kinetic model the numerical calculation and data analysis are carried out. The results of the simulated epimerization reaction for the relative concentrations of glucose epimers in the percentage terms are in line with those observed in the experiment.

*Keywords: laser radiation, chemical kinetics, D-glucose epimerization reaction, protein Concanavalin A,  $\alpha$ - and  $\beta$ -anomers of glucose.*



# Влияние электрогидравлической обработки на сокоотражечную смесь сахарной свеклы

А. И. Маринин, В. В. Олишевский

Национальный университет пищевых технологий,  
ул. Владимирская, 68, г. Киев, 01033, Украина, e-mail: [a\\_marinin@ukr.net](mailto:a_marinin@ukr.net)

Исследовано влияние электрогидравлической обработки смеси стружки сахарной свеклы в диффузионном соке на интенсификацию процесса экстрагирования сахарозы. Показана зависимость от напряжения электрического разряда и его количества технологических показателей полученного диффузионного сока.

*Ключевые слова:* электрогидравлическая обработка, сокоотражечная смесь сахарной свеклы, мякоть сахарной свеклы, чистота диффузионного сока.

УДК 621.7.044.4:664.1/2

## ВВЕДЕНИЕ

Одна из важных стадий экстракции сахарозы в свеклосахарном производстве – предварительная тепловая обработка стружки сахарной свеклы в экстрагенте. Эффективность проведения этого процесса зависит от степени извлечения сахарозы из стружки сахарной свеклы, качества полученного диффузионного сока, а также потери сахарозы от микробиологической деятельности, ферментативного разложения и кислотного гидролиза.

На сегодняшний день в пищевой и перерабатывающей промышленности все больше находят применение электрофизические методы обработки пищевых продуктов и полупродуктов, одним из которых является электрогидравлическая обработка (ЭГО).

М.А. Яцко [1, 2] показал, что электрогидравлическая обработка влияет на сокоотдачу растительного сырья. По сравнению с контрольными опытами ЭГО повышает сокоотдачу свеклы на 35–40%, винограда – на 7–11, вишен – на 13–14%. Проведенные токсиколого-гигиенические исследования виноградных соков после обработки не показали отрицательного влияния на организм животных и, следовательно, могут быть рекомендованы для питания [2].

На протяжении более десяти лет ведутся исследования в Пятигорской государственной фармацевтической академии в области электро-разрядного экстрагирования растительного сырья с различными морфолого-анатомическими строениями [3–17].

В частности, установлено [14], что использование электрических разрядов обеспечивает экологическую чистоту целевого растительного сырья при меньших затратах энергии и времени обработки в сравнении с традиционными методами экстрагирования, при этом извлеченное вещество сохраняет свою структуру. А электро-

разрядное экстрагирование алкалоидов из коры раувольфии и листьев красавки увеличивает их выход на 32% по сравнению с процессом настаивания [15, 17].

Кинетика массообмена при электроразрядном выделении полисахаридов из корнеплодов скорцонера показывает увеличение выхода полисахаридов в 1,32 раза по сравнению с методом мацерации [16, 17]. При этом снижение с помощью электроразрядной обработки содержания полифенолоксидазной и пероксидазной активности в сырье скорцонера позволяет существенно сократить процессы гидролиза фенольных соединений и сохранить важные функциональные свойства биологически активных соединений этого сырья.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

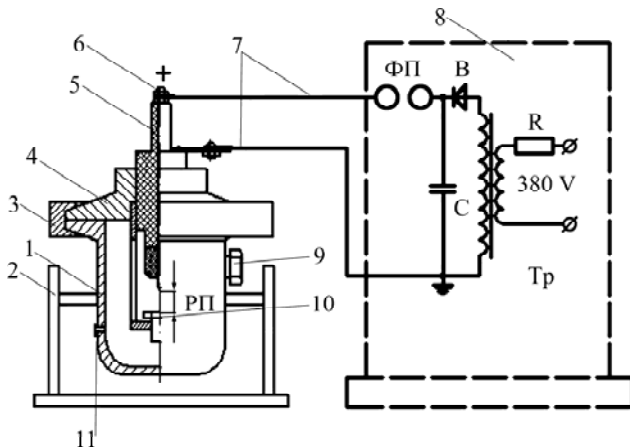
Электрогидравлическую обработку сокоотражечной смеси проводили на экспериментальной установке (рис. 1), которая состоит из генератора импульсных токов ГИТ 50-5×1/4С УХЛ4 и электроразрядной камеры объемом 2700 см<sup>3</sup> литра, с электродной системой типа «острие-плоскость» [18].

Сокоотражечную смесь готовили в лабораторных условиях путем измельчения сахарной свеклы на свеклорезке с последующим смешиванием её с водой.

Физико-химические характеристики стружки сахарной свеклы, диффузионного сока определяли по общепринятой методике [19, 20].

К образцам диффузионного сока добавляли гидроокись кальция (в виде водной суспензии), проводили прогрессивную предварительную дефекацию при установленной температуре и продолжительности процесса до рН сока 10,8–11,2, после чего осуществляли комбинированную основную дефекацию. Дефекованный сок сатурировали двуокисью углерода до конечного значения рН и щелочности I сатурации. К фильтро-

ванному соку I насыщенности добавляли известковое молоко в количестве 0,3% CaO к массе свеклы, после чего проводили II насыщенность до конечных значений pH и щелочности.



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – электроразрядная камера; 2 – станина; 3 – хомут; 4 – крышка; 5 – изолятор; 6 – положительный электрод; 7 – высоковольтные кабели; 8 – генератор импульсных токов ГИТ 50-5×1/4С УХЛ4; 9, 11 – технологические отверстия; 10 – отрицательный электрод; РП – разрядный промежуток; ФП – формирующий промежуток; Тр – трансформатор; В – выпрямитель; R – разрядное сопротивление; С – конденсатор.

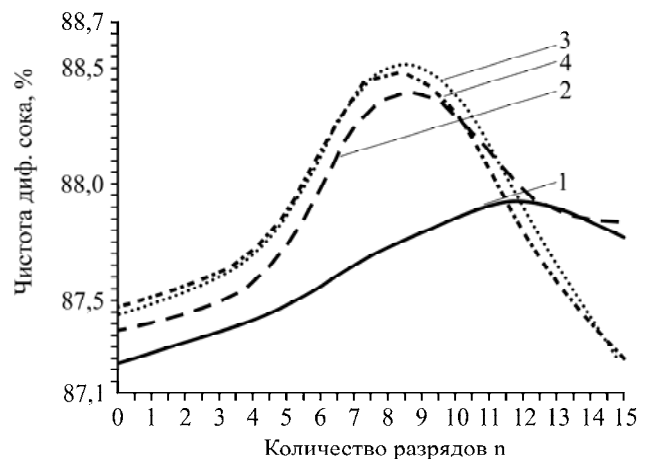
Известь получали путем прокалывания химически чистой пушонки в муфельной печи при температуре 920°C. Известковое молоко готовили непосредственно перед очисткой взвешиванием необходимого количества извести и гашением водой с температурой 80°C в соотношении CaO:H<sub>2</sub>O = 1:3,8 ( $\gamma = 1,18 \text{ г/см}^3$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из основных показателей диффузионного сока является его доброкачественность, или чистота – отношение сахарозы (Сх) к сухим веществам (СВ) [21, 22]. Поэтому критерием оптимизации при выборе режимов ЭГО была чистота полученного диффузионного сока после ЭГО сокоотружечной смеси.

При обработке стружки сахарной свеклы установлено влияние электрических параметров на содержание сухих веществ, а следовательно, и чистоту полученного диффузионного сока.

