

Э.Т. Абдукаримов, А.Ш. Миркаримов, А.А. Зарипов

## ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННАЯ ОБРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Институт электроники АН РУ,  
ул. Ф. Ходжаева, 33, г. Ташкент, 700125, Республика Узбекистан*

### **Введение**

Анализ научно-технической информации по обработке нетрадиционных материалов показывает, что продолжается развитие как способов производства, так и типов получаемых материалов [1–3]. Развиваются и методы обработки таких материалов.

Наряду с усовершенствованием известных методов (абразивного, лазерного, ультразвукового и т. д.) наблюдается попытка расширения возможностей этих методов путем комбинирования их с химическими методами и использованием щелочных и кислотных электролитических сред. Например, в работах [4–5] показано, что скорость обработки композитных материалов возрастает, если ее проводить в рабочей среде КОН. При этом применялись различные по своей природе лазерный и электроэрозионный методы.

В связи с этим нами расширен круг жидкостей, которые служат рабочей средой, используемых при электроэрозионной обработке. Помимо водного раствора NaCl [6] выбраны щелочные растворы NaOH и КОН. В указанных растворах электролитов были исследованы электрические и временные характеристики импульсных разрядов вблизи электрода-инструмента.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) прохождения тока выявили общий характер зависимости, имеющий четыре переходных режима. Характеристики переходных режимов зависят как от электрических режимов, так и от типа электролита, его концентрации и не зависят от межэлектродного расстояния. Третья фаза характеризуется появлением плазменной оболочки в катодной области в результате перераспределения напряжения в цепи электролита и тем, что вся подводимая энергия электрического поля концентрируется в этой области. Для каждого электролита при неизменном материале катода существуют напряжения и соответствующие плотности токов, при которых появляется плазменная оболочка. Установлена корреляция между этими параметрами и измеренными значениями коэффициента поверхностного натяжения исследуемых электролитов.

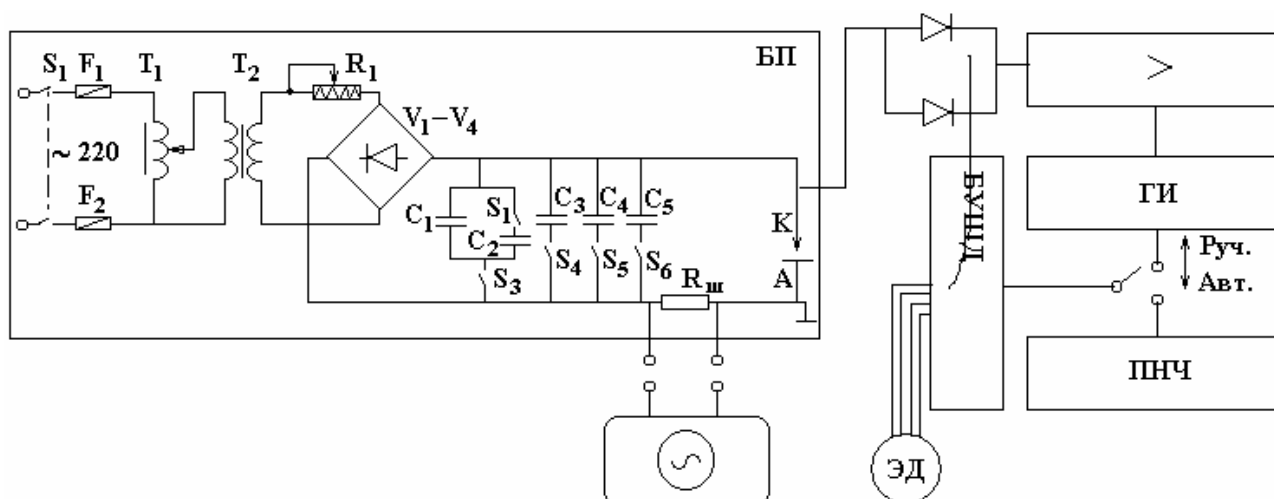
Из анализа распределения потенциала в электролитической цепи получены выражения, позволяющие проводить расчет падения напряжения и выбирать режимы, выгодные для обработки диэлектрических материалов (стекла и керамики).

### **1. Исследования электрических и частотных характеристик тока**

Для исследования процессов прохождения тока в электролитических средах и обработки диэлектрических материалов разработан экспериментальный стенд (рис. 1). Он состоит из гальванически развязанного от сети релаксационного генератора, системы тонкой подачи электрода-инструмента (ЭИ) на базе шагового двигателя, системы регулируемого вращения этого электрода с компенсатором давления, сосуда с держателем образца, в который был введен демпфирующий элемент (на рисунке не показан).

Система компенсатора с демпфером позволяет автоматически поддерживать такое давление ЭИ на обрабатываемую поверхность образца, которое не должно приводить его к разрушению. При этом элементы обеспечивают необходимый контакт ЭИ и обрабатываемого образца.

Катод закреплялся в держателе и с помощью подающего механизма мог погружаться на необходимую глубину в вертикальной плоскости относительно анода и образца, а также перемещаться в горизонтальной плоскости анода. В качестве анода были использованы прямоугольные пластины из графита, меди, свинца и нержавеющей стали.



**БП** – блок питания; **>** – усилитель; **ГИ** – генератор импульсов, **ПНЧ** – преобразователь напряжения-частоты; **БУШД** – блок управления шаговым двигателем; **ЭД** – шаговый двигатель

*Рис.1. Экспериментальный стенд для исследования электрических и частотных характеристик тока и обработки диэлектриков*

Для измерения частоты оборотов ЭИ разработан электронный тахометр, блок-схема которого представлена на рис. 2. Тахометр состоит из датчика, преобразующего вращательное движение в электрические импульсы, формирователя прямоугольных импульсов с нормированной длительностью, измерителя частоты импульсов и блока питания.



*Рис. 2. Блок-схема электронного тахометра*

Для измерений ВАХ релаксационный генератор позволяет регулировать выходное напряжение в пределах 0-400В при максимальном токе нагрузки 10 А. Сигнал разрядного тока определялся с помощью последовательно включенного в электродную цепь сопротивления  $R = 0,5$  Ом. Напряжение измерялось непосредственно на разрядном промежутке. Снятие ВАХ производилось на 2-координатном самописце при одновременном наблюдении форм тока и напряжения на 2-лучевом запоминающем осциллографе. При исследованиях фиксировались межэлектродное расстояние и площадь катода. В качестве электролита использовались водные растворы NaCl, NaOH и KOH различных концентраций. Катодом служили вольфрамовые стержни различных диаметров. Площадь катода ограничивалась керамической трубкой и могла варьироваться в широких пределах.

### 1.1. Исследования вольт-амперных характеристик

Для анализа условий прохождения электрического тока в водных растворах электролитов были выбраны вольт-амперные характеристики, которые при исследованиях в растворе NaCl [6] позволили наглядно судить об основных процессах протекания тока в растворе и определить параметры образования плазменной оболочки вблизи катода. Именно этот режим использовался нами в дальнейшем для прошивки отверстий в непроводящих материалах.

На рис. 3 и 4 представлена динамика развития тока в электролите при изменении напряжения на межэлектродном промежутке в водных растворах NaOH и KOH различной концентрации. Этот

характер поведения ВАХ подобен изменениям вольт-амперных характеристик для раствора электролита NaCl [6].

Необходимо отметить, что во всех исследованных растворах электролитов ВАХ не зависят от материала, из которого изготовлен анод (свинец, графит, нержавеющая сталь). Они совпадают в пределах погрешности измерений.

На вольт-амперных характеристиках, как и ранее, можно выделить четыре режима. Участок 1 представляет собой область, где зависимость между током и напряжением носит линейный характер. На этом участке протекает нормальный процесс электролиза. При увеличении тока нарастают электрохимические процессы в электролите и зависимость становится нелинейной. Заканчивается этот режим тем, что на поверхности катода образуется пузырьковая парогазовая оболочка.

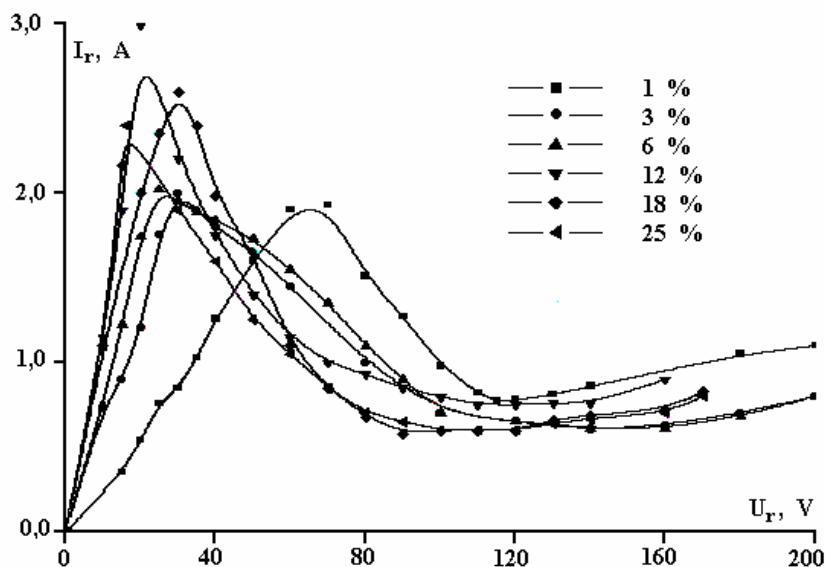


Рис. 3. Зависимость ВАХ при различных концентрациях электролита NaOH.  $h = 3$  мм,  $S_c = 2,38$  мм<sup>2</sup>,  $T = const$

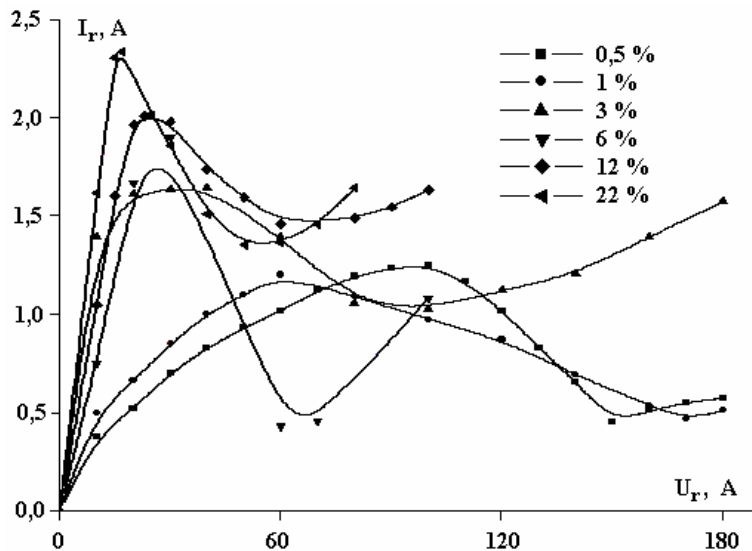


Рис. 4. Зависимость ВАХ при различных концентрациях электролита KOH.  $h = 2,5$  мм,  $S_c = 2,38$  мм<sup>2</sup>,  $T = const$

При дальнейшем повышении напряжения наступает вторая фаза процесса, интенсивное газообразование у поверхности катода сопровождается возникновением отдельных искровых разрядов и, как следствие, наблюдается спад интегрального тока на ВАХ. Последующее его повышение формирует постоянный парогазовый слой. Увеличивается число единичных разрядов, и у поверхности катода возникает плазменная оболочка. Как показали эксперименты, начало возникновения второй фазы характерно тем, что плотность тока, при которой возникают эти первоначальные разряды для данной концентрации электролита, не зависит от межэлектродного зазора и площади катода. Это говорит о том, что решающим фактором, определяющим условия протекания тока в электролите, являются процессы образования парогазового слоя вокруг катода. Именно его свойства влияют на параметры разряда и плазменной оболочки вблизи катода.

Плотность токов, при которых возникают первоначальные разряды вблизи катода, условно названы критическими. На рис. 5 показана зависимость критической плотности тока от концентрации электролита при различных погружениях катода в электролит.

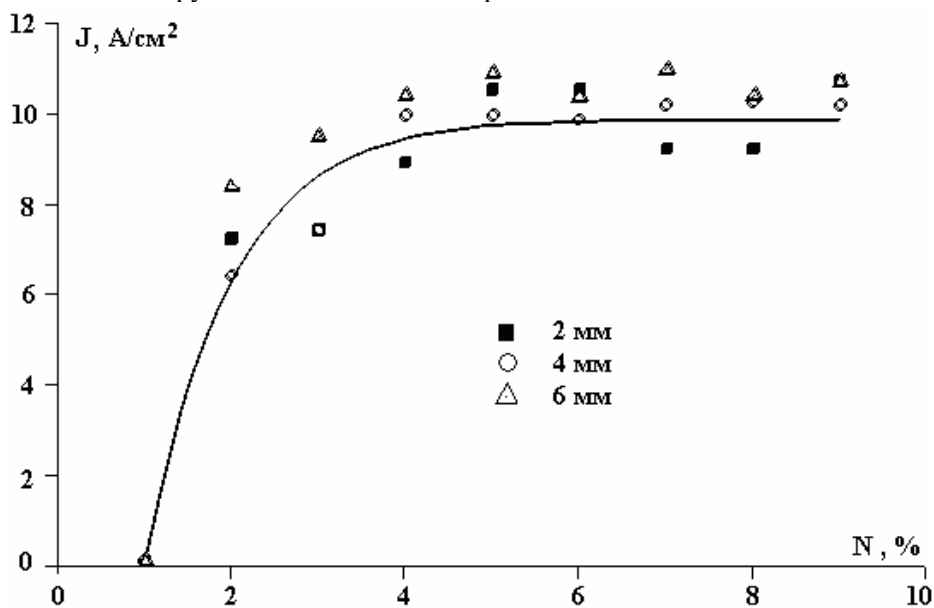


Рис. 5. Зависимость плотности тока от концентрации при различных глубинах погружения катода

Как следует из рисунка, в области концентрации 0,05–3% существует достаточно резкая зависимость критической плотности тока от концентрации электролита и при всех концентрациях не зависит от глубины погружения катода. В области концентраций 6–20% критическая плотность тока в пределах погрешности измерений практически не зависит от концентрации электролита. Характерно, что в электролитах при концентрации менее 2% минимальные напряжения, при которых возникают разряды, выше по сравнению с электролитами большей концентрации. По-видимому, это связано с тем, что при малых концентрациях электролита катионы водорода образуются не только вблизи катода, но и во всей толще электролита. Кроме того, как показано в работе [7], сопротивление слабых растворов электролитов (менее 2%) резко растет с уменьшением концентрации из-за увеличения коэффициента поверхностного натяжения. В связи с этим для обеспечения той же величины тока необходимы более высокие значения напряжений на межэлектродном промежутке. Образующаяся мощность определяет электрохимические процессы, в результате которых возникает пузырьковый слой вокруг катода. Увеличение напряжения при малых концентрациях и образование газа во всем объеме приводят к снижению тока и соответственно к уменьшению критической плотности тока, при которой возникает разряд.