После ЭГО сокоотружечной смеси проводили экстрагирование по классическому методу [19–25]. Анализ результатов (рис. 2) показывает, что ЭГО сокоотружечной смеси с напряжением 35 кВ и количеством разрядов 7–10 способствует увеличению чистоты диффузионного сока на 1,2%. Важно отметить, что диффузионный сок является полупродуктом и проходит ряд сложных физико-химических изменений в процессе получения товарного сахара-песка, поэтому исследования на токсичность не проводились.

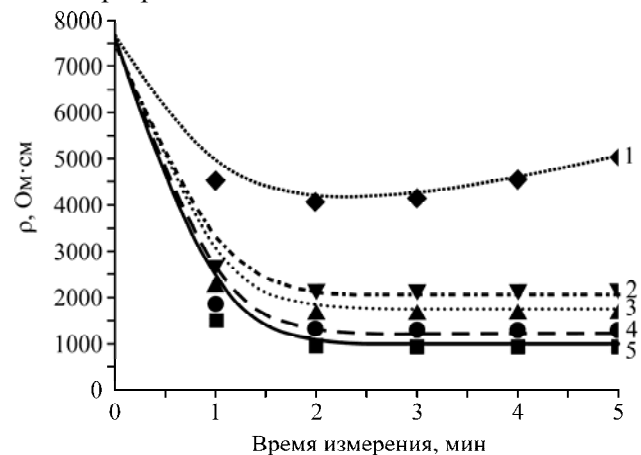


**Рис. 2.** Зависимость чистоты диффузионного сока от режима электрогидравлической обработки сокоотружечной смеси в кВ: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40.

Количество разрядов больше 12 ведет к уменьшению чистоты за счет перехода нес сахаров в диффузионный сок с поврежденных клеток ткани сахарной свеклы, которые в дальнейшем ухудшают условия кристаллизации и уменьшают выход сахара. Расхождение в интервале количества разрядов объясняется разными свойствами исходного сырья – сахарной свеклы.

Процесс плазмолиза завершается после достижения максимальной электропроводности сырья, которая зависит от проникновения ионов растворимых веществ [26, 27].

Проведенные нами исследования показали, что любой режим ЭГО сокоотружечной смеси приводит к снижению удельного сопротивления и увеличению проницаемости клетки (рис. 3), при этом достигается степень плазмолиза в пределах 53–98%. Конечное значение удельной электропроводности, а следовательно, и степени плазмолиза ткани существенно зависит от количества разрядов.



**Рис. 3.** Зависимость удельного сопротивления ткани сахарной свеклы от времени измерения после электрогидравлической обработки при количестве разрядов: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10; 4 – 12; 5 – 15.

Классическая технологическая схема получения диффузионного сока в диффузионных аппара-

**Таблица 1.** Зависимость изменения качественных показателей диффузионного сока от температуры экстрагирования и режимов электрогидравлической обработки сокоотружечной смеси

Температура, °С	Количество разрядов	pH <sub>20</sub>	СВ, %	Сх, %	Ч, %
50	Без обработки	6,3	13,2	11,55	87,54
	7	6,3	13,2	11,72	88,78
	10	6,3	13,4	11,95	89,18
60	Без обработки	6,1	13,0	11,35	87,31
	7	6,3	13,2	11,75	89,02
	10	6,3	13,4	12,0	89,55
70	Без обработки	6,5	13,2	11,45	86,74
	7	6,4	13,4	11,80	88,06
	10	6,4	13,5	11,75	88,04
75	Без обработки	6,4	13,4	11,6	86,57
	7	6,3	13,6	11,95	87,88
	10	6,3	13,6	11,9	87,5

**Таблица 2.** Влияние режимов электрогидравлической обработки сокоотружечной смеси на качественные показатели диффузионного сока

Вещества	60°С			75°С		
	Контроль	После ЭГО, разр.		Контроль	После ЭГО, разр.	
		7	10		7	10
Редуцирующие до массы сухих веществ	–	1,047	1,047	1,165	1,156	1,157
Пектиновые	–	1,54	1,55	1,98	1,62	1,65
Высокомолекулярные	–	4,012	4,123	9,847	5,111	5,346
Общий азот	–	0,47	0,47	0,74	0,54	0,56

ратах вертикального типа [21, 24] предусматривает предварительную тепловую обработку сокоотружечной смеси при температуре 85°С в ошпаривателях с последующим экстрагированием при 75°С. При этом высокие температурные режимы ухудшают качественные показатели полученных продуктов, ослабляют жесткость стружки, ухудшают массообменные процессы. К факторам, влияющим на скорость протекания диффузии, относятся также свойства экстрагента, качество сахарной свеклы, разность концентраций, температура и гидродинамические условия действия на оболочку клетки, которая создает основное сопротивление процессу диффузии. Особенно значительный интерес представляет экстрагирование сокоотружечной смеси при пониженных температурах [27–29].

После ЭГО сокоотружечной смеси проводили экстрагирование при температурах 50, 60, 70, 75°С. Анализ результатов (табл. 1) показывает, что качественные показатели диффузионного сока в значительной мере зависят от температуры проведения процесса. Рациональным температурным режимом с точки зрения чистоты полученного сока является ЭГО сокоотружечной смеси с температурой экстрагирования 60°С, где чистота сока была выше на 1,98% по сравнению с диффузионным соком, полученным

традиционным способом с температурой экстрагирования 75°С.

Это является прямым подтверждением того, что применение ЭГО сахарной стружки в экстрагенте положительно влияет на качественные показатели соков, улучшает плазмолиз клетки, что дает возможность корректировать температуру экстрагирования в диффузионном аппарате путем ее снижения, а это ведет к экономии энергозатрат и времени проведения процесса.

Известно, что переход высокомолекулярных соединений, к которым относятся белки и пектиновые вещества, в диффузионный сок в значительной мере определяет режим работы экстракционного оборудования. Пектин при экстрагировании с тепловой обработкой стружки сахарной свеклы переходит в диффузионный сок, дает коллоидные растворы, тем самым затрудняет фильтрацию и варку сахарных уфелей [21–26]. Редуцирующие вещества в виде фруктозы и глюкозы во время экстрагирования почти полностью переходят в диффузионный сок [25, 26] и образуют инвертный сахар.

Анализ полученных результатов после ЭГО с последующей температурой экстрагирования 60°С показывает, что содержание пектиновых веществ в диффузионном соке было ниже на 23%, высокомолекулярных соединений – на 46,

общего азота – на 36% относительно сока, полученного традиционным классическим способом.

Количественный состав редуцирующих веществ в диффузионном соке и состав инвертного сахара неизменны.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, нами установлено, что электрогидравлический способ обработки сокоотружечной смеси в рациональном режиме имеет ряд преимуществ перед классической схемой полученного диффузионного сока. При определенных параметрах обработки есть возможность проводить экстрагирование в области сниженных температур, при этом прирост чистоты составляет 1,98%.