В начале третьей фазы в результате интенсификации газовой выделений как из объема электролита, так и за счет парообразования из-за роста вкладываемой электрической мощности возникает устойчивая сплошная газовая оболочка и ток через слой проходит в виде высокочастотных разрядов. В узкой зоне катода образуется плазменный светящийся факел. При ограничении поверхности катода диэлектриком плазменный факел существует независимо от глубины погружения катода в электролит.

Напряжения и плотности токов, при которых возникает плазменный факел, как следует из ВАХ и зависимости критической плотности от концентрации для исследованных электролитов (рис. 6), сильно зависят от концентрации и состава электролита вследствие изменения коэффициента поверхностного натяжения электролитических жидкостей.

Измерения коэффициента поверхностного натяжения растворов методом отрыва кольца показывают, что он резко уменьшается при увеличении концентрации подобно росту критической плотности (рис. 7). Это говорит о том, что параметры сплошного газового слоя зависят от физико-химических свойств электролита, так как изменение его концентрации приводит к изменению не только коэффициента поверхностного натяжения раствора, но и плотности, вязкости, электропроводности, подвижности ионов и т.д.

Возникновение сплошного газового слоя и формирование непрерывного высокочастотного разряда являются началом третьей фазы. Температура катода в этот момент, как показали термометрические измерения, составляет порядка 2000°С. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к росту

тока и резкому возрастанию температуры вольфрамового катода, его плавлению и переходу ВАХ в четвертую фазу, в режим, подобный дуговому. В отличие от дугового он происходит при повышенных напряжениях на разрядном промежутке – от 60 В и выше, в зависимости от типа электролита и его концентрации.

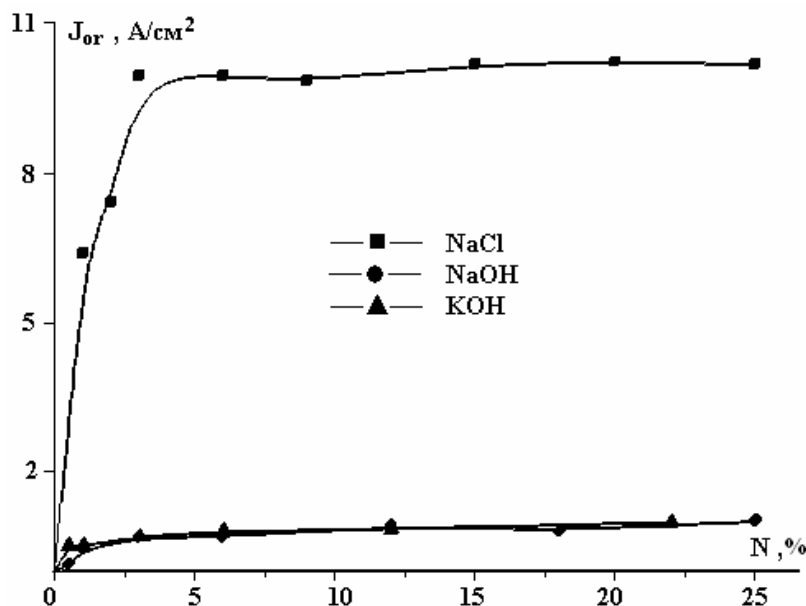


Рис. 6. Зависимость критической плотности тока от концентрации электролитов

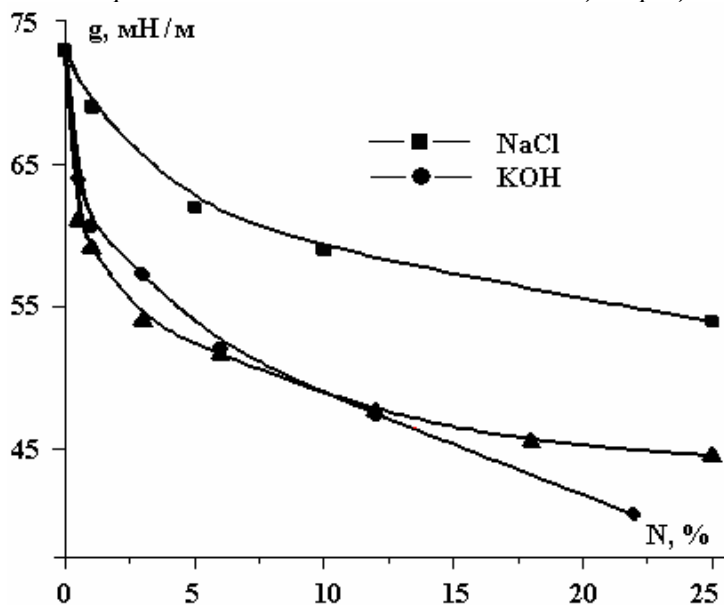


Рис. 7. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации электролитов

## 2. Исследования зависимости объемной скорости прошивки стекол от технологических параметров

Предварительно проведенные исследования показали возможность прошивки отверстий в образцах как из стекла, так и композитной керамики. Широкий выбор образцов из стекла как количественно, так и качественно (с разнообразными физико-механическими свойствами и размерами) в отличие от имеющейся композитной керамики давал возможность провести исследования с большим числом образцов измеряемых параметров. Ввиду этого основным объектом исследования воздействия плазменной оболочки на диэлектрические изделия были стеклянные пластины.

Процесс прошивки стеклянных и керамических пластин осуществлялся на экспериментальном стенде (см. рис. 1). Пластины устанавливались в держателе, который расположен в ванне с рабочей жидкостью (на рисунке не показано). В качестве ЭИ, вблизи которого образуется парогазовый слой, использовались вольфрамовые прутки различного диаметра. Автоматическое поддержание межэлектродного расстояния и механической нагрузки на обрабатываемые образцы производилось

компенсирующим устройством и демпфером. Все эксперименты проводились при прямой полярности электродов.

Было исследовано влияние вкладываемой электрической мощности на скорость обработки оптического стекла при постоянной скорости вращения ЭИ ( $n=2000$  об/мин) и емкости релаксационного генератора  $0,5$  мкФ. На рис. 8 показана зависимость скорости прошивки отверстий в стеклянной пластине толщиной  $4$  мм в  $6\%$  водном растворе NaCl при диаметре электрода-инструмента  $1,5$  мм от вкладываемой электрической мощности.

Верхние и нижние пределы ограничены максимально возможной величиной вкладываемой электрической мощности, при которой ЭИ не оплавляется, и минимальной величиной скорости обработки. Как следует из рисунка, эта зависимость носит линейный характер.

Проведены исследования зависимости скорости объемной прошивки стеклянных образцов от частоты оборотов ЭИ. Выяснено, что существует оптимальная частота оборотов ЭИ, при которой скорость обработки максимальна (рис. 9). В случае неизменной величины вкладываемой электрической мощности и концентрации электролита скорость обработки возрастает с уменьшением диаметра ЭИ, что можно объяснить различием потока энергии на единицу обрабатываемой поверхности. Рост скорости обработки с увеличением числа оборотов ЭИ определяется абразивным эффектом воздействия вольфрамового электрода и ростом интенсивности выноса продуктов эрозии из зоны обработки.

Уменьшение скорости обработки при дальнейшем возрастании частоты оборотов ЭИ связано с гидродинамическим эффектом разрушения парогазовой оболочки в результате вращения ЭИ. На это указывает тот факт, что уменьшение диаметра ЭИ смещает зависимость в область больших частот.

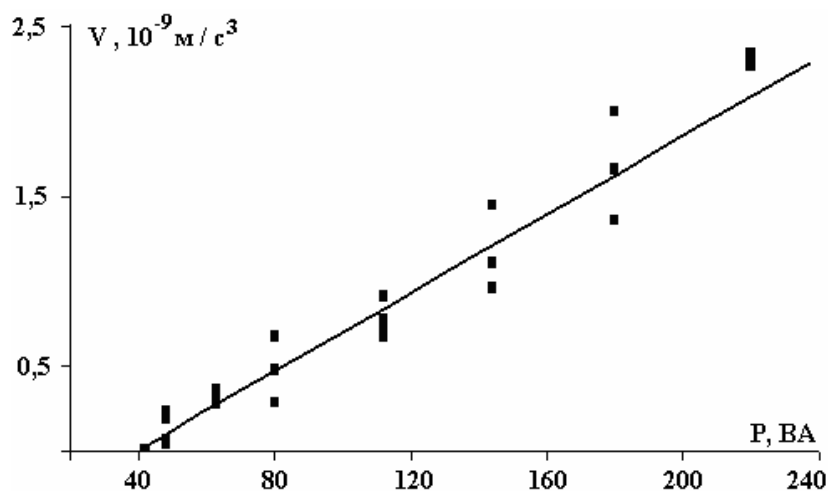


Рис. 8. Зависимость скорости съема от мощности на  $6\%$  электролите NaCl.  $V = \text{const}$ .  
 $C = 0,5$  мФ

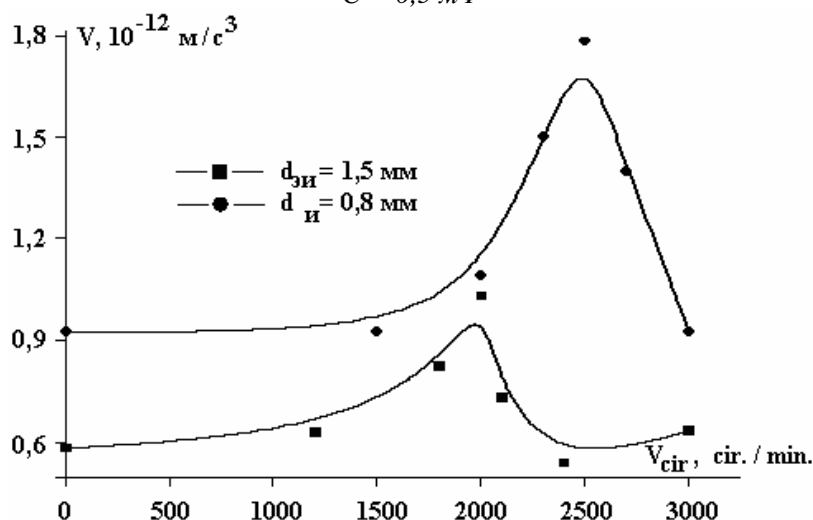


Рис. 9. Зависимость скорости съема от вращения ЭИ на  $6\%$  электролите NaCl.  $T = \text{const}$ .  
 $C = 0,05$  мФ.  $P = 40$  VA

Для объяснения механизма воздействия электрического разряда на диэлектрик могут быть использованы результаты исследования зависимости скорости обработки от емкости релаксационно-

го генератора, представленные на рис. 10. Скорость обработки возрастает с уменьшением величины емкости и достигает максимального значения для емкости 0,1 мкФ, при которой характерные частоты находятся в области ультразвуковых частот, что подтверждает осциллографические наблюдения. Известно, что стекло хорошо обрабатывается ультразвуковыми методами с использованием абразивов.

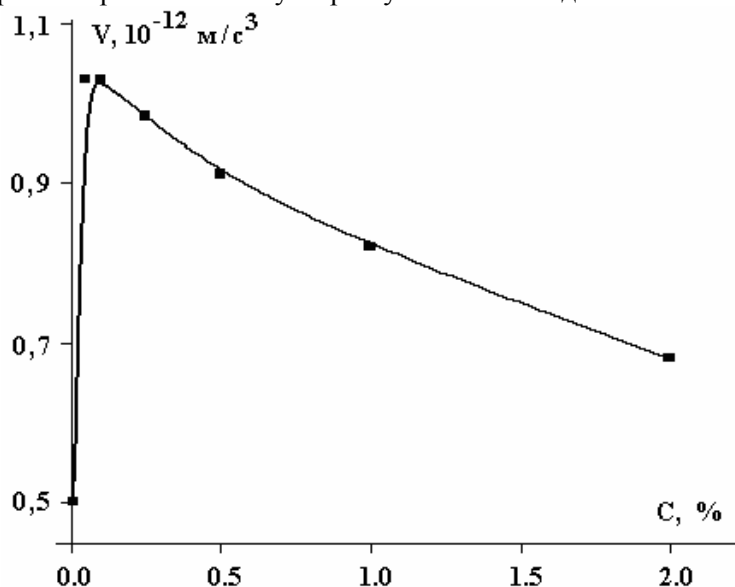


Рис. 10. Зависимость скорости съема от емкости конденсатора на 6% электролите NaCl.  $d_{ЭИ} = 1,5$  мм.  $T = const$ .  $P = 40$  VA

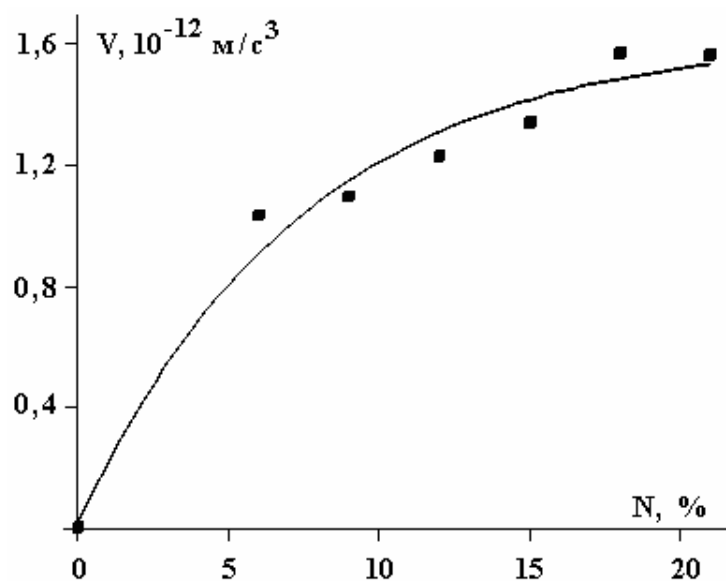


Рис. 11. Зависимость скорости съема от концентрации NaCl.  $T = const$ .  $C = 0,5$  мФ.  $P = 40$  VA

Таким образом, одним из факторов воздействия на процесс обработки наряду с плазмохимическим воздействием, стимулированным высокой температурой, является кавитация, возникающая в результате генерации ультразвуковых колебаний в области катода. Измерения зависимости скорости обработки стекол от концентрации электролита, представленные на рис. 11, косвенно подтверждают эти выводы. Как указывалось, с ростом концентрации электролита уменьшается коэффициент поверхностного натяжения, из-за чего проводимость увеличивается, в результате чего сопротивление разрядного промежутка в свою очередь уменьшается. Это приводит к уменьшению постоянной времени разряда RC-генератора и соответственно к сдвигу характерных разрядных частот в область высоких частот. В связи с этим в области низких концентраций, согласно характеру изменения коэффициента поверхностного натяжения, скорость обработки низка и возрастает с увеличением концентрации.

## Заклучение

Измерения вольт-амперных характеристик прохождения тока выявили общий характер зависимости, имеющий четыре переходных режима. Характеристики переходных режимов зависят как от электрических режимов, так и от типа электролита, его концентрации и не зависят от межэлектродного расстояния. Третья фаза характерна появлением плазменной оболочки в катодной области в результате перераспределения напряжения в цепи электролита, и вся подводимая энергия электрического поля концентрируется в этой области. Для каждого электролита при одинаковом материале катода существуют напряжения и соответствующие плотности токов, при которых появляется плазменная оболочка. Найдена корреляция между этими параметрами и измеренными значениями коэффициента поверхностного натяжения исследуемых электролитов.

Установлено, что в режиме образования плазменной оболочки вблизи катода в электролитной среде возможна обработка неэлектропроводящих материалов. Исследовано влияние на скорость обработки этих материалов таких технологических параметров, как вкладываемая электрическая мощность, концентрация электролита, частота оборотов электрода-инструмента и емкости релаксационного генератора. Показано, что зависимость скорости прошивки от частоты релаксационного генератора и частоты оборотов электрода-инструмента носит экстремальный характер.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Камада Х., Дайки Х., Маэхата Х.* Исследование процессов обработки керамических материалов // Хиташи дзосен гихо. 1986. 47. № 3/4. С. 92–98.
2. *Hanreich G., Mundleina M., Hauser H/, Nicols J. and other.* Ultra-thin pick-up coil for surface flux detection // *Sensors and Actuators*. 2001. А 91. С. 57–60.
3. *June–Ho, Young–Hag Koh, Hyoun–Ee Kim.* Densification and Mechanical Properties of titanium Diboride with Silicon Nitride as a Sintering Aid // *J.Am.Ceram.Soc.* 1999. 82.(11). 3037–42.
4. *Hideyki Horisava, Noritoshi Akimoto, Hioraki Ashizawa.* Эффекты лазерного воздействия на тугоплавкую керамику в химически активной среде // *Поверхность и технология покрытий*. 1999. 112. С. 389–393.
5. *Horisawa и др.* Обработка керамики в ортофосфорной кислоте // *Поверхность и технология покрытий*. 1999. 112. С. 369–374.
6. *Абдукаримов Э.Т., Миркаримов А.М., Зарипов А.А.* Исследование электрического разряда в водном растворе электролита // *Uzbek Journal of Physics*. 2003. Vol. 5. 1. С. 52–57.
7. *Попилов Л.Я.* Нагрев металлов в электролите // *Новое в электрофизической и электрохимической обработке металлов*. М., 1968. С. 124–147.

Поступила 24.11.06

## Summary

The authors worked out the new method of combined electric-erosion, electric-chemical processing of dielectrics in electrolytic medium. This article is dedicated to the study of the process of passing of electric current through the aqueous solution of electrolyte. With the help of the measurements of volt-ampere characteristics of current passing through the electrolytes under research the total electrolytes character of dependence, which has 4 transition regimes, and the, was determined. The characteristics of transition regimes depend on both electric regimes and the types of electrolytes and their concentration and don't depend on the distance between the electrodes. It's characteristic of the third phase that a plasma envelope appears which is accompanied by distraction of dielectric. It's shown that tension and corresponding current density, at which the plasma envelope occurs, exist for every type of electrolyte when the material of a cathode is not changed. It's determined the correlation between these parameters and the coefficient of surface-tension of studied electrolytes. The results of the study of the dependence of the speed of volumetrically broaching upon such technological parameters as a put in electric power, the frequency of revolutions of an electrode instrument, the frequency of a relaxation generator and the concentration of electrolyte. The problem of the mechanisms of the influence of electric discharge in electrolyte upon dielectric is discussed.



В.Ф. Гологан\*, Ж.И. Бобанова\*, С.Х. Ивашку\*, В.А. Попов\*, В.А. Мазур\*\*

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В СЛУЧАЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОДНОФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ СО ВСТРОЕННЫМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫМ УСТРОЙСТВОМ

\* *Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова,  
ул. Академией 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

\*\* *Центр метрологии и автоматизации научных исследований АНМ,  
ул. Академией, 3, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

В предыдущих исследованиях установлено, что, изменяя параметры индуктивно-емкостного устройства ( $L$ ,  $C$ ), подключенного к 3-фазному выпрямителю, можно оказывать воздействие на процесс осаждения и физико-механические свойства покрытий [1]. При оптимальных значениях индуктивности  $L_{оп}$  и емкости  $C_{оп}$  обеспечивалось повышение скорости нанесения металла (в результате увеличения выхода по току и плотности тока) и износостойкости осадков в 1,5–2 раза.

Предварительные испытания показали, что при подключении таких устройств к выпускаемым промышленностью однофазным источникам питания (до 30 А) определение его оптимальных параметров затруднено из-за конструктивных особенностей указанных выпрямителей. Поэтому возникла необходимость в проведении специальных исследований.

### Методика эксперимента

Источник питания состоял из трансформатора мощностью 40 Вт, блока выпрямления и последовательного подключения параллельного индуктивно-емкостного контура. Техническую характеристику выбрали таким образом, чтобы его можно было использовать для снятия поляризационных кривых и при осаждении покрытия на образцы, необходимые для других видов испытаний. Индуктивность формировалась в основном при помощи двух одинаковых дросселей с  $L_2 = 5$  Гн, обмотки которых соединялись последовательно ( $L_1$ ) и параллельно ( $L_3$ ).

Необходимая емкость обеспечивалась параллельным соединением электролитических конденсаторов емкостью 2200 мкФ.

Исследованиям подвергались покрытия из меди, осажденные из сульфатного электролита ( $\text{CuSO}_4 - 250$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50$  г/л,  $t_{эл} - 20^\circ\text{C}$ ,  $D_k - 2-10$  А/дм<sup>2</sup>).

Поляризационные кривые снимали в гальваностатическом режиме. Осуществляли ступенчатое изменение тока с выдержкой его при каждой установке (30 сек), необходимой для стабилизации потенциала [2]. Влияние параметров контура на потенциал электрода фиксировали начиная с 5–10 мА, что удовлетворяло требованиям поставленных задач. Покрытия осаждали на Pt образцы с поверхностью 0,01 дм<sup>2</sup>.

Величина тока устанавливалась магазином сопротивлений и регистрировалась вольтамперметром модели М209. Для измерения потенциала катода использовался вольтметр модели В7-27А/1. Форма тока наблюдалась на экране осциллографа марки С1-55.

Для получения дополнительных сведений о влиянии контура на процесс осаждения меди изучались переменные составляющие в цепи источника питания–ванна с использованием частотного анализатора СЧ-56.

Морфология и структура покрытий толщиной 0,1 мм фиксировалась на образцах с поверхностью 0,042 м<sup>2</sup> при помощи сканирующего электронного микроскопа Tesla BS-340. Для оценки твердости покрытий применялся микротвердомер ПМТ-3.

## Результаты и их обсуждение

Установлено, что при подключении к выпрямителю наибольшей индуктивности (при последовательном соединении обмоткой двух дросселей) происходит сглаживание пульсаций в цепи источник питания–ванна при токе 80 мА. Параллельное соединение конденсаторов к индуктивности приводило к восстановлению исходной формы тока, если падение напряжения на контуре не превышало 1 В. Увеличение активного сопротивления индуктивности вызывало генерирование импульсного тока.

Параметры индуктивно-емкостного устройства оказывали существенное влияние на потенциал катода. С возрастанием только индуктивности происходил сдвиг потенциала электрода в более отрицательную сторону (см. таблицу). При подключении конденсаторов потенциал электрода становился более положительным по сравнению с его значениями в опытах без контура, и предельное отклонение было установлено при максимальной индуктивности ( $L_{оп}$ ) и емкости ( $C_{оп}$ ) – 17,600 мкФ (табл., рис. 1).

*Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства на потенциал катода при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>*

Индуктивность $L$	Емкость $C$ , мФ	Потенциал катода $\phi$ , мВ
-	-	313
$L_1$	-	323
$L_2$	-	368
$L_3$	-	315
$L_2$	8800	302
$L_2$	13200	266
$L_2$	17600	252
$L_2$	22000	291
$L_2$	24200	300
$L_2$	28600	298

Таким образом установлено, что при выбранных условиях эксперимента с изменением только параметров индуктивно-емкостного устройства потенциал катода сдвигался на ~ 100 мВ при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, то есть наряду с изменением состава раствора и условий осаждения (плотности тока, температуры, рН электролита и др.) появилась еще одна возможность управления электролитическим процессом нанесения покрытий и, значит, их физико-механическими свойствами.

Оценка переменных составляющих осуществлялась в процессе покрытия образцов при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> ( $I_k = 80$  мА) с подключением только индуктивности ( $L_{оп}$ ), с контуром ( $L_{оп}$ ,  $C_{оп}$ ) и без него (рис. 2).

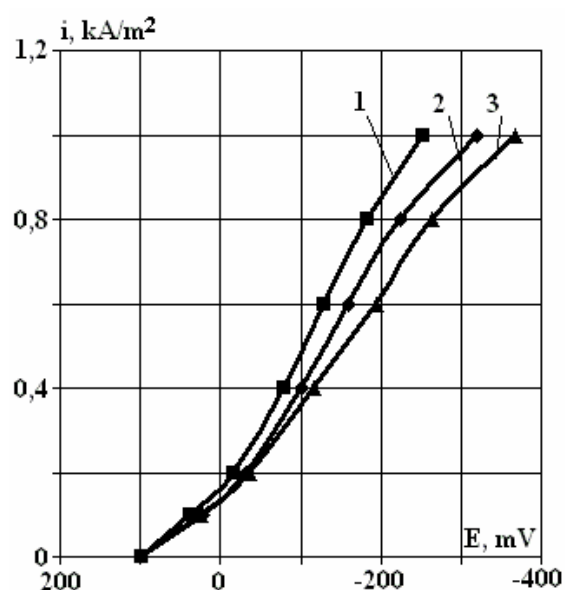


Рис. 1. Поляризационные кривые при осаждении медных покрытий: 1 – с подключением устройства при оптимальном режиме настройки; 2 – без подключения устройства; 3 – с подключением индуктивности

Было установлено, что при осаждении без подключения индуктивно-емкостного устройства переменные составляющие отмечались до 5 кГц (рис. 2,а). В этом диапазоне частот их амплитуда изменялась неравномерно: при частоте 2,75 кГц происходило резкое уменьшение ее величины.

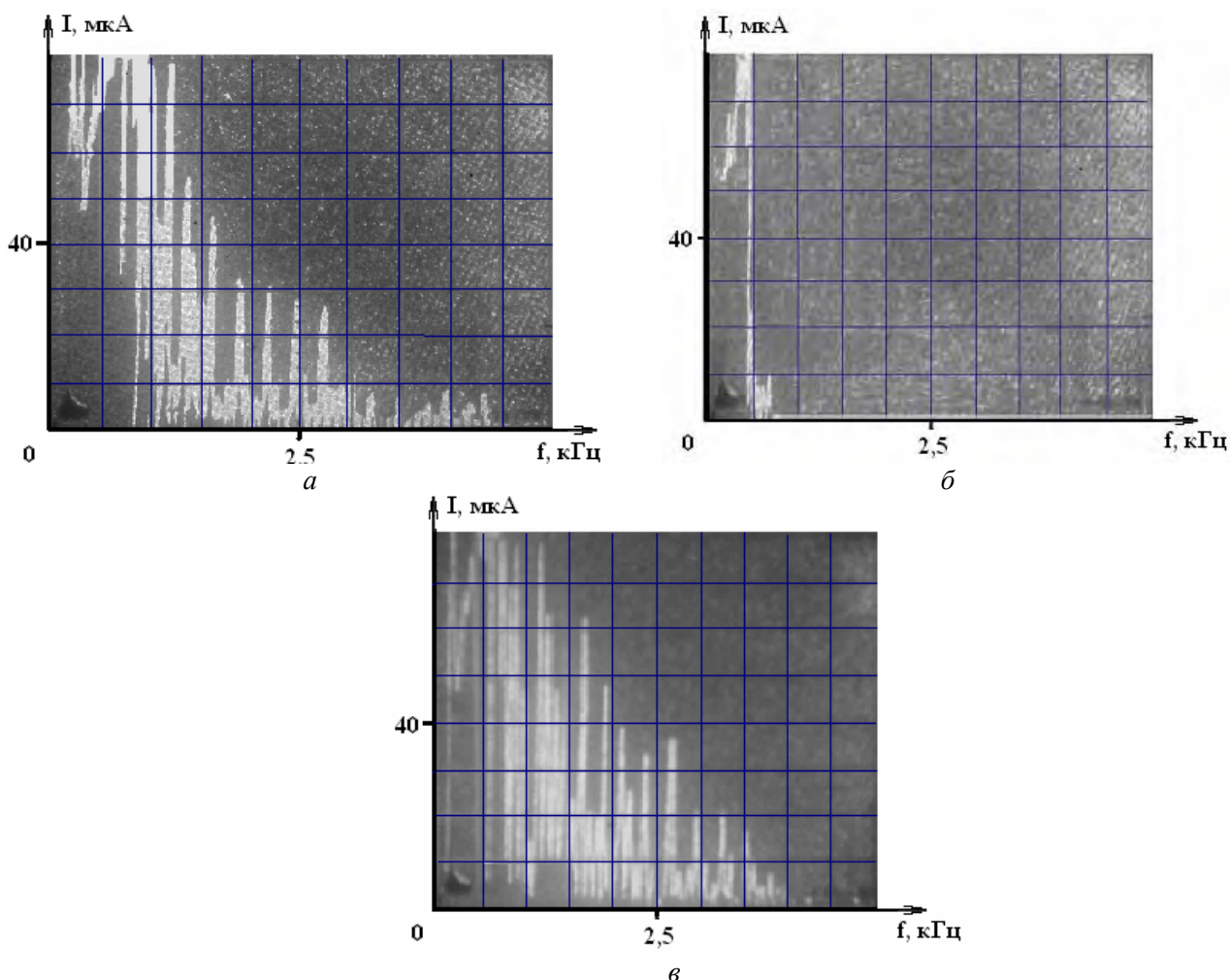


Рис. 2. Спектр переменных составляющих тока при осаждении медных покрытий при  $D_{\text{к}}=2\text{A}/\text{дм}^2$  ( $I=80\text{ mA}$ ): а – без подключения устройства; б – с подключением индуктивности; в – с подключением устройства

Соединение индуктивности оказало существенное влияние на спектр переменных составляющих: они наблюдались только при низких частотах (рис. 2,б). Подключение емкости способствовало увеличению амплитуды «шумов» в 1,5 раза, расширению спектра до 6 кГц и их упорядочению (рис. 2,в).