Подтверждено влияние электрогидравлической обработки на клеточную проницаемость, в результате чего величина степени плазмолиза составляет 53–98%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Яцко М.А., Журавлева Н.А., Флауменбаум Б.Л. Определение влияния электрогидравлического эффекта на сочное растительное сырье. *ЭОМ*. 1971, (5), 76–80.
2. Яцко М.А., Журавлева И.А. ЭГ установка мембранного типа для обработки виноградной мезги. *ЭОМ*. 1970, (4), 53–57.
3. Казуб В.Т., Оробинская В.Н., Коновалов Д.А. Влияние электроимпульсной обработки на ферменты пищевого растительного сырья. *Материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф. «Роль вузовского потенциала и научных учреждений в реализации стратегии социально-экономического развития кавказских минеральных вод до 2020 года»*, 6–13 сент. 2007 г., Анталия, Турция. 2007. С. 40–43.
4. Степанян В.П., Щербак С.Н. Интенсивный способ извлечения пектиновых веществ из яблочных отходов. *Материалы 51-й региональной конференции по фармакологии, фармации и подготовке кадров*. Пятигорск. 1996. С. 47–48.
5. Анисимова В.П., Степанян В.П., Казуб В.Т., Кудимов Ю.Н., Ващенко Т.Н., Криворотое Н.В. Получение пектинов электроимпульсной экстракцией. *Материалы научно-практической конференции, посвященной 75-летию Украинской фармацевтики «Достижения фармации – в медицинскую практику»*. Харьков, 1996. С. 126–127.
6. Степанян В.П., Казуб В.Т., Кудимов Ю.Н., Ващенко Т.Н., Криворотое Н.В., Водолаженко Р.А. Антибактериальные свойства пектинов и их производных, полученных методом электроимпульсной экстракции. *Материалы научно-практической конференции, посвященной 75-летию Украинской фармацевтики «Достижения фармации – в медицинскую практику»*. Харьков, 1996. С. 260.
7. Кудимов Ю.Н., Казуб В.Т., Голов Е.В. Электроразрядные процессы в жидкости и кинетика экстрагирования биологически активных компонентов. Часть I. Ударные волны и кавитация. *Вестник ТГТУ*. 2002, 8(2), 253–263.
8. Кудимов Ю.Н., Казуб В.Т., Голов Е.В. Кинетика электроразрядного процесса экстрагирования растительного сырья. *Изв. вуз. Химия и химическая технология*. 2002. Т. 45. № 1. С. 23–28.
9. Борисов А.Г., Оробинская В.Н., Казуб В.Т. Кинетика процессов экстрагирования полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского под воздействием электрического разряда. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2011, 17(2), 410–416.
10. Рудобашта С.П., Казуб В. Т., Борисов А. Г. Кинетика массообмена при электроразрядном экстрагировании. *Вестник МГАУ им. В. П. Горячкина*. 2005, (3), 22–25.
11. Рудобашта С.П., Казуб В. Т., Борисов А. Г. Кинетика массообмена при электроразрядном экстрагировании целевого компонента из растительного сырья. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2005, (6), 31–33.
12. Рудобашта С.П., Казуб В.Т., Борисов А.Г. Влияние режимных параметров процесса на кинетику электроразрядного экстрагирования целевого компонента из растительного сырья. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2005, (12), 27–30.
13. Рудобашта С.П., Казуб В.Т., Борисов А.Г. Критерияльная зависимость для расчета коэффициента массопередачи по жидкой фазе при электроразрядном экстрагировании. *Вестник МГАУ им. В.П. Горячкина*. 2006, (1), 31–34.
14. Мартиросян К.В., Голов Е.В., Казуб В.Т., Кудимов Ю.Н. Экологически безопасные технологии экстрагирования растительного сырья. *Тезисы докладов 2-й межвуз. научно-практической конференции «Актуальные проблемы социально-экономического и духовного развития регионов Российской Федерации»*, Пятигорск, 2000. С. 132.
15. Кудимов Ю.Н., Казуб В.Т., Голов Е.В., Мартиросян К.В. Кинетика измельчения растительного сырья при электроразрядном экстрагировании. *Изв. вуз. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2002, (2), 83–85.
16. Борисов, А.Г., Оробинская В.Н., Казуб В.Т. Кинетика процессов экстрагирования полисахаридов из корнеплодов скорцонера испанского под воздействием электрического разряда. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-т, 2011, 17(2), 410–416.
17. Пат. 2393869 Российская Федерация, МПК А 61 К 36/28, А 61 К 31/715, А 61 Р 31/00. *Способ получения водорастворимых полисахаридов из Scorzopera hispanica L.* Казуб В.Т., Оробинская В.Н., Коновалов Д.А., Голов Е.В., заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пятигор. гос. фармацевт.

- акад.» № 007146947/15 ; заявл. 17.12.2007 ; опубл. 10.07.2010, Бюл. № 19–7 с.
18. Ардинський О.В., Олішевський В.В., Верченко Л.М., Маринін А.І., Ткаченко С.В. Електроіскрове очищення дифузійного соку. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України*. 2012, 170(1), 355–359.
  19. *Інструкція по хіміко-технічному контролю і учету сахарного виробництва*. Київ, 1983. С. 148–150.
  20. Герасименко О.А., Хвалковський Т.П. *Методи аналізу і контролю у виробництві цукру*. Київ: Вища школа, 1992. 388 с.
  21. *Технологія сахара*. Под редакцією П.М. Силина М.: Промиздат, 1958. 480 с.
  22. Головин П.В., Герасименко А.А. *Хімія і технологія свеклосахарного виробництва*. Київ: Наукова думка, 1964. 728 с.
  23. Архипович Н.А. *Общая технология сахаристых веществ*. Київ: Вища школа, 1970. 519 с.
  24. Сапронов А.Р. *Технологія сахарного виробництва*. М.: Агропромиздат, 1986. 431 с.
  25. Сапронов А.Р., Жушман А.И., Лосева В.А. *Общая технология сахара и сахаристых веществ*. М.: Пищевая промышленность, 1979. 464 с.
  26. Лысянский В.М. *Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет*. М.: Пищевая промышленность, 1973. 224 с.
  27. Силин П.М. *Технологія сахара*. М.: Пищевая промышленность, 1967. 624 с.
  28. Лысянский В.М. Зависимость коэффициента диффузии сахара в свекле от температуры и концентрации. *Сахарная промышленность*. 1964, (5), 8–15.
  29. Даишев М.И. *Пути ресурсосбережения и интенсификации в сахарном производстве (сокодобывание и очистка)*. М.: АгроНИИТЭИПП, 1991. 38 с.

Поступила 03.08.12  
После доработки 12.02.13

### Summary

The influence of electrohydraulic processing on sugar-beet strips mixture in diffusion juice with the aim of sucrose extraction intensification has been analyzed. The influence of the electrical discharge tension and quantity of discharges on the technological index of the obtained diffusion juice is shown.

*Keywords:* electrohydraulic procession, beet sugar pulp-juice mixture, sugar beet tissue, diffusion juice purity.

## Академик Андрей АНДРИЕШ – основатель научной школы некристаллических полупроводников в Молдове



24.10.1933 – 07.04.2012

*Кандидат физико-математических наук (1963); доктор физико-математических наук (1977); член-корреспондент АНМ (1978); академик АНМ (1984); профессор (1990); президент АНМ (1989–2004); почетный президент АНМ (2004); директор Центра оптоэлектроники ИПФ АНМ (1992–2012).*

Академик Андрей Андриеш родился 24 октября 1933 года в селе Буюкань (ныне микрорайон г. Кишинева). В 1951-м окончил среднюю школу и поступил в Кишиневский госуниверситет на физический факультет. В 1959 году зачислен в аспирантуру физико-технического института им. А.Ф. Иоффе в Санкт-Петербурге (научный руководитель – профессор Б.Т. Колосов). В 1962 году принят на работу в Институт физики и математики АНМ в должности научного сотрудника Лаборатории оптики низких температур. Через год защищает кандидатскую диссертацию на тему «Проводимость и фотопроводимость стеклообразных полупроводников системы  $Tl-As-Se-Te$ ».