Эти условия электролиза оказывали различное влияние и на морфологию покрытий меди (рис. 3). При осаждении без контура наблюдался равномерный пирамидальный рост покрытий по всей поверхности (рис. 3,а). Подключение только индуктивности оказывало существенное влияние на характер роста покрытия: выступающие грани «блоков» значительно уменьшались по величине, сглаживалась их конфигурация, и они равномерно распределялись по поверхности (рис. 3,б). Соединение конденсаторов привело к некоторому увеличению упомянутых граней (рис. 3,в).

Аналогичное влияние оказывали вышеуказанные условия нанесения осадков и на структуру меди, которая анализировалась на поперечных шлифах (рис. 4). В случае осаждения без контура покрытия формировались из «блоков», заметно отличающихся по своим размерам (рис. 4,а,б). Сами блоки состояли из кристаллитов небольших размеров (рис. 4,в). Подключение индуктивности приводило к уменьшению «блоков», искажению их формы и отсутствию четких границ (рис. 4,г,д). Они также образовывались из мелких кристаллических агрегатов нечеткой ориентации. Покрытия, полученные с контуром, являлись мелкодисперсными с тенденцией к колончатому росту. Образованные более крупные агрегаты имели преимущественно вытянутую форму и располагались перпендикулярно к зоне раздела (рис. 4,е,ж).

Приведенные результаты исследований свидетельствуют о значительном влиянии параметров индуктивно-емкостного устройства на кинетику осаждения покрытий меди и их структуру.

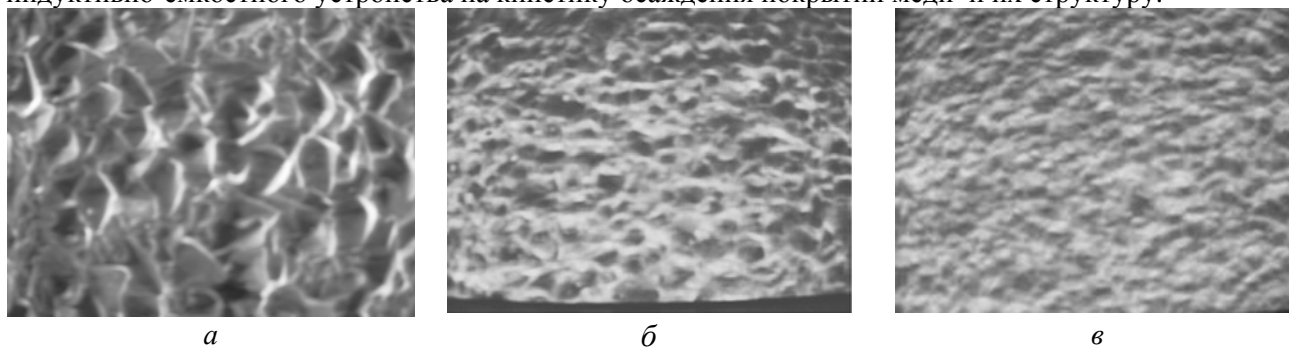


Рис. 3. Морфология медных покрытий при  $D_k=2A/dm^2$  ( $I=80$  мА): а – без подключения устройства; б – с подключением индуктивности; в – с подключением устройства

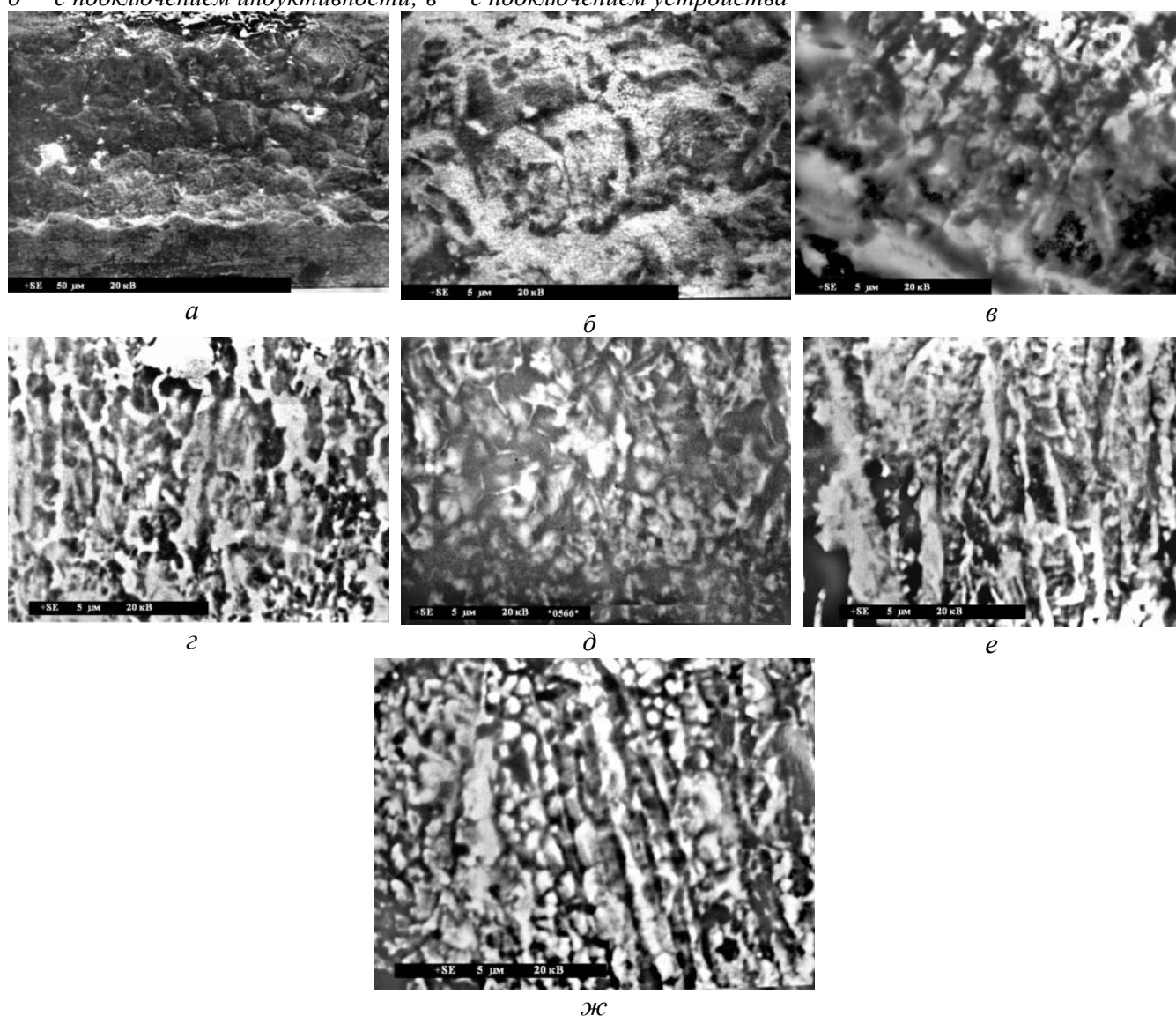


Рис. 4. Структура медных покрытий, осажденных при  $D_k = 2 A/dm^2$  ( $I = 80$  мА): а “ $\times 600$ ”, б “ $\times 3000$ ”, в “ $\times 5000$ ” – без устройства; г “ $\times 3000$ ”, д “ $\times 5000$ ” – с подключением индуктивности; е “ $\times 3000$ ”, ж “ $\times 5000$ ” – с подключением устройства

При анализе экспериментальных данных установлено, что, как и в предыдущих исследованиях [1, 3], изменения потенциала катода и переменных составляющих взаимосвязаны: увеличение амплитуды и расширение спектра «шумов» наблюдались при сдвиге потенциала в положительную сторону. В обычных условиях электролиза такой сдвиг потенциала возможен только в результате изменения состава и повышения температуры электролита или снижения плотности тока. Поэтому при-

менение индуктивно-емкостного устройства позволяет увеличивать производительность осаждения за счет повышения плотности тока [1, 3].

Наблюдаемое уменьшение размеров «блоков» при подключении только индуктивности, очевидно, вызвано более отрицательным потенциалом катода, и эти экспериментальные данные находятся в соответствии с общепринятыми представлениями о влиянии потенциала электрода на структуру покрытия [4]. Значительное сужение на частоте спектра переменных составляющих при этих условиях испытания подтверждает утверждение Тягай В.А. о связи «шумов» с кинетикой электродных процессов [5], а также возможность управления спектром переменных составляющих подбором параметров индуктивно-емкостного устройства [3].

Подключение емкости, несмотря на сдвиг потенциала в более положительную сторону, способствовало уменьшению размеров кристаллических агрегатов и формированию дисперсной структуры. Аналогичное влияние оказывал контур при осаждении и хромовых покрытий [1, 6].

Эти результаты, очевидно, вызваны электродинамическими условиями формирования прикатодного слоя, способствующими ограничению в росте кристаллов не в результате периодической пассивации поверхности, а исключительно увеличения скорости зародышеобразования [2, 4].

Таким образом, проведенные исследования показали, что при проектировании однофазных источников питания для их использования в гальванических технологических процессах необходимо учитывать влияние отдельных конструктивных законов на процесс осаждения и, кроме того, целесообразно использование специальных индуктивно-емкостных устройств, подбором параметров которых ( $L$ ,  $C$ ) можно обеспечить увеличение производительности процесса и улучшение физико-механических свойств покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф. Управление электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами (обзор) // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 39–43.
2. Ваграмян А.Т., Жемагорцяң М. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., 1969.
3. Ivaşcu C. Particuriţile cinetice a procesului de cromare cu utilizarea obiectului de rezonanţă. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chişinău. 1999. P. 302–304.
4. Фрумкин А.И., Андреев В.Н., Богуславский Л.И. и др. Двойной слой и электродная кинетика. М., 1981.
5. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем // Электрохимия. 1975. Т. 10. № 1. С. 3–24.
6. Ivaşcu C. Contribuţia obiectului de rezonanţă asupra variaţiei unor parametri fizico-mecanice al depunerilor de crom. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chişinău. 1999. P. 305–307.

Поступила 14.11.06

## Summary

In paper the experimental dates using special one-phase source of energy and inductance-capacitor device for electroplating of copper, are obtained it is shown that electrode potential and coating structure are depending on meanings of inductance and capacity through influence of alternating components.

## ЭФФЕКТ КВАЗИРЕГУЛЯРНОЙ ОСЦИЛЛЯЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Бельцкий госуниверситет им. А. Руссо,  
ул. Пушкина, 38, МД-3100, г. Бельцы, Республика Молдова*

Исследования процесса электроискрового легирования (ЭИЛ) в магнитном поле позволили обнаружить интересное явление квазирегулярной осцилляции лунок (следов) импульсных разрядов, вызываемое чередованием фокусировки–расфокусировки пятна разряда при изменении индукции магнитного поля либо энергии разряда [1]. В связи с этим было высказано предположение, что влияние магнитного поля должно сказываться и на массопереносе в искровом разряде. Эксперименты по многократному воздействию искровых разрядов на металлическую подложку подтвердили существование квазирегулярной осцилляции и устойчивости эффекта воздействия магнитного поля на массоперенос в искровом разряде.

В указанной работе проводились исследования процесса ЭИЛ в магнитном поле с целью выявления эффекта квазирегулярной осцилляции интенсивности массопереноса в искровом разряде для различных по магнитным свойствам материалов (ферромагнитных и диамагнитных).

На первом этапе процесс ЭИЛ изучался с применением электродов из ферромагнитных материалов. Для этого использовали бруски размерами 4 x 4 x 40 мм из никеля, хромникелевого сплава ВЖЛ-14, а также из твердых сплавов на основе карбидов вольфрама ВК8 и ВК20, содержащие соответственно 8 и 20% кобальта, а катодами служили пластинки из Ст. 3 и Ст. 45 с размерами 4 x 15 x 15 мм. ЭИЛ проводилось в режимах с энергией разряда от 0,1 до 1,0 Дж, а напряженность магнитного поля изменялась в пределах 0,0–0,1 Тл.

Изучение кинетики прироста массы катодов при ЭИЛ никелем подтвердило существование эффекта квазирегулярной осцилляции интенсивности переноса материала анода на катод (рис. 1). Как видно из рис. 1,а (кривые 1 и 2), количество перенесенного материала анода на поверхность катода за 2 мин ЭИЛ и при напряженности магнитного поля, наложенного на зону обработки, равной 0,069 Тл, в два раза больше, чем при ЭИЛ в том же режиме в отсутствие магнитного поля. С увеличением напряженности поля всего лишь на 0,006 Тл количество перенесенного материала уменьшается примерно в 2 раза и становится сопоставимым с таким же при ЭИЛ в отсутствие поля (рис.1, кривые 3 и 1). При очередном увеличении напряженности до 0,086 Тл перенос эродированной массы анода на катод вновь увеличивается и снижается при напряженности магнитного поля 0,091 Тл (рис.1, кривая б).

Эффект квазирегулярной осцилляции четко проявляется и для любых других значений энергии разряда; при этом смещаются только точки максимума на кривых прироста массы катода  $\gamma_k = f(t)$ . В зависимости от природы материалов электродов эти точки достигаются при меньшем или большем времени ЭИЛ. Например, в режиме с энергией разряда 0,3 Дж для всех значений напряженности поля в диапазоне 0,0–0,1 Тл точка максимума на кривой  $\gamma_k = f(t)$  достигается на 3-й минуте. В то же время в таком же энергетическом режиме при использовании анодов из хромникелевого сплава ВЖЛ-14 или твердых сплавов ВК8 и ВК20 максимум на кривой  $\gamma_k = f(t)$  достигается примерно на 6-й минуте, что объясняется различием эрозионной стойкости и химической активностью упомянутых материалов.

Рассмотрим случай, когда анод (обрабатываемый электрод) является ферромагнитным материалом (Ni), а катод (Ti) – неферромагнитным. На первый взгляд динамика формирования поверхностного слоя ничем не отличается от такой же при ЭИЛ другими материалами (рис. 2). Однако, если учесть результаты работ [2, 3], в которых установлено, что на начальной стадии ЭИЛ титана никелем

наблюдается эффект сильной эрозии титанового катода, преобладающей над эрозией никелевого анода и продолжающейся до восьми минут обработки, после чего начинается осаждение материала анода, то становится ясным, что магнитное поле оказало существенное влияние на «подавление» эффекта интенсивной эрозии катода.

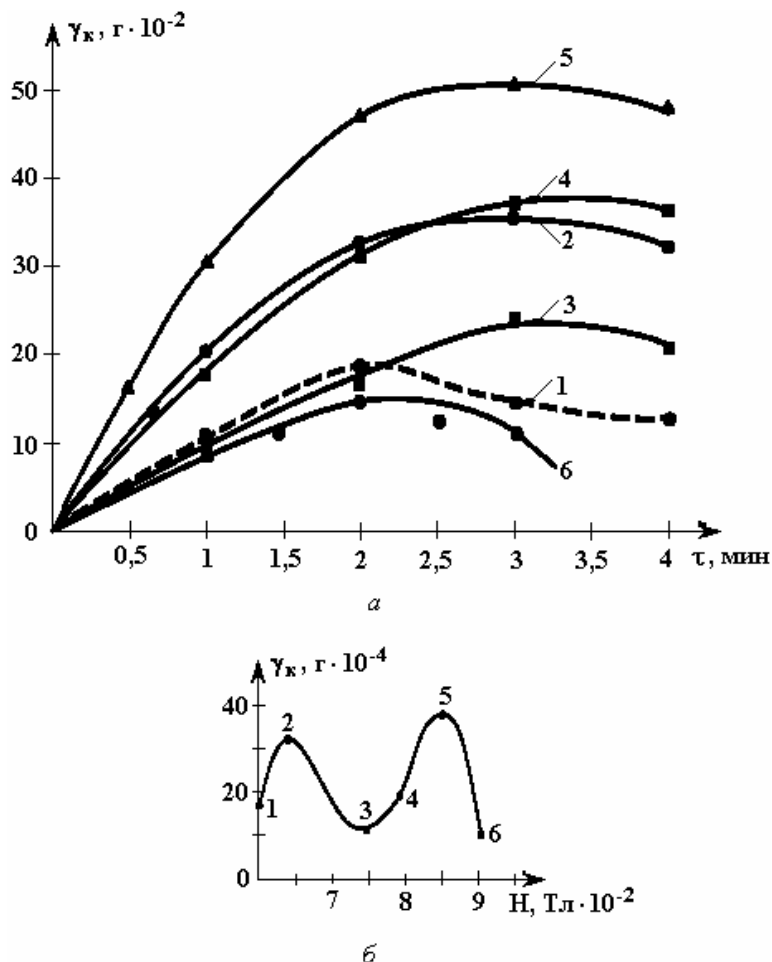


Рис. 1. Изменение прироста массы катода из стали Ст.3 во времени в зависимости от величины напряженности магнитного поля, наложенного на зону ЭИЛ (а), и динамика прироста массы катода при обработке в течение 2 мин для тех же значений напряженности поля В, Тл: 1 – 0; 2 – 0,069; 3 – 0,075; 4 – 0,081; 5 – 0,086; 6 – 0,091. Анод – Ni; энергия разряда – 0,3 Дж

Можно предположить, что в этих условиях при таком сочетании величины энергии разряда и напряженности магнитного поля происходит снижение электронного обмена между материалами анода (Ni) и катода (Ti), вследствие чего облегчается осаждение на поверхность катода никеля.

В практическом плане «подавление» эффекта сильной эрозии титановой подложки при ЭИЛ никелевым анодом очень важно при упрочнении деталей из титановых сплавов, поскольку таким образом предотвращается уменьшение их геометрических размеров. Если в работе [3] указанный отрицательный фактор устранялся предварительной пассивацией поверхности титановой подложки путем обсыкивания графитовым электродом в более низком энергетическом режиме, то в данном случае этот вопрос решается за счет наложения на зону ЭИЛ магнитного поля с напряженностью, которая варьировалась в пределах 0–0,1 Тл. Несмотря на приведенные особенности ЭИЛ титана никелем, и в этом случае под влиянием магнитного поля четко проявляется эффект квазирегулярной осцилляции переноса эрозивной массы анода на катод (рис. 2).

Исследования процесса ЭИЛ в магнитном поле, когда и анод (Ag), и катод (Cu) являются диамагнитными материалами, также позволили получить новые интересные результаты. Во-первых, при прочих равных условиях количество перенесенного серебра на поверхности медного катода при ЭИЛ в магнитном поле отличается незначительно от такового в отсутствие магнитного поля. При некоторых значениях напряженности поля количество перенесенного серебра на поверхности медного катода даже несколько меньше, чем при обычном ЭИЛ без магнитного поля. Однако качество поверхно-

стных слоев, сформированных при ЭИЛ меди серебром, в магнитном поле значительно выше. Следует отметить высокую сплошность и равномерность слоев по толщине, которые достигаются, как отмечалось в [1], за счет лучшего смачивания жидкой фазы под влиянием сил Ампера, возникающих в зоне ЭИЛ в магнитном поле.

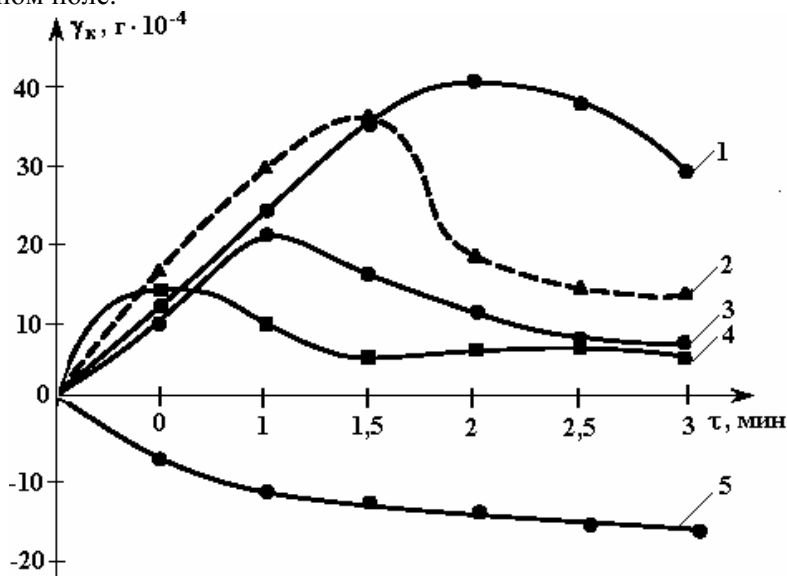


Рис.2. Изменение прироста массы титанового катода во времени в зависимости от величины напряженности магнитного поля, наложенного на зону ЭИЛ В, Тл: 1 – 0,066; 2 – 0,07; 3 – 0,074; 4 – 0,078; 5 – 0

Во-вторых, несмотря на отличие в количестве серебра, перенесенного на катод в магнитном поле, и в отсутствие поля эффект квазирегулярной осцилляции переноса массы анода на катод все же проявляется. При некоторых значениях напряженности поля (0,04; 0,08 и 0,1 Тл) наблюдается нарушение устойчивости процесса серебрения. Внешне это проявляется в изменении формы искры, которая становится бочкообразной, что свидетельствует о расширении канала разряда. В результате наблюдается распыление паровой компоненты эрозионной массы серебряного анода в окружающую среду, ее значительная часть осаждалась на полюсах электромагнита, при помощи которого создавали магнитное поле в зоне ЭИЛ. Очевидно, при упомянутых значениях напряженности магнитного поля происходит расфокусировка электронно-ионного пучка, в результате которой значительная часть ионизированных частиц, паров и жидкой фазы серебра не достигает поверхности катода. В итоге за одно и то же время обработки прирост массы катода растет со скоростью, в два раза меньшей, чем в отсутствие поля. Между тем при напряженности поля, равной 0,07 Тл, происходит фокусировка электронно-ионного пучка, что приводит к пинчеванию канала разряда, а следовательно, к увеличению плотности энергии в нем, что способствует увеличению количества эрозионной массы, перенесенной на катод. Таким образом, наложение магнитного поля на зону ЭИЛ оказывает существенное влияние на процесс массопереноса в искровом разряде и открывает новые возможности для управления процессом формирования покрытия на катоде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов В.В., Душенко В.Ф., Перетятку П.В. О механизме влияния магнитного поля на процесс переноса эрозионной массы анода в искровом разряде // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 49–52.
2. Михайлов В.В. Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов. Автореф. дис. Киев, 1976.
3. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С.106–111.

Поступила 06.03.07

## Summary

The effect of quasiregular oscillation of mass transfer intensity under electric spark doping in the magnetic field has been found. The ESD process has been studied using materials with different magnetic properties as electrodes. A possibility to control the process of covering formation on the cathode by changing the magnetic field induction has been shown.



Л. А. Кузьмичева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

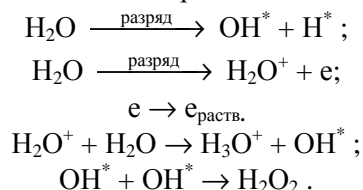
## ГЕНЕРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ

*Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия*

### Введение

Плазменно-растворные системы применяются для стерилизации воды, водных растворов и различных объектов [1], для очистки воды от органических примесей [2], модифицирования поверхности полимерных материалов [3, 4]. Для разработки и оптимизации этих процессов необходимо знание природы активных частиц, и прежде всего окислительных частиц, образующихся в растворах под действием разрядов.

При воздействии тлеющего разряда на раствор электролита (рис. 1) поверхность раствора, непосредственно контактирующая с плазмой (область катодного пятна), подвергается бомбардировке положительными ионами из зоны плазмы. Ионная бомбардировка вызывает диссоциацию и ионизацию молекул воды и появление в области катодного пятна первичных активных частиц, таких как атомарный водород, гидроксил – радикалы и сольватированные электроны.



Димеризация гидроксил-радикалов приводит к образованию в растворе пероксида водорода [5]. Как правило, пероксид водорода считается относительно устойчивым вторичным окислительным агентом, образующимся при газоразрядной обработке водных растворов. На наш взгляд, основным механизмом его образования является указанная выше димеризация ОН-радикалов, хотя в [6] был предложен механизм образования  $\text{H}_2\text{O}_2$ , минуя промежуточную стадию образования ОН-радикалов, и выдвинуты предположения об образовании озона в жидкой фазе в процессе газоразрядной обработки водных растворов, а также о его дальнейшем участии в процессах окисления.

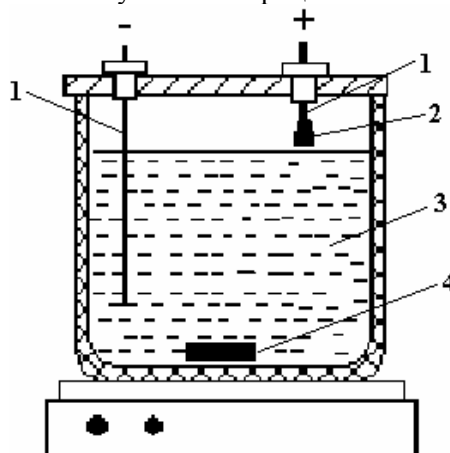


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для тлеющего разряда: 1 – электроды, 2 – зона плазмы, 3 – раствор электролита, 4 – магнитная мешалка

По нашему мнению, процессы, наблюдающиеся при воздействии на раствор и диафрагменного, и тлеющего разрядов, близки. Действительно, диафрагменный разряд возбуждается в объеме раствора при электрическом пробое паровых пузырей, образующихся в малом отверстии (диафрагме) в диэлектрической перегородке, разделяющей плазменно-растворную ячейку (рис. 2), при возрастании плотности тока до критического значения. В этот момент прохождение тока прекращается, и вся внешняя ЭДС оказывается приложенной к возникшему паровому зазору. Если ее величина достаточно велика, имеет место электрический пробой, и в пузыре возникает электрический разряд. Пузырь «схлопывается», цепь снова замыкается, и описанный процесс повторяется. В результате внутри объема раствора возникает квазипериодический (диафрагменный) разряд. В активный период горения диафрагменного разряда его структура близка к структуре тлеющего разряда с такой же ролью области катодного падения потенциала. Основное различие между ними заключается в том, что при «схлопывании» плазменной зоны диафрагменного разряда в растворе распространяется интенсивная звуковая волна, физико-химический эффект которой может быть существен [1].

Цель работы – сопоставление эффективности накопления пероксида водорода в растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов и анализ возможной роли озона в иницировании окислительных процессов в этих системах.

#### Методика эксперимента

В случаях диафрагменного тлеющего разряда и использовали растворы сульфата натрия различных концентраций (0,01–0,1 моль/л). Объем обрабатываемого раствора составлял 400 мл. Исследования проводили в стеклянных ячейках, схемы которых представлены на рис. 1 и 2. Ток разряда в случае диафрагменного разряда составлял 40, 100, 150 и 200 мА, в случае тлеющего разряда – 10–40 мА. В качестве материалов электродов использовали нержавеющую сталь и графит.

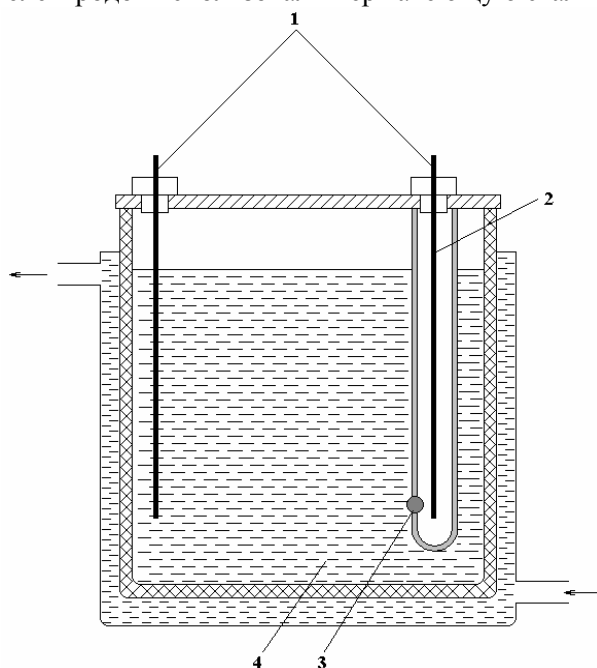


Рис. 2. Принципиальная схема ячейки для диафрагменного разряда: 1 – электроды, 2 – диафрагма, 3 – зона плазмы, 4 – раствор электролита

Накопление пероксида водорода в растворе под действием газовых разрядов контролировали спектрофотометрически (схема экспериментальной установки приведена в [7],  $\lambda=253,7$  нм), а также йодометрическим титрованием с молибдатом аммония.