В 1967 году в Лаборатории оптики низких температур ИПФ создается исследовательская группа, занимавшаяся фотоэлектричеством, которая в 1970-м преобразуется в Лабораторию фотоэлектрических свойств полупроводников. Основные направления работы новой лаборатории – исследование электрических, оптических и фотоэлектрических свойств стеклообразных полупроводников ( $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3-Sb_2S_3$ ,  $As_2S_3-Ge$ ) и более сложных систем. Особое внимание уделяется получению аморфных фото-

чувствительных тонких слоев из стеклообразных полупроводников, в том числе и на широкой гибкой лавсановой основе, разработке неорганических носителей для записи оптической и голографической информации, элементов и приборных структур для применения в фотонике и оптоэлектронике. Таким образом, под руководством Андрея Андриеша было инициировано новое направление исследований и формирование научной школы в области неупорядоченных полупроводников в Молдове.

Следует отметить, что некристаллические полупроводники, к которым относятся и халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), представляют новый класс материалов с физическими свойствами, отличными от свойств кристаллических полупроводников. В отличие от кристаллических полупроводников, которые характеризуются упорядоченной кристаллической структурой и дальним порядком, в ХСП отсутствует дальний порядок вследствие разупорядоченной структуры атомной решетки. У ХСП может быть в наличии только ближний порядок в окружении первой координационной сферы атомной решетки. Вместе с тем ХСП, или так называемые халькогенидные стекла, обладают очень низкой проводимостью в темноте, высокой фоточувствительностью при освещении видимым светом, являются прозрачными в широком интервале спектра – от видимого до инфракрасного. Очень легко их получить в виде массивных стекол из расплава, тонких аморфных пленок посредством термического напыления в вакууме и оптических волокон. Впервые халькогенидные стекла использовались для изготовления различных оптических деталей (линз, призм, фильтров) для инфракрасной области спектра, фоточувствительных мишеней видиконов, фоточувствительных пластин копировальных аппаратов типа «Ксерокс», элементов для электрических переключателей и т.п.

В середине 70-х годов по инициативе акад. Андриеша на основе Лаборатории фотоэлектрических свойств полупроводников были организованы новые исследовательские подразделения, в основном прикладного характера: Отдел регистрирующих сред и приборных структур в составе СКТЬ твердотельной электроники ИПФ (зав. отделом – д.хаб. М. Иову), Отраслевая лаборатория двойного подчинения (ИПФ и Министерства промышленности средств связи СССР) «ПОЛИКОМ» (зав. лаб. – д.хаб. А. Попеску). Отдел доводит разработки ИПФ в

области ХСП до выпуска малых серий и внедряет в производство; отраслевая лаборатория – разрабатывает различные оптические приборы на основе дифракционных структур интегральной оптики и ХСП для волоконно-оптических линий связи.

В 1992 году на основе этих подразделений и Лаборатории физической кинетики (зав. лаб.–акад. В. Коварский) в рамках института был образован Центр оптоэлектроники (директор – акад. А. Андриеш). В центре на новом уровне проводились фундаментальные и прикладные исследования физических свойств ХСП. Было установлено, что спектр локализованных состояний и их энергетическое распределение в ХСП можно модифицировать посредством изменения состава, технологии получения, температуры и облучения электромагнитными частицами высоких энергий. Впервые проведено комплексное экспериментальное исследование переходных процессов и дисперсионного транспорта носителей заряда, стационарной и нестационарной фотопроводимости, фотоиндуцированного оптического поглощения, специфический характер которых определяется неравновесными носителями заряда, плотностью и энергетическим распределением спектра локализованных состояний в запрещенной зоне ХСП. В сотрудничестве с Московским инженерно-физическим институтом (профессора А.И. Руденко и В.И. Архипов) для дисперсионного транспорта в ХСП была предложена теоретическая модель, основанная на многократном захвате на локализованных состояниях фотовозбужденных носителей заряда. Модель позволила объяснить экспериментальные результаты в аморфных пленках различных составов ХСП. Результаты опубликованы в престижных журналах, представлены на международных конференциях, подготовлена также совместная монография «Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах».

В Центре оптоэлектроники под руководством Андрея Андриеша инициированы и развиты исследования по разработке новых материалов ХСП и эффективных методов для регистрации оптической и голографической информации. На фотографических носителях из ХСП успешно регистрировались различные типы голограмм с высокой разрешающей способностью (радужные, Фурье-голограммы, с фокусированным изображением, объемные), высокой дифракционной эффективностью (до 40%), с размерами от 0,5 до 140 см<sup>2</sup>. Разработан технологический процесс получения металлических матриц мультиплицирования рисунков с голограмм, которые находят широкое применение для надежной за-

щиты от фальсификации продуктов, ювелирных изделий, лекарств, документов. Особое внимание уделялось фотоструктурным превращениям в аморфных слоях из ХСП при облучении электронным лучом. Этот эффект лег в основу разработки новых методов создания дифрактивных элементов с субмикронными размерами с помощью электронного луча сканирующего электронного микроскопа. В аморфных слоях сульфида мышьяка были изготовлены дифракционные решетки с субмикронными размерами для различных применений в оптоэлектронике.

Под руководством акад. А. Андриеша впервые получены оптические волокна из ХСП для инфракрасного диапазона спектра, определены оптические потери и исследованы фотоиндуцированные явления, создан оптический аттенюатор. С помощью интерферометрических методов, разработаны оптоэлектронные приборы, датчики деформации и давления для регистрации инфракрасного излучения слабой интенсивности и охраны различных стратегических объектов; получены патенты, бронзовые и серебряные медали на международных выставках. На базе передовых научных исследований установлена роль локализованных состояний в явлениях фотоэлектрической памяти, электрохимических реакциях и деформациях тонких слоев халькогенидных стекол, стимулированных светом и электрическим полем, аргументированы фотоиндуцированные эффекты в оптических волокнах из халькогенидных стекол и др.

Наряду с экспериментальными в центре успешно проводились теоретические исследования. Изучены кооперативные явления при взаимодействии электромагнитного поля с конденсированной средой, описан ряд новых явлений и кооперативных процессов в системах с излучателями (ядра, атомы, молекулы). Разработана двухфотонная концепция сверхизлучения – новое явление, которое описывает возникновение оптической когерентности между парой фотонов и произвольными фотонами, происходящее в одноквантовом лазере. Успешно проводились теоретические исследования безызлучательных процессов в твердых телах, межзонного поглощения света в параболических квантовых ямах. В области нелинейной оптики создана теория многофотонных процессов для атомных и молекулярных систем, выполнены исследовательские работы в области биофизики.

В последние годы академик Андриеш заинтересовался поисками материалов с улучшенными свойствами для практического применения, в их числе – композитные наноструктурированные материалы на основе органических и неорганических соединений и материалы, легированные



лантанидными комплексами. Работы были возвращены в рамках прикладных проектов Государственной программы с участием коллективов центра оптоэлектроники ИПФ, Государственного университета Молдовы и Института химии АНМ.

Нанокompозитные материалы привлекательны для внедрения в фотонике и оптоэлектронике в качестве датчиков, плоских люминесцентных экранов, фотовольтаических ячеек и т.п. Понятие «нанокompозиты» охватывает довольно разнообразные системы, такие как одномерные, двухмерные (окислы металлов, металлические фосфаты, халькогены), трехмерные структуры и аморфные материалы. Усилия ученых, занятых исследованиями в этой области, направлены на поиск возможностей контроля нанокompозитов на наноразмерном уровне с целью получения наноструктурированных материалов с контролируемыми физическими и оптическими свойствами на основе инновационных методов синтеза.

В последнее десятилетие особое внимание уделяется люминесцентным нанокompозитным материалам из органики с лантанидными комплексами благодаря их потенциальным возможностям применения в фотонике и оптоэлектронике в качестве планарных оптических усилителей, солнечных ячеек, селективных датчиков газов и т.п. Учитывая важность этой перспективной области исследований, в 2008 году акад. Андриеш выступил с докладами по органическому и неорганическому нанокompозитам на двух международных конференциях (Бран, Румыния и Санкт-Петербург, Россия).