Поскольку озон спектрофотометрически определяется в той же области, что и пероксид водорода, для его обнаружения была использована система аналитических методов [8].

1. Перманганатометрическим титрованием определяли содержание  $H_2O_2$  в растворе (пероксид определяется как восстановитель,  $O_3$  не определяется).

2. Йодометрическим титрованием с молибдатом аммония определяли  $H_2O_2$  ( $(NH_4)_2MoO_4$  используется как селективный катализатор реакции йодид-иона с пероксидом водорода,  $O_3$  не мешает определению).

3. Йодометрическим титрованием по стандартной методике определяли совместное присутствие окислителей в растворе (определяются  $H_2O_2$  и  $O_3$ ).

## Результаты

В данной работе исследовалась зависимость накопления  $H_2O_2$  в растворе электролита под действием диафрагменного разряда от тока разряда. При сравнительно небольшом времени воздействия разряда на раствор скорость накопления пероксида водорода возрастает с увеличением тока разряда (рис. 3). Однако при более длительной обработке содержание пероксида водорода в растворе начинает снижаться (рис. 4), что, очевидно, связано с его термическим разложением при более интенсивной разрядной обработке. Кроме того, при горении диафрагменного разряда происходит разрушение катода, и материал электрода попадает в раствор. С увеличением тока разряда и продолжительности воздействия интенсивность разрушения катода возрастает, соответственно растет и содержание его материала в растворе. В данном эксперименте использовался катод из нержавеющей стали, а ионы железа, накапливающиеся в растворе в процессе газоразрядной обработки, как известно, являются катализатором разложения  $H_2O_2$ .

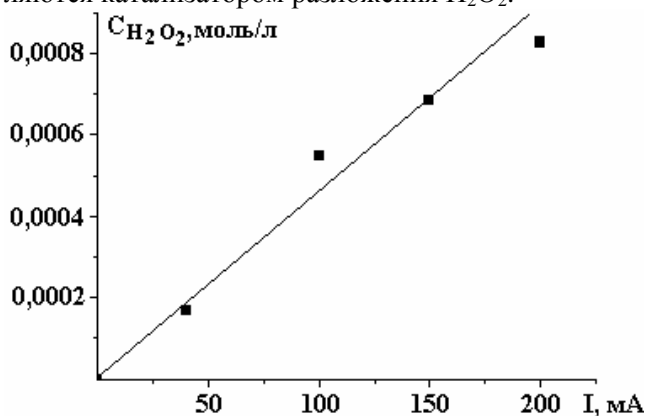


Рис. 3. Зависимость накопления пероксида водорода от тока разряда под действием диафрагменного разряда. Условия эксперимента: электролит –  $0,01 M Na_2SO_4$ ; объем раствора –  $400$  мл; время обработки –  $8$  мин; электроды – графит и нержавеющая сталь

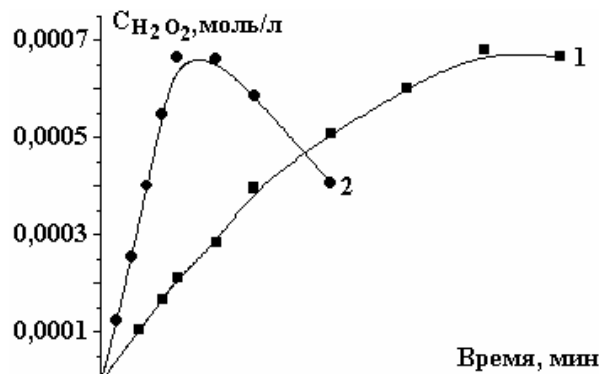


Рис. 4. Кинетическая зависимость накопления пероксида водорода в растворе под действием диафрагменного разряда при различных токах, мА: 1 –  $40$ ; 2 –  $100$ . Условия эксперимента: электролит –  $0,01 M Na_2SO_4$ ; объем раствора –  $400$  мл; электроды – графит и нержавеющая сталь

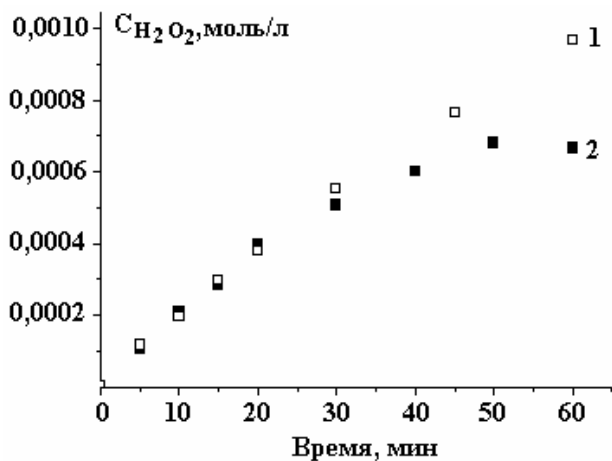


Рис. 5. Влияние материала электродов на накопление пероксида водорода под действием диафрагменного разряда. Условия эксперимента: электролит –  $0,001 M Na_2SO_4$ ; объем раствора –  $400$  мл; ток –  $40$  мА; электроды: 1 – графит – графит, 2 – графит – нержавеющая сталь

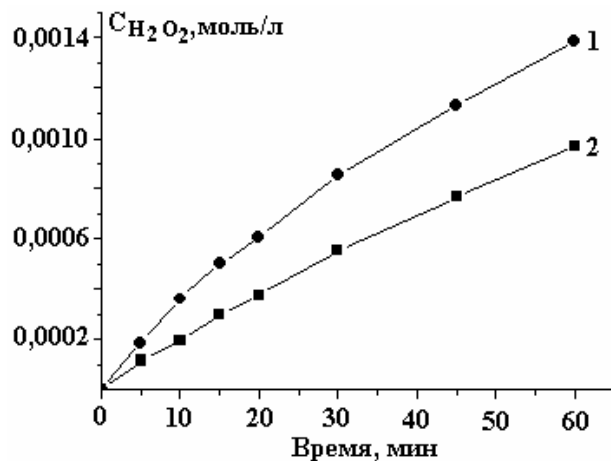


Рис. 6. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего (1) и диафрагменного (2) разрядов. Условия эксперимента: электролит –  $0,001 M Na_2SO_4$ , объем раствора –  $400$  мл; ток разряда –  $40$  мА; электроды – графит–графит

Материал электродов как в случае тлеющего разряда [7], так и диафрагменного оказывает влияние на образование  $H_2O_2$  в растворе. На рис. 5 представлены кинетические кривые накопления пероксида водорода при использовании электродов из графита и нержавеющей стали. В случае тлеющего разряда существенное влияние на разложение  $H_2O_2$  оказывает только материал катода, так

как анод вынесен в газовую фазу и не контактирует с раствором. Как видно из представленного рисунка, в случае использования графитовых электродов содержание  $H_2O_2$  в растворе выше, чем при использовании электродов из нержавеющей стали. Аналогичные результаты были получены нами и для тлеющего разряда.

Мы сравнили эффективность тлеющего и диафрагменного разрядов по отношению к процессу накопления  $H_2O_2$ . Как показано на рис. 6, при прочих равных условиях (ток разряда, объем и концентрация раствора) скорость накопления  $H_2O_2$  выше под действием тлеющего разряда, чем диафрагменного.

*Сравнительные результаты титрования растворов электролита по различным методикам*

Время обработки, мин	Содержание окислителей в растворах после разрядной обработки $C \cdot 10^4$ (моль/л)					
	Тлеющий разряд (0,01M $Na_2SO_4$ , 200 мл, 30 мА)			Диафрагменный разряд (0,01M $Na_2SO_4$ , 400 мл, 100 мА)		
	методика 1	методика 2	методика 3	методика 1	методика 2	методика 3
5	3,7 <sup>4</sup>	3,5	3,8	3,3	3,3	3,3
15	9,5	9,0	9,0	6,8	6,6	6,6
30	12,6	12,7	12,9	4,1	4,1	4,2

В растворах, подвергавшихся воздействию тлеющего и диафрагменного разрядов, определялось содержание как пероксида водорода, так и озона. Сопоставляя результаты титрования по методике 3 (совместное присутствие окислителей) с результатами определения пероксида водорода по методикам 1 и 2, можно оценить количество  $O_3$ , находящегося в растворе.

Наши эксперименты показали, что титрование по всем трем методикам дает практически одинаковые результаты, что и представлено в таблице. Наблюдающиеся различия в значениях не превышают погрешность экспериментального титрометрического метода. Следовательно, в условиях наших экспериментов пероксид водорода является единственным устойчивым вторичным продуктом, образующимся под действием диафрагменного и тлеющего разрядов на растворы электролитов.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-96316 цгр-а.**

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов.* 2002. № 6. С. 43–49.
2. *Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А.* Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду // *Химия высоких энергий.* 2003. Т 37. № 2. С. 148–151.
3. *Титов В.А., Шикова Т.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Экспериментальное исследование химизма плазменно-растворного модифицирования природных и синтетических полимерных материалов // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 3. С. 22–28.
4. *Konstantin N. Zheleznov, Alexander I. Maximov* The influence of plasma–solution treatment on the electrokinetic’s properties of powder cellulose // *Mendeleev Communication.* 2005. (5) P. 214–215.
5. *Лукаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е.* Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988, 136 с.
6. *De Baerdemaeker F., Monte M., Leys C.* Czechoslovak Journal of Physics, **54**(2004). 1062–1067.
7. *Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И.* Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 4. С. 51–67.
8. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Том 1. М.: Мир, 1979. 406 с.

*Поступила 20.11.06*

## Summary

The subject of present investigation was the formation of hydrogen peroxide and ozone in electrolyte solution under the action of the diaphragm and glow discharges of atmospheric pressure. Kinetic of  $H_2O_2$  formation depending on diaphragm discharge current and cathode material was under study. Hydrogen peroxide was found out to be the only stable secondary product, formed in solution under the action of both diaphragm and glow discharges.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф.Энгельса, 7, г. Иваново, Россия*

### Введение

Травление полимеров в плазме кислорода широко применяется для модификации их поверхности. Оптимизация процессов травления и модификации требует знания их механизмов и, в частности, констант скорости взаимодействия отдельных химически активных компонентов плазмы с обрабатываемым веществом.

Главными нейтральными химически активными частицами плазмы кислорода могут быть атомы в основном состоянии  $O(^3P)$  и метастабильные молекулы в состояниях  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$  [1, 2]. Основными заряженными частицами являются электроны и ионы  $O^-$  и  $O_2^+$  [3]. УФ-излучение ( $\lambda = 130,4$  нм) связано с высвечиванием 1-го резонансного уровня  $O(^3S)$  [4].

Разделить действие отдельных активных агентов сложно в силу самосогласованности системы. Однако такую процедуру можно осуществить, проводя эксперименты в зоне потокового послесвечения плазмы с использованием отличий в характерных временах жизни различных частиц относительно их гетерогенной гибели на стенках реактора. Выполненные оценки показывают, что концентрации всех компонентов плазмы, за исключением  $O(^3P)$  и  $O_2(a^1\Delta_g)$ , существенно ослабляются.

Область потокового послесвечения кислородной плазмы обычно используют для определения кинетических характеристик взаимодействия атомов  $O$  с материалами. Считается, что молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  не взаимодействуют с полимерами [5–7]. Доказательства последнего утверждения, на наш взгляд, являются спорными. Наличие лимитирующей стадии, связанной с реакциями атомов  $O$ , не исключает действия других активных агентов плазмы на промежуточных этапах процесса. Молекулярный кислород в основном состоянии  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  может быть реагентом на этапах, следующих за стадией инициирования.

Наиболее распространенное исследование вероятности рекомбинации атомов  $O(^3P)$  на различных поверхностях – метод ЭПР. Однако данных о вероятности гибели атомов кислорода на полимерах, полученных методом ЭПР, немного [8]. В работе [9] была предложена иная методика определения кинетических характеристик взаимодействия атомов кислорода с полимерами, в основу которой авторы положили уравнение непрерывности для потока атомов. В эксперименте измеряли скорость убыли массы образца, при этом путем варьирования параметров разряда меняли концентрацию атомов при постоянстве концентрации молекулярного кислорода. С помощью этой методики определили величины констант скоростей и вероятностей кинетического взаимодействия атомов с поверхностью пленок ПИ [9], ПЭТФ [10], ПП [11], ПЭ [11] и лавсановой ткани [12].

Цель работы – определение кинетических характеристик взаимодействия атомов кислорода с пленкой полиэтилена (ПЭ), а также рядом материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с помощью упрощенного варианта методики, предложенной авторами [9].

### Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [9]. Плазма создавалась зажиганием разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе из стекла марки С–49. Давление плазмообразующего газа в реакторе варьировалось от 50 до 300 Па, а сила тока – от 20 до 110 мА. Скорость потока газа была постоянной и равной 30 см/с. Образец располагался в виде кольца шириной 6 см и длиной 9,4 см по образующей на стенке реактора в термостатируемой зоне послесвечения разряда на расстоянии 3 см от него. Температура образца задавалась внешним теплообменником и изменялась от 292 до 353 К. Значение температуры на поверхности образца измерялось с помощью медь-константановой термопары, проходящей по стенке реактора, для минимального возмущения плазмы.

После обработки образец разрезался в направлении потока газа  $z$  на шесть равных отрезков. Измерение скорости убыли массы образца в целом и каждого отрезка в отдельности проводилось путем периодического его взвешивания на аналитических весах WA-34 с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$  г.

Скорость убыли массы рассчитывалась по формуле  $W = \Delta m / (S \cdot \tau)$ , где  $\Delta m$  – изменение массы образца в процессе травления;  $\tau$  – время обработки образца в плазме;  $S$  – площадь образца.

Решение уравнения непрерывности с учетом переноса атомов потоком газа, их радиальной и осевой диффузии и гетерогенной гибели дает следующее выражение для средней по сечению реактора концентрации  $[O_1]$  на расстоянии  $l$  от границы цилиндра, образованного полимером:

$$[O_1] = [O_0] \exp\{1/2(\tau_d/\tau_k) - \{(1/2(\tau_d/\tau_k))^2 + k\tau_d\}^{1/2} l\} \quad (1)$$

В выражении (1)  $[O_0]$  – усредненная по сечению реактора концентрация атомов на входе в полимерный цилиндр, а константа  $k$  учитывает суммарную гибель атомов как в гетерогенной химической реакции, так и в результате рекомбинации. Диффузионное время  $\tau_d$  и время контакта  $\tau_k$  определяются соотношениями

$$\tau_d = l^2/D, \tau_k = l/V_z, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии атомов,  $V_z$  – линейная скорость потока газа.

Полагая, что скорость реакции травления в сечении образца с координатой  $z = l$  есть  $W_l = k[O_1]$ , по данным весовых измерений с использованием выражений (1) и (2) мы определили константу скорости гетерогенной гибели атомов на поверхности исследованных материалов при указанных параметрах разряда (давлении и токе):

$$k = D \cdot t_g^2 \alpha - V_z \cdot t_g \alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – угол наклона прямой  $\ln(W) = f(l)$ .

Вероятность гетерогенной гибели рассчитывалась по формуле

$$\gamma = (2 \cdot R \cdot k) / V, \quad (4)$$

где  $R$  – радиус реактора;  $k$  – постоянная Больцмана;  $V$  – тепловая скорость:  $V = 0,363 \cdot 10^4 \cdot T^{1/2}$ .

#### Объекты исследования

В работе использовался ПЭ высокого давления толщиной 100 мкм.

Материалы на основе ПЭТФ, выбранные для исследования, были следующие: пленка толщиной 35 мкм (ГОСТ 24234-80), ткань итальянского производства из монофиломентных нитей с торговой маркой "SST" и отечественная лавсановая ткань из комплексных нитей, характеризующаяся средней толщиной 124 мкм (ТУ 81476).

Параметры исследуемых в работе тканей, определенные на растровом электронном микроскопе "Tesla BS-300", представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры тканей на основе ПЭТФ

Материал	Диаметр нити, мкм	Зазор между нитями, мкм	Удельная плотность, мг/см <sup>2</sup>
Ткань "SST"	40	20	4,40
Полиэфирная ткань	220*	50	7,20

\*Средний диаметр нити (средний диаметр моноволокна в нити 18,5 мкм).

Соотношение атомных концентраций элементов C:O:H в образцах соответствовало в пределах точности элементного анализа структуре элементарного звена ПЭТФ.

#### Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что скорость травления всех исследованных материалов в указанном диапазоне разряда экспоненциально уменьшается с ростом координаты  $z$ . Выборочные результаты отражены на рис 1. Единая экспоненциальная зависимость свидетельствует о том, что по крайней мере с точностью до статистического разброса первичных экспериментальных данных процесс (возможно, и многоканальный) можно описать одним эффективным коэффициентом скорости. Его зна-

чение находится из формулы затухания скорости травления с учетом решения уравнения непрерывности для потока атомов (1).

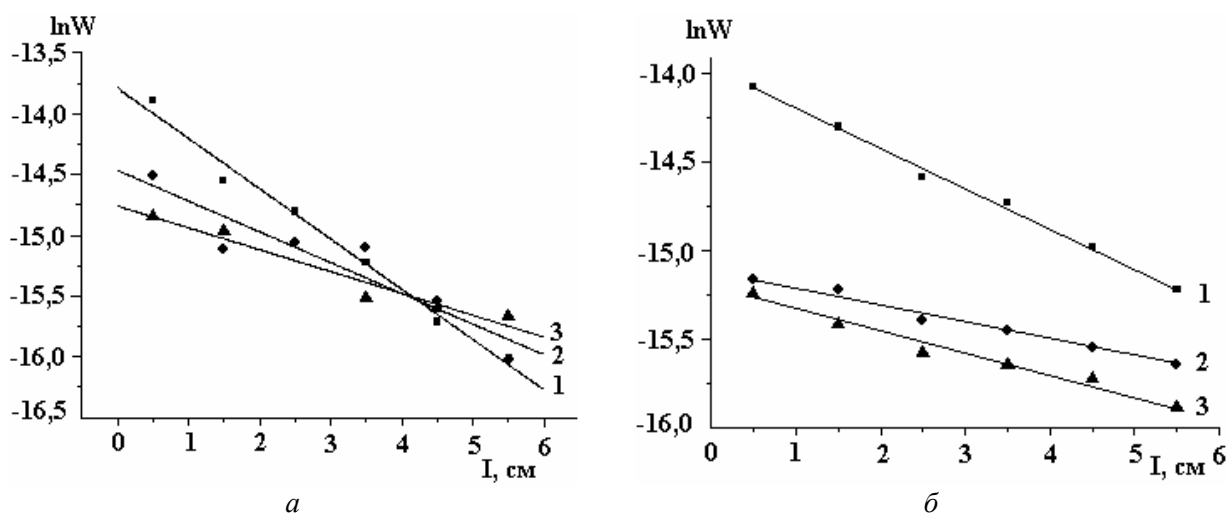


Рис. 1. Изменение скорости убыли массы материала в направлении потока газа:  
 а) пленка ПЭ: 1 –  $P=200$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=333$  К; 2 –  $P=100$  Па,  $I_p=40$  мА,  $T=333$  К;  
 3 –  $P=100$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=313$  К

б) ткань “SST”: 1 –  $P=200$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=333$  К; 2 –  $P=100$  Па,  $I_p=20$  мА,  
 $T=333$  К; 3 –  $P=100$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=323$  К

Данная методика предполагает, что убыль массы определяется только атомарным кислородом и между скоростью убыли массы и потоком атомов на поверхность материала существует прямая линейная связь. При этом возможны три варианта:

- 1) взаимодействие атомов с полимером преимущественно химическое;
- 2) преобладает рекомбинационное взаимодействие;
- 3) химическое и рекомбинационное взаимодействия вносят соизмеримый вклад в гибель атомов.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические характеристики взаимодействия атомов как функции давления плазмообразующего газа при токе разряда 80 мА и температуре материала 333 К (рис. 2), так и функции тока разряда при давлении 100 Па и той же температуре (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что почти во всех случаях проявляется более или менее выраженная зависимость коэффициентов скоростей и вероятностей от параметров разряда. Таким образом, определенные коэффициенты скорости нельзя назвать константами в том смысле, в котором ими оперирует классическая химическая кинетика.

Полиэтилентерефталат относится к классу ароматических полимеров, которые более устойчивы к действию активного кислорода, чем полиолефины, чьим представителем является полиэтилен. Действительно, полученные результаты показывают, что вероятности гибели кислорода на пленке ПЭТФ в несколько раз ниже, чем на пленке ПЭ.

Остановимся на материалах, используя ПЭТФ, имеющий одинаковое химическое строение, но сильно различающийся по эффективной (реальной) площади. Для пленки, монофиламентной и лавсановой тканей при одинаковой геометрической площади отношение их эффективных площадей составляет 1:4:8 соответственно.

Ранее показано, что в широком диапазоне параметров разряда соотношение скоростей плазмоокислительной деструкции, расходования кислорода из газовой фазы и образования основных газообразных продуктов реакций для этих материалов примерно соответствует отношению их эффективных площадей [13]. Как видно, отношение полученных коэффициентов не соответствует соотношению эффективных площадей. Вероятности гибели атомов на пленке ПЭТФ и ткани “SST” близки между собой, а на комплексной ткани в среднем не выше 5 раз. Коэффициенты для материалов разной структуры в целом по-разному зависят от параметров разряда, то есть их отношение меняется с изменением параметров.

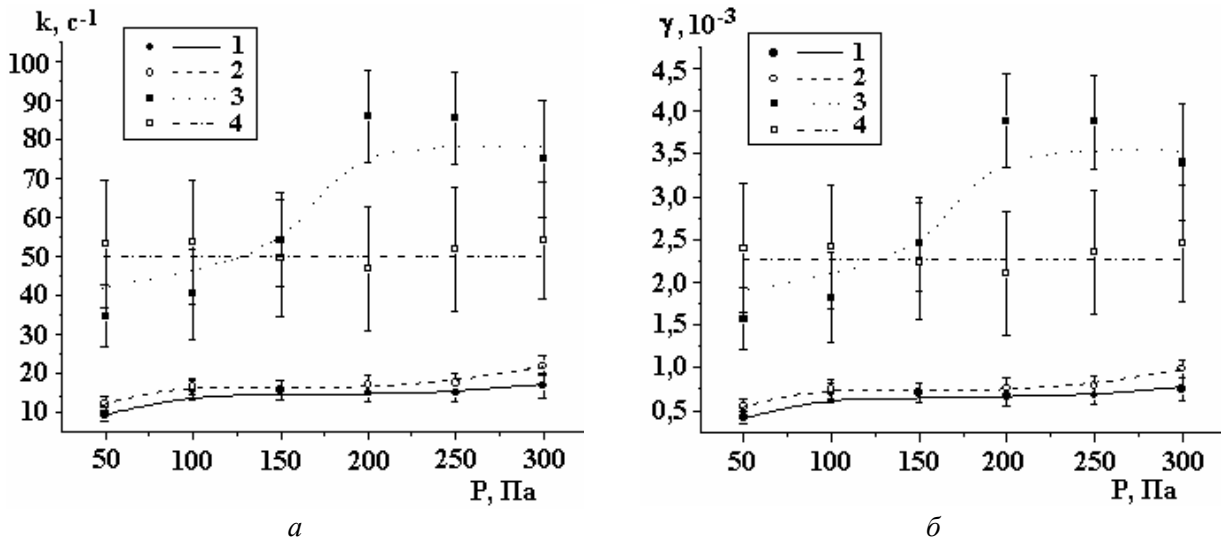


Рис. 2. Константы скоростей реакций взаимодействия (а) и вероятности гетерогенной гибели (б) атомов  $O$  с полимерами в зависимости от давления кислорода ( $I_p=80$  мА). 1 – пленка ПЭТФ; 2 – ткань “SST”; 3 – комплексная ткань; 4 – пленка ПЭ

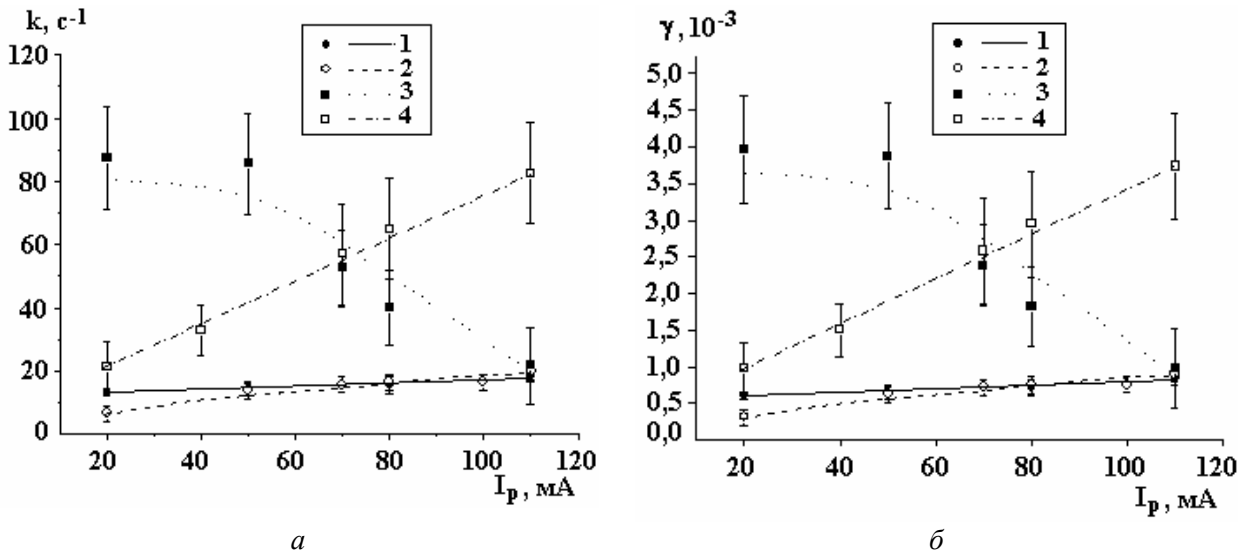


Рис. 3. Константы скоростей реакций взаимодействия (а) и вероятности гетерогенной гибели (б) атомов  $O$  с полимерами в зависимости от тока разряда ( $P=100$  Па). 1 – пленка ПЭТФ; 2 – ткань “SST”; 3 – комплексная ткань; 4 – пленка ПЭ

Проанализировать детально полученные зависимости не представляется возможным. Однако можно предположить следующее. Во-первых, в суммарный процесс взаимодействия атомов с материалами разной структуры существенный вклад вносит рекомбинация атомов на поверхности. Очевидно, на соотношение каналов вероятности гибели атомов должны влиять такие параметры ткани, как размер сквозных отверстий и (или) соотношение диаметра волокна и ширины сквозного отверстия. Возможно, имеет значение и толщина материала. Во-вторых, в условиях потокового послесвечения разряда атомарный кислород не является единственным реагентом, процесс деструкции полимера – многоканальный. Найденные коэффициенты отражают этот многоканальный процесс, то есть являются эффективными и носят оценочный характер. Однако в условиях отсутствия иной информации эти результаты представляют как практический, так и научный интерес.

Мы сравнили найденные коэффициенты гибели кислорода с аналогичными данными, определенными в работах [10–12], в условиях, когда сравнение возможно. Оно показало хорошее совпадение только для лавсановой ткани. Для пленок ПЭ и ПЭТФ результаты наших измерений в среднем выше ~ в 4–6 раз. Возможными причинами такого несовпадения могут быть следующие: 1) неоднородность промышленных полимеров, с которыми мы работали. Их свойства зависят от предыстории материала, наличия возможных добавок, технологии изготовления; 2) влияние состояния стенок ре-



актора на вероятность гибели атомов O на стекле, а значит, вследствие самосогласованности системы, и на вероятность гибели атомов на полимере.

На рис. 3 и 4 представлены коэффициенты скорости взаимодействия атомов кислорода с полимерами как функции тока разряда (рис. 3,а) и температуры материала (рис. 4) для  $P = 100$  Па и  $I_p = 80$  мА. Полученные данные в пределах точности измерений выпрямляются в аррениусовых координатах, что позволило рассчитать эффективную (кажущуюся) энергию активации процесса окислительной деструкции. Результаты расчета приведены в табл. 2 вместе с данными, приведенными ранее.