Андрею Андриешу посчастливилось встречаться и обсуждать проблемы в области некристаллических полупроводников с такими видными учеными в этой области, как проф. Б.Т. Коломиец (Россия), акад. Раду Григорович (Румыния), проф. Невил Мотт (Великобритания), лауреат Нобелевской премии в этой области. Академик Андриеш инициировал и развивал научные исследования в области некристаллических полупроводников, в особенности халькогенидных стекол, создал новое *научное направление* в этой современной области физики полупроводников.

Благодаря результатам, полученным в области физики и инженерии ХСП, акад. Андриеш с сотрудниками (М. Иову, С. Шутов, А. Буздуган, В. Бивол) в 2002 были удостоены Государственной премии Республики Молдова в области науки, техники и производства. В 2005 году за особые заслуги в области исследования некристаллических полупроводников акад. Андрей Андриеш стал лауреатом Премии С.Р. Овшинского форума халькогенидов

(<http://www.chalcogen.infim.ro/>). Является автором и соавтором пяти монографий, двух разделов в международных монографиях, более 500 научных статей и 30 патентов.

Для укрепления международных научных связей и кооперации с ведущими исследовательскими центрами в области физики некристаллических полупроводников по инициативе акад. Андриеша в 1980 году в Кишиневе состоялась Международная конференция «Аморфные полупроводники–80», в которой участвовали ученые из всех республик СССР, Румынии, Чехии, Венгрии, Болгарии, Германии. Регулярно. Начиная с 1989 года Центр оптоэлектроники созывал в Кишиневе международные симпозиумы (1989, 1991, 1993), посвященные применению некристаллических полупроводников в оптоэлектронике. В 1996 году при поддержке НАТО был организован Международный симпозиум «Физика и применение некристаллических полупроводников в оптоэлектронике», в котором приняли участие ученые из СНГ, Европы, США, Японии. Форум способствовал установлению научных связей с ведущими научными центрами мира, и в дальнейшем наши сотрудники участвовали в международных грантах и проектах (FP6, FP7, INTAS, CRDF, STCU, двусторонние проекты с Украиной, Румынией, Германией). Центр оптоэлектроники продолжил международное научное сотрудничество с научными организациями из Венгрии, Болгарии, Румынии, Греции, Великобритании, Украины, России, Франции, Италии, Польши, Чехии, Словакии.

Под руководством акад. Андриеша подготовлены доктора хабилитат физико-математических наук М. Иову, Д. Циуляну, В. Чумаш, Н. Енаке, А. Буздуган, А. Попеску, а также доктора М. Иову, В. Верлан, В. Абашкин, Е. Коломейко, И. Куляк, М. Черний, И. Кожокару, В. Бивол, Е. Акимова, В. Долгиеру, С. Малков, Е. Ханчевская, Н. Гуменюк, Д. Харя.

Заслуги Андрея Андриеша отмечены почетными званиями «Лауреат Государственной премии» и «Заслуженный деятель», «Орденом Республики», премией «К. Микулеску» Академии наук Румынии, золотой медалью им. С.И. Вавилова, Международной премией «С.Р. Овшинский». Избран почетным членом Академии космонавтики «К.Э. Циолковский» (Москва), Академии наук Румынии, доктор Honoris Causa Политехнического университета (Бухарест), членом Академии инженеров РФ, чл.-корр. Австрийского Общества Albert Schweitzer-Gesellschaft Modling, член Европейской академии искусств и др.

Академик Андрей Андриеш внес существенный вклад в установление и развитие страте-

гии информационной инфраструктуры и реализации академической интернет-сети в Молдове с помощью RENAM (Research and Education Networking Association in Moldova) при поддержке Научного комитета НАТО и Европейской комиссии.

Успешная научная деятельность Андрея Андриеша в области некристаллических полупроводников способствовала созданию в Молдове *научной школы в области некристаллических полупроводников*, признанной на национальном уровне и за рубежом. Ученый Андрей Андриеш был и остается ярким примером для

коллег и молодых специалистов как инициатор открытий, разработчик новых фотонных и оптоэлектронных приборов на основе некристаллических полупроводников.

За особые заслуги в области развития физики и оптоэлектроники на основе некристаллических полупроводников решением Ученого совета ИПФ АНМ в октябре 2012 года принято постановление о переименовании Лаборатории фотоэлектрические свойства полупроводников в ***Лабораторию оптоэлектроники им. Андрея Андриеша***.

*Зав. лабораторией д.хаб. М. Иову*

## Приоритет молдавских физиков в создании и развитии многозонной теории сверхпроводимости

26 сентября отмечался юбилей прославленных физиков–теоретиков братьев Москаленко – Всеволода Анатольевича и Святослава Анатольевича. В статье основное внимание уделено академику Всеволоду Анатольевичу Москаленко в силу того, что автор всю свою трудовую жизнь (со студенческих лет) участвовал в научных исследованиях, являясь соавтором ряда работ В.А. Москаленко, а также продолжателем развития теории сверхпроводимости.

В 1946 году создается Кишиневский государственный университет, в состав которого вошло несколько естественных факультетов, в том числе и немногочисленный физико-математический. Среди студентов были способные и целеустремленные молодые люди, желающие учиться и достигать высоких результатов. Приглашенные специалисты из Киева, Ленинграда, Одессы наладили учебный процесс и в определенной мере научные исследования. В то же время большое внимание уделялось самостоятельной работе студентов – изучались существующие научные проблемы, используя соответствующую литературу. Была создана база для развития исследований в области теоретической физики. Одним из лидеров в этой области науки в Молдове стал В.А. Москаленко, возглавивший Отдел теоретической физики накануне создания Института прикладной физики.

Автор статьи, выполняя дипломную работу под руководством В.А. Москаленко, вспоминает, что допоздна работал в библиотеке или вестибюле общежития (другого места для этого не было), занимаясь теорией поляронов и оптическими свойствами полупроводников. В те годы В.А. Москаленко написал ряд работ по теории поляронов, которые не потеряли актуальности и в настоящее время: даже сейчас можно найти ссылки на эти работы как базисные.

В одном из физических журналов В.А. Москаленко обнаружил работу академика Н.Н. Боголюбова, изучил её и поехал в Москву для личного знакомства с академиком и его учениками, что было совсем непросто. Только твердый характер и целеустремленность позволили В.А. Москаленко стать стажером в коллективе сотрудников акад. Боголюбова. В Институте математики им. В.А. Стеклова познакомился с выдающимися физиками, профессорами С.В. Тябликовым, Д.Н. Зубаревым и др., которые в течение многих лет поддерживали научные связи с Отделом статистической физики ИПФ АНМ.

Конец пятидесятых годов прошлого века был очень бурным в развитии мировой физической науки. После открытия Камерленга Оннеса в 1911 г. сверхпроводимости при исследовании свойств ртути в области низких температур почти 50 лет ученые пытались определить механизм и происхождение этого явления. Было выполнено огромное количество теоретических и экспериментальных работ. Наконец в 1957 году был получен результат, приведенный в работах Бардина, Купера и Шриффера [1]. Оказалось, что при понижении температуры в критической точке  $T = T_k$  исчезает сопротивление и движение электронов не испытывает препятствий. Было показано, что механизм сверхпроводимости объясняется образованием связанных пар электронов с противоположными импульсами и спинами благодаря косвенному притяжению электронов посредством кристаллической решетки. Оставаться в стороне от этого грандиозного открытия было невозможно. В.А. Москаленко, занимавшийся тематикой почти готовой кандидатской диссертации, с головой ушел в исследования по сверхпроводимости.

Построенная в 1957 году теория сверхпроводимости основывалась на идеальной изотропной модели. Первые работы, которые учитывали реальные свойства металлов, принадлежат В.А. Москаленко, Suhl H., Matthias B.T. и Walker L.R. Как следует из приведенной библиографии, статьи В.А. Москаленко [2] поступили в редакцию журнала «Физика металлов и металловедения» на год раньше работ других авторов и вышли из печати на несколько месяцев раньше. Кроме того, в [3] исследовано поведение температуры сверхпроводящего перехода двухзонной модели, в то время как [2] содержат наряду с результатами [3] исследование поведения и других термодинамических характеристик, в частности скачка теплоемкости в точке  $T = T_k$ . Эти обстоятельства позволяют считать, что приоритет в создании двухзонной модели и её применении принадлежит В.А. Москаленко.

Вернувшись из Москвы, В.А. Москаленко организовал интенсивные исследования на основе предложенной им модели для сверхпроводников с перекрывающимися энергетическими зонами. На первых порах исследования велись в диагональном приближении по индексам зон. Следующая модель – образование куперовских пар электронов внутри одной энергетической зоны и переход пары как целого в другую зону. Это приводит к появлению

внутризонного  $V_{nm}$  и межзонного  $V_{nm}$  электронного взаимодействия ( $n \neq m$ ;  $n, m = 1; 2$ ), что ведёт к дополнительному притяжению, способствующему росту температуры сверхпроводящего перехода. Возникают два параметра порядка  $\Delta_{11}$  и  $\Delta_{22}$  в двухзонной модели.

Выполненные в Молдове по инициативе и под руководством В.А. Москаленко исследования свойств двухзонных и многозонных сверхпроводников привлекли внимание ученых разных стран. Образовалось новое направление в физике низких температур – исследование свойств сверхпроводников с анизотропным энергетическим спектром. Наряду с развитием теории шли поиски материалов, обладающих свойствами, присущими многозонным системам.

Интересно отметить, что свойства сверхпроводников с перекрывающимися энергетическими зонами существенно отличаются от однозонных не только в количественном, но и качественном отношении. В двухзонных сверхпроводниках высокие температуры сверхпроводящего перехода возможны не только при притягательном взаимодействии между электронами, но и в случае отталкивания в зависимости от соотношения между константами взаимодействия. В примесном двухзонном сверхпроводнике не выполняется теорема Андерсона при  $\Delta_1 \neq \Delta_2$ , и термодинамические свойства зависят от концентрации примеси.

Используя двухзонную модель и приемлемое значение констант связи, можно получить высокое  $T_c$ , две энергетические щели  $2\Delta_1/T_c > 3,5$  и  $2\Delta_2/T_c < 3,5$ , большое отрицательное значение  $d\ln T_c/d\ln V$ ,  $V$ -объем, положительную кривизну верхнего критического поля вблизи температуры сверхпроводящего перехода и т.д. В двухзонной модели возможно убывание  $T_c$  с ростом разупорядочения.

В дальнейшем рассматривались более сложные двухзонные и многозонные модели для фононного и нефононного механизма сверхпроводимости. Многочисленные новые результаты и история развития теории сверхпроводимости многозонных сверхпроводников приведены в работах [4, 5].

В 1986 году произошло знаковое событие – открытие высокотемпературной сверхпроводимости в оксидных керамиках ( $T_c \sim 100$  К). Эти соединения имеют слоистую структуру и обладают разнообразным набором физических свойств. Наблюдаются фазовые переходы: магнитные, сверхпроводящие, смешанные состояния. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости благоприятно повлияло на дальнейшее развитие теории многозонных сверхпроводников. Получены результаты, приводящие к

качественно новым соотношениям физических величин и неплохому согласию теории и эксперимента. Анализ этих результатов позволил опубликовать обзорную статью в журнале «Успехи физических наук» [6]. По мнению ряда ученых, эта статья содержит классические результаты по теории двухзонной сверхпроводимости.

Большой интерес вызвало открытие высокотемпературного интерметаллического соединения  $MgB_2$  ( $T_c \sim 40$  К). Установлено, что при помощи двухзонной модели можно описывать все наблюдаемые аномалии физических характеристик этого соединения. Физические журналы заполнились работами, в которых двухзонная теория сверхпроводимости получила дальнейшее развитие. Молдавские исследователи были поражены тем фактом, что их работы десяти-, двадцатилетней давности западные физики выдавали как новые и именно им принадлежащие, без ссылок на молдавских коллег. Такое отношение было результатом распада Советского Союза и пренебрежения к достижениям советских физиков и физическим журналам. В течение нескольких лет молдавские специалисты добивались признания и справедливости. Следует отметить, что некоторые западные физики помогали в установлении приоритета результатов молдавских исследователей в двухзонной теории. Речь идет о сотрудниках ОИЯИ (Дубна) проф. Т. Мишонове и проф. В. Кресине, которые помогли доказать приоритет многозонной модели В.А. Москаленко перед аналогичной моделью американских ученых [7].

Последний этап открытия новых сверхпроводников начался в 2008 году с появлением работ, в которых представлен новый класс высокотемпературных сверхпроводящих соединений, основанных на FeAs, с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c \sim 55$  К. Существенная особенность этих соединений – их многозонная структура. Поверхность Ферми пересекает пять зон, возникающих от  $d$ -состояний Fe. Важную роль в этих системах играют возможность возникновения состояния волны спиновой плотности и фазовый переход соизмеримое-несоизмеримое состояние, а также возникновение сверхпроводимости.

В соответствии с высказываниями ряда учёных и при наличии опубликованных теоретических работ свойства новых высокотемпературных соединений следует описывать посредством многозонной теории сверхпроводимости. В основу исследований следует положить теорию многозонных сверхпроводников [6], представляющую классическую теорию.

В итоге можно сделать следующий вывод: в Отделе статистической физики ИПФ АНМ построена теория термодинамических и электромагнитных свойств многозонных сверхпроводников, применяемая для описания большинства современных анизотропных систем.

Доказаны приоритет модели многозонной сверхпроводимости В.А. Москаленко в мировом масштабе, а также актуальность теории применительно к современным многозонным реальным сверхпроводникам.

В интересах исследований приводим некоторые зависимости физических величин, полученные на основе двухзонной теории, и провели сравнение с экспериментальными данными. Рассмотрим случай  $\text{MgB}_2$  с переменной плотностью носителей заряда [8] (рис. 1 и 2).

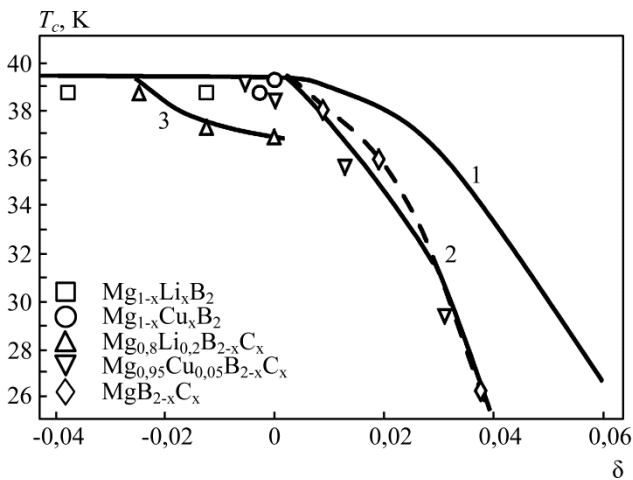


Рис. 1. Температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  как функция от относительной плотности носителей заряда  $\delta$  в соединении  $\text{MgB}_2$  [2].

При  $\delta > 0$  растет плотность электронов, при  $\delta < 0$  – плотность дырок. Символы отвечают различным соединениям, на графике – экспериментальные данные [9]. Сплошные кривые – теоретические результаты [8], полученные путем оценки вклада от механизма заполнения энергетических зон электронами и дырками, а также изменения потенциала рассеяния носителей заряда на примеси благодаря слоистой структуре рассматриваемых систем.

Как следует из рис. 1, экспериментальные точки находятся вблизи теоретических на сплошных кривых. Имеется хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

Приведенные на рис. 2 кружочки отвечают экспериментальным данным, взятым из работы [11].

Полученные результаты неплохо согласуются с экспериментальными данными магнитных свойств интерметаллического соединения  $\text{MgB}_2$  как чистого, так и допированного электронами и дырками, что говорит о способности двухзонной модели описывать свойства реальных

материалов и вычислять аномалии физических свойств, порожденных анизотропией системы.

В Отделе статистической физики под руководством В.А. Москаленко велись также разработки теории спиновых стекол, теории магнетизма, разрабатывались диаграммные методы решения проблем сильных электронных корреляций. Во всех этих областях достигнуты значительные успехи.

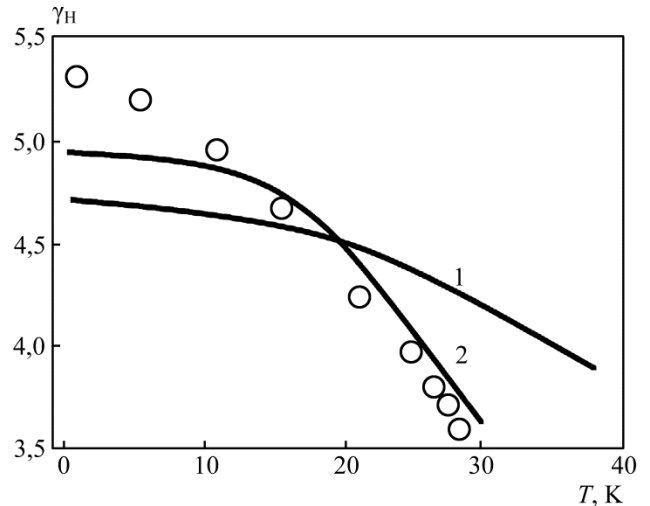


Рис. 2. Теоретическая зависимость коэффициента анизотропии  $\gamma_n = H_{c2}(ab)/H_{c2}(c)$  от температуры для  $\text{MgB}_2$ : 1 – чистого ( $\mu = 0,74$  эВ); 2 – для допированного ( $\mu = 0,76$  эВ) [10].

Хочется отметить постоянное стремление В.А. Москаленко к повышению уровня знаний как своих, так и сотрудников. Для достижения этой цели приложил много сил, что не могло не сказаться на результатах: в Отделе статфизики подготовлено 30 докторов (кандидатов) наук и 5 докторов хабилитат физико-математических наук.

Следует отметить деятельность В.А. Москаленко и его сотрудников на протяжении многих лет по созданию в Институте Отдела теории поля и ядерной материи. Для решения этой задачи было приложено много усилий в преодолении трудностей. Благодаря настойчивости В.А. Москаленко и его помощников удалось добиться открытия такого отдела. Эта деятельность дала возможность Академии наук Молдовы стать членом Объединенного института ядерных исследований в г. Дубна (Россия).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer L.R. *Phys. Rev.* 1957, **106**, 162; 108, 1175.
2. Москаленко В.А. Препринт. 1958; *Физика металлов и металловедения*. 1959, **8**, 503.
3. Suhl H., Matthias V.T., Walker L.R. *Phys Rev Lett.* 1959, **8**, 552.
4. Palistrant M.E. *Condens Matter Phys.* 2009, **12**, 677; *arxiv: cond – mat/0309707* (2003).

5. Palistrant M.E., Kon L.Z. *Ukr J Phys.* 2010, **55**, 44.
6. Москаленко В.А., Палистрант М.Е., Вакалюк В.М. *Успехи физических наук.* 1991, **161**, 155.
7. Palistrant M.E. *J Supercond Nov Magn.* 2010, **23**, 1441.
8. Палистрант М.Е., Урсу В.А. *ЖЭТФ.* 2007, **131**, 59.
9. Balaselvi S.J. at al. *cond-mat/0303022*.
10. Палистрант М.Е., Чеботарь И.Д., Урсу В.А. *ЖЭТФ.* 2009, **136**, 272.
11. Angst M., Budko S.I. at al. *Phys. Rev. B.* 2005, **71**, 141512.

**Монографии и обзорные статьи в области  
двухзонной многозонной теории  
сверхпроводимости**

1. Moskalenko V.A., Palistrant M.E. *Statistical Physics and Quantum Field Theory.* М.: Наука, 1973. 262 с.
2. Москаленко В.А. *Метод исследования плотностей электронных состояний сверхпроводящих сплавов.* Кишинев: Штиинца, 1974.
3. Москаленко В.А. *Электромагнитные и кинетические свойства сверхпроводящих сплавов с перекрывающимися энергетическими полосами.* Кишинев: Штиинца, 1976.
4. Москаленко В.А., Ника Ю.Н., Дигор Д.Ф. *Туннельные свойства сверхпроводящих сплавов.* Кишинев: Штиинца, 1978.
5. Москаленко В.А., Кон Л.З., Палистрант М.Е. *Низкотемпературные свойства металлов с особенностями зонного спектра.* Кишинев: Штиинца, 1989.
6. Moscalenko V.A., Kon L.Z., Palistrant M.E. *Teoria Supraconductibilității Multi-bandă.* București: Editura tehnică, 2008.
7. Moskalenko V.A., Kon L.Z., Palistrant M.E. *Low Temperature Properties of Metals With Particularities of Band* Bucharest: Spectrum, 2008.
8. Палистрант М.Е., Трифан А.Т. *Теория примесных сверхпроводников под давлением.* Кишинев: Штиинца, 1980, 128.
9. Москаленко В.А., Палистрант М.Е., Вакалюк В.М. *Высокотемпературная сверхпроводимость на основе учета особенностей электронного энергетического спектра.* *УФН.* 1991, **161**(8), 155–178.
10. Palistrant M.E. *Int J Mod Phys. B.* 2005, **19**, 929.
11. Palistrant M.E., Calalb M. *The theory of High-Temperature Superconductivity in Many-band Systems.* Кишинэу, 2007, 168.

*Д.хаб., проф. М.Е. Палистрант*

## Из истории открытия биэкситонов в полупроводниках

Период с 1970 по 2000 год ознаменовался бурным ростом числа работ по физике экситонов и биэкситонов большой плотности в полупроводниках, открытием и поиском новых форм существования электронно-дырочных систем в полупроводниках, таких, как электронно-дырочная жидкость и электронно-дырочные капли, предсказанные Л.В. Келдышем [1] и вскоре обнаруженные экспериментально в многодолинных полупроводниках Ge и Si, а также таких, как многоэкситонные комплексы, локализованные на примесях, обнаруженные и исследованные Я.Е. Покровским, А.С. Каминским и К.И. Свищуновой [2] (отмечены присуждением диплома на открытие). В этом ряду следует упомянуть и работы по обнаружению биэкситонов и биэкситонного расщепления линий оптического поглощения в молекулярных кристаллах, принадлежащие А.Ф. Прихотько, Ю.Б. Гайдидею, В.М. Локтеву и Л.И. Шанскому [3].

Описание предполагаемого открытия NOT-9020, поданное С.А. Москаленко и А.И. Бобрышевой, содержало 16 страниц, 52 ссылки на литературу и имело следующую формулу открытия: «Теоретически установлено неизвестное ранее явление возникновения связанной системы двух экситонов или биэкситона, обусловленной непосредственным кулоновским взаимодействием электронов и дырок и косвенным взаимодействием через фононы».

Работа С.А. Москаленко [4] по данному вопросу «К теории экситона Мотта в щелочно-галогенидных кристаллах» опубликована в журнале «Оптика и спектроскопия», том V, № 2 (февраль), стр. 147–155 за 1958 год (дата поступления – 12 июля 1957 г.). В статье рассматривается многоэлектронная теория экситона Мотта в щелочно-галогенидных кристаллах в узельном представлении, когда электрон и дырка одного экситона находятся в узлах  $G$  и  $H$  соответственно. Описание велось на основе полярной модели металла, разработанной Н.Н. Боголюбовым [5]. На страницах 151 и 152 статьи (имеются в виду выполненные расчеты интегралов прямого кулоновского взаимодействия) сделано следующее утверждение, составляющее предмет открытия.

Легко показать, что при возникновении двух экситонов в кристалле (в узлах  $G_1H_1$  одного и в узлах  $G_2H_2$  другого экситона) существует энергия кулоновского притяжения между ними:

$$W = F(G_1, G_2; G_1, G_2) + F(H_1M_1, H_2M_2; H_1M_1, H_2M_2) - F(G_1, H_2M_2; G_1H_2M_2) - F(G_2, H_1M_1; G_2H_1M_1).$$

Так как средние расстояния между двумя экситонами велики, обменное взаимодействие

между ними можно не учитывать. Выражение совпадает по форме с выражением для энергии взаимодействия двух атомов водорода: первые два члена выражают энергию взаимодействия электрон-электрон и дырка-дырка, а 3-й и 4-й члены – энергию притяжения электрона 1-го экситона с дыркой 2-го экситона, и наоборот.

Не исключена возможность спаривания экситонов в кристалле, если энергия их взаимодействия  $W$  обнаружит достаточно глубокий минимум при некотором расстоянии между экситонами. В таком случае при достаточно больших концентрациях экситонов в кристалле может наблюдаться спектр экситонного поглощения, похожий на спектр молекулы водорода.

Первые теоретические расчеты энергии связи биэкситона в трехмерном кристалле (3D) с учетом кулоновского взаимодействия между электронами и дырками, входящими в состав двух экситонов, а также с учетом их косвенного взаимодействия через фононы были выполнены А.И. Бобрышевой в 1964–1966 годах. Основная работа А.И. Бобрышевой, включенная в заявку на открытие, называлась «Взаимодействие двух экситонов в кристалле» и была опубликована в Phys. Stat. Sol. (b), 16, 337 (1966) [6].

Ранее были опубликованы работы по взаимодействию двух экситонов Трлифая (1963) [7] и Чеснута (1964) [8]. Но они относились к линейной молекулярной цепочке и не могли быть применимы к 3D электронно-дырочным системам, хотя и учитывали взаимодействие с фононами. В работе Хиллерааса и Оре [9] содержится вариационный расчет стабильности молекулы позитрония. Но в этой системе отсутствуют фононы. Поэтому были необходимы исследования А.И. Бобрышевой стабильности биэкситона в полупроводниках. Впоследствии выяснилось, что не все эксперты-рецензенты обратили на это внимание. В ряде отзывов значение работ А.И. Бобрышевой было недооценено.

Как будет видно из дальнейшего, основной упрек в адрес работы [4], который имеется в некоторых отзывах экспертов-рецензентов, – это осторожная форма высказывания, хотя и совершенно четкая и понятная формулировка ожидаемого нового явления. Имеются сопоставления работы [4] с работой М.А. Ламперта [10]: «Мобильные и иммобильные комплексы частиц с эффективной массой в неметаллических твердых телах». При обсуждении стабильности экситонной модели М.А. Ламперт сопоставил её не только с молекулой водорода, но и с молекулой позитрония. В работе М.А. Ламперта имеются ссылки на работы Е.А. Хиллерааса и А. Оре, по-



священные молекуле позитрония, которые отсутствуют в работе [4]. Это связано с тем, что к тому времени молекула позитрония не была обнаружена экспериментально и сопоставление в работе [4] проводилось только с молекулой водорода. С другой стороны, электрон-фононное взаимодействие играет важную роль в кристаллах и совершенно не было учтено в работе Ламперта [10]. К тому же работа М.А. Ламперта поступила в печать в ноябре 1958 года, то есть на 1 год и 4 месяца позже, чем [4], и была опубликована в декабре 1958, то есть на 9 месяцев позже, чем [4]. Эти обстоятельства играют роль при определении приоритета данной работы.

Заявка на предполагаемое открытие «Биэкситон» прошла экспертизу в крупнейших научных физических институтах Академии наук СССР.

Авторы гордятся честью, оказанной их заявке на открытие «Биэкситон», пройти суровую и нелицеприятную экспертизу в Физическом институте им. П.Н. Лебедева АН СССР, Институте физики твердого тела АН СССР, в Институте теоретической физики им. Л.Д. Ландау АН СССР, в Научном совете АН СССР по проблеме «Теория твердого тела», в Институте радиотехники и электроники АН СССР и в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе АН СССР. Отзывы, полученные в этих институтах АН СССР, были высланы в адрес ИПФ АНМ ГКИО в мае 1981 года (копии хранятся в редакции ЭОМ).

Развитие физики полупроводников при больших уровнях возбуждения и низких температурах в последующие 1981–1987 годы, сотрудничество между коллективами исследователей различных физических институтов СССР привели к выработке общих точек зрения, общих оценок полученных результатов и к возможности выдвижения коллектива из 9 исследователей многоэкситонных комплексов, включая и биэксито-

ны в полупроводниках, на соискание Государственной премии СССР в области науки и техники.

Выдвижение поддержал Президиум АН СССР, и в газете «Известия» за 1988 г. была опубликована статья в поддержку этого выдвижения, подписанная академиками Ж.И. Алфёровым (ФТИ), Ю.В. Гуляевым (ИРЭ), Л.В. Келдышем (ФИАН) и Ю.А. Осипьяном (ИФТТ). Государственная премия была присуждена в 1988 году. Коллектив авторов перечислен в копии диплома, приведенной ниже.

Присуждение столь высокой награды означает признание *de facto* и на высшем уровне заслуг Института прикладной физики АНМ в открытии и исследовании биэкситонов в полупроводниках. Но самое главное – физика экситонов и биэкситонов большой плотности в полупроводниках стала одной из развитых областей современной физики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Келдыш Л.В. *Труды девятой Международной конференции по физике полупроводников*. Ленинград: Наука, 1969, том 2.
2. Pokrovskii Ya.E. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1972, **11**, 385.
3. Гайдидей Ю.Б., Локтев В.М., Прихотько А.Ф., Шанский Л.И. *Письма в ЖЭТФ*. 1973, **18**(3), 164.
4. Москаленко С.А. *Оптика и спектроскопия*. 1958, **5**(2), 147.
5. Боголюбов Н.Н. *Лекции по квантовой статистике*. Київ: Радянська школа, 1949.
6. Bobrysheva A.I. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1966, **16**, 337.
7. Trlifaj M. *Czech. J. Phys.* 1963, **13**, 631.
8. Chessnut D.B. *J. Chem. Phys.* 1964, **41**, 472.
9. Hylleraas E. and Ore A. *Phys. Rev.* 1947, **71**, 493.
10. Lampert M.A. *Phys. Rev. Lett.* 1958, **1**(12), 450.