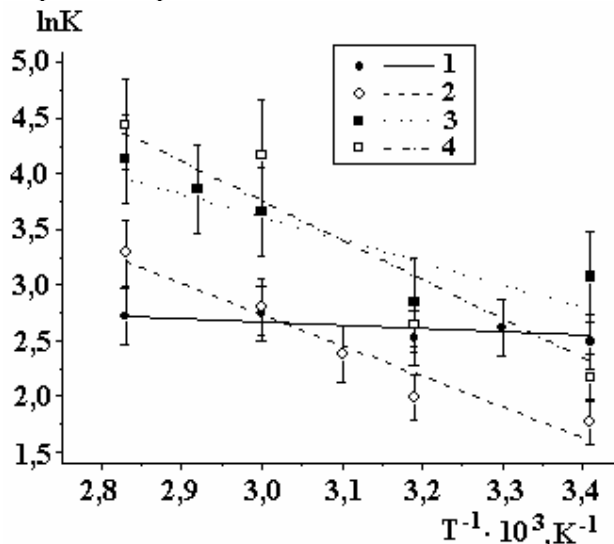


Рис. 4. Константы скоростей реакций взаимодействия атомов O с полимерами в зависимости от обратной температуры ( $P=100$  Па,  $I_p=80$  мА). 1 – пленка ПЭТФ; 2 – ткань “SST”; 3 – комплексная ткань; 4 – пленка ПЭ

Отметим, что представленные  $\Delta E$  гораздо ниже энергий активаций реакций, наблюдаемых при термоокислительной деструкции полимеров, протекающей в квазиравновесных условиях ( $\sim 100$  кДж/моль).

Таблица 2. Эффективные энергии активации ( $\Delta E$ , кДж/моль), наблюдаемые при воздействии послесвечения плазмы кислорода на полимер

Полимер	Пленка ПЭТФ	Ткань “SST”	Полиэфирная ткань	Пленка ПЭ	Литература
$\Delta E$ , кДж/моль	$3,6 \pm 1,2$	$22,3 \pm 2,8$	$16,9 \pm 5,1$	$37,1 \pm 6,5$	Наши данные
	$41 \pm 3$	–	$19 \pm 2$	$21 \pm 2$	[10–12]

Как свидетельствуют данные таблицы, полученные значения энергии активации плазмоокислительной деструкции монофиламентной и комплексной тканей близки между собой, но гораздо выше, чем соответствующая величина для пленки ПЭТФ. Это еще раз подтверждает предположение о том, что структура тканого материала может влиять на соотношение каналов гетерогенной гибели активных частиц.

Энергии активации, полученные разными методами, в пределах ошибки измерений совпадают в случае полиэфирной ткани, отличаются приблизительно в два раза для ПЭ и почти на порядок – для пленки ПЭТФ. Результаты нашей работы показали, что процесс плазменного окисления в потоковом послесвечении разряда нельзя описать одной химической реакцией, он является многоканальным и многостадийным. Изменение температуры образца приводит не только к увеличению доли реагирующих частиц, способных преодолеть потенциальный барьер, как в квазиравновесной химической кинетике, но и меняет соотношение каналов, по которым может протекать реакция. Каждому возможному процессу (каналу) отвечает своя энергия активации, поэтому, во-первых, в общем случае температурные зависимости скоростей могут и не описываться единым уравнением Аррениуса, а во-вторых, кажущаяся энергия активации может зависеть от параметров разряда.

Отклонение от аррениусовой зависимости отмечалось в литературе у ряда материалов, обрабатываемых в неравновесной плазме: ПИ [14], ПЭТФ [15], ПВХ [8, 16, 17], ПММА [18].

Данные работы [11] свидетельствуют о разнице в энергиях активации процесса поглощения  $O_2$  при плазменной обработке ПЭ в экспериментах с сильно отличающимся давлением газа (55 Па –  $\Delta E = 26 \pm 8$  кДж/моль, 188 Па –  $\Delta E = 7 \pm 2$  кДж/моль).

Следствием таких факторов может быть наблюдаемое различие в энергиях активации, приведенных в табл. 2.

Кроме того, возможной причиной несовпадения коэффициентов скоростей и энергий активации, по данным разных исследований, может быть зависимость вероятности гибели атомов от времени обработки. Так, авторы [19] показали, что коэффициент гибели атомов на пленке ПВХ достигал квазистационарного значения лишь через 3–4 часа обработки, и за это время он уменьшился в три раза.

### Выводы

Процесс окислительной деструкции в активированном кислороде в послесвечении разряда является многоканальным и многостадийным, вследствие чего его эффективные кинетические характеристики ( $k$  и  $\gamma$ ) зависят от параметров разряда. Если описывать эти кинетические характеристики в терминах коэффициентов скоростей реакций атомов  $O$  с материалом, то соответствующие величины в области давлений  $O_2$  50–300 Па и токов разряда 20–110 мА при температуре полимера 333 К лежат в интервале от 6 до 20  $s^{-1}$  для пленки ПЭТФ и монофиламентной ткани и от 20 до 90  $s^{-1}$  для пленки полиэтилена и лавсановой ткани.

Температурные зависимости этих коэффициентов слабые. В силу отмеченной многоканальности и многостадийности процесса энергии активации зависят от внешних параметров. Можно ожидать, что в таких условиях (малое тепловыделение, низкие энергии активации) процесс плазменного окисления полимеров должен быть достаточно устойчивым.

Полученные данные позволяют прогнозировать, по крайней мере, по порядку величины скорости деструкции материала в условиях послесвечения и учитывать в первом приближении изменение скорости при удалении материала от зоны генерации активных частиц.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gousset G., Trousseau M., Vialle H., Ferreira C.M. Kinetic model of dc oxygen glow discharge // Plasma Chem. and Plasma Process. 1989. V. 9. № 2. P. 189–206.
2. Максимов А.И., Рыбкин В.В. Реакции образования и гибели метастабильного состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в положительном столбе тлеющего разряда в кислороде // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т. 37. В. 1. С. 33–38.
3. Brederlow G. Massenspektrometrische Untersuchungen der aus der positiven Saule von Sauerstoff – glimmentladungen effundierenden und extrahierten // Ann. Phys. 1960. Bd 5. F.7. H.7–8. S. 414–428.
4. Гриневич В.И., Максимов А.И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме // Применение низкотемпературной плазмы в химии / Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1981. С.135.
5. MacCallum J.R., Rankin C.T. Reaction of excited oxygen species with polymer films // Macromol. Chem. 1974. V. 175. P. 2477–2482.
6. Cook J.M., Benson B.W. Application of EPR spectroscopy to oxidative removal of organic materials // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 2. P. 2459–2467.
7. Egitto F.D. Plasma etching and modification of organic polymers // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62. № 9. P. 1699–1708.
8. Менагаришвили В.М. Кинетика и механизм взаимодействия активного кислорода с пленками полимеров: Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 1990.
9. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. Константа скорости и вероятность взаимодействия атомарного кислорода с полиимидной пленкой // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 5. С. 475–478.
10. Кувалдина Е. В., Рыбкин В. В., Терехина Е. А., Титов В. А. Вероятность и константа химического взаимодействия атомов кислорода с пленкой полиэтилентерефталата // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 359–360.
11. Шикова Т.Г. Физико-химические закономерности взаимодействия низкотемпературной плазмы с некоторыми полимерными материалами: Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 2001.

12. Кинетические закономерности травления ткани на основе ПЭТФ в активном кислороде II. Послесвечение плазмы кислорода // *Химия высоких энергий*. 1995. Т. 29. № 3. С. 219–222.
13. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А., Иванов А.Н. Влияние структуры текстильных материалов на скорость их травления в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 2000. Т. 34. № 6. С. 456–459.
14. Кувалдина Е.А., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследования температурных зависимостей скоростей травления полиамидной пленки в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1990. Т. 24. № 5. С. 471–474.
15. Кувалдина Е.А., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А. Кинетические закономерности травления полиэтилентерефталата в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1994. Т. 28. № 5. С. 422–435.
16. Бровикова И.Н., Менагаришвили С.Д., Рыбкин В.В. Вероятности гетерогенной гибели и тепловые эффекты при взаимодействии атомов кислорода с пленками ПВХ // *Химия высоких энергий*. 1992. Т. 26. № 4. С. 381–382.
17. Менагаришвили С.Д., Рыбкин В.В. Кинетические закономерности травления пластифицированного поливинилхлорида в плазме кислорода и ее потоковом послесвечении // *Химия высоких энергий*. 1994. Т. 28. № 2. С. 187–188.
18. Мокроусов К. Я., Орликовский А.А. Исследование процесса травления ПММА в низкотемпературной плазме // *Труды института общей физики АН СССР*. 1987. Т. 8. С. 115–125.
19. Максимов А.И., Титов В.А. Определение вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на поверхности пленок поливинилхлорида при их обработке в послесвечении плазмы  $O_2$  // Всесоюзная научно-техническая конференция "Физика и технология тонкопленочных полимерных систем": Тез. докл. Ташкент, 16–18 сент. 1991 г. Гомель, 1991. Ч. I. С. 35–37.

*Поступила 02.11.06*

### **Summary**

Research results of influence of afterglow of low temperature oxygen plasma onto surface of a polyethylene and also of some materials on a poly (ethylene terephthalate) basis are resulted. The simplified variant of a technique resulting in the kinetic characteristics of interaction of atoms  $O(^3P)$  with polymers (rate coefficients and probabilities of heterogeneous decay of atoms) is offered. In basis of this technique lies the equation of continuity for a stream of oxygen atoms and assumption about defining role of atomic oxygen in weight loss of polymer. Wide intervals of gas pressure, discharge current and temperature sample are used. Results show that the oxidative destruction process in activated oxygen in afterglow is multi-channel and multistage that and its kinetic characteristics are effective.

---

## ПОПЕРЕЧНОЕ ОБТЕКАНИЕ ЦИЛИНДРА ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ВОЗМУЩЕНИИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМИ ПУЗЫРЬКАМИ

*Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

### **Введение**

В последнее время в механике жидкости все более интенсивными становятся исследования по управлению обтеканием тел с плавающей точкой отрыва пограничного слоя. Это направление перспективно, поскольку лишь путем управления течением зачастую возможно достигнуть необходимых характеристик подобных тел в различных технических приложениях, в частности для интенсификации теплообменных процессов, снижения гидродинамического сопротивления и вибраций в теплообменниках, повышения эффективности процессов горения и др.

Изменение обтекания плохообтекаемых тел, например цилиндра, можно осуществить, применяя пассивные или активные методы управления [1]. В первом случае с помощью генераторов турбулентности энергия, необходимая для преобразования режима течения в пограничном слое, направляется из свободного потока. Часть пассивных методов управления (шероховатость, турбулентность внешнего потока) стали классическими и широко применяются в различных энергетических установках. Из последних достижений в этой области следует отметить методы пассивного управления, основанные на создании на поверхности тел организованной системы вихревых структур, позволяющей с наименьшими энергетическими затратами существенно интенсифицировать конвективный теплообмен [1–3].

В случае активного управления потоком энергия, необходимая для преобразования гидродинамических и теплообменных параметров плохообтекаемых тел, прилагается извне. Эта энергия может быть использована для того, чтобы выдувать или отсасывать пограничный слой [4], нагревать или охлаждать поверхность тела [5], генерировать микропузырьки в пограничный слой [6, 7], создавать вращательное движение тела или его отдельных поверхностей [8]. Основной особенностью активных методов управления является возможность их применения как в статическом, так и в динамическом режиме. В статическом режиме параметры воздействия внешнего источника возмущений не изменяются во времени. Для повышения эффективности активных методов управления в статическом режиме необходимо подобрать оптимальные параметры управления. В этом контексте активные методы мало отличаются от пассивных.

При динамическом управлении воздействие периодических возмущений направлено непосредственно на процессы отрыва пограничного слоя и формирования вихревого следа за плохообтекаемым телом. Для динамического управления применяются системы с прямым воздействием или с обратной связью.

В случае поперечного обтекания цилиндра для управления гидродинамическими характеристиками с использованием систем активного динамического управления с открытым контуром применялись методы продольных или поперечных вынужденных колебаний цилиндра [9] или отдельных частей его поверхности [10]. Этот принцип управления реализован также на базе методов периодического возмущения набегающего потока [11], наложения акустических возмущений [12], периодического вдувания струй в пограничный слой [13], локализованного нагрева/охлаждения поверхности цилиндра в лобовой части [14], крутильных колебаний цилиндра [15].

Основное внимание в большинстве исследований было направлено на обнаружение явления синхронизированного отрыва вихрей  $f_N$  с частотой вынужденных возмущений потока вблизи цилиндра. В частности, об обнаружении явления синхронизации частот вблизи натуральной частоты отрыва вихрей  $f_N = f_E$  сообщается в [9–15]. В [11] выявлено аналогичное явление при  $f_N = f_E/2$ , а в [9] –

при  $f_N = f_E/3$ . Тем не менее в ряде работ выделяется лишь плавное установление резонансного режима при  $f_N = f_E$  [16]. Более существенно отличаются результаты исследований влияния частоты и амплитуды вынужденных возмущений на течение вблизи цилиндра за пределами режима синхронизации частот или резонансного режима. Например, несмотря на применение для управления течением вокруг цилиндра аналогичного метода, в [12] отмечается увеличение гидродинамического сопротивления, а в [17] – его уменьшение.

Динамическое управление обтекания цилиндра с обратной связью было предметом теоретических и экспериментальных исследований [16, 18–19]. Применяя этот принцип управления, воплощенный в методе акустических возмущений, в [18] получили снижение уровня пульсаций скорости более 30 dB. В [16] выявлено значительное уменьшение сопротивления цилиндра при внедрении этого принципа в методе активного управления крутильными колебаниями цилиндра. Некоторые особенности применения принципа управления с обратной связью получены путем численного моделирования обтекания цилиндра [19].

В настоящей работе основное внимание уделяется развитию активного метода управления обтеканием цилиндра, основанного на способе возмущения пограничного слоя электролизными пузырьками. Некоторые особенности статического управления течением вокруг цилиндра с применением этого метода представлены в [20]. Целью работы является экспериментальное исследование влияния периодического возмущения пограничного слоя электролизными пузырьками на развитие вихревой дорожки в следе обтекаемого цилиндра.

#### Экспериментальная установка и методика исследований

Для проведения экспериментальных исследований использовалась гидродинамическая труба замкнутого типа и рабочая камера с поперечным сечением  $150 \times 70 \text{ мм}^2$ . Число Рейнольдса изменялось в пределах  $Re = (0,3 - 1,2) \cdot 10^5$ . Принципиальная схема рабочего канала и установленного в ней исследованного цилиндра представлена на рис. 1, а. На поверхности цилиндра из органического стекла с диаметром 22 мм смонтированы 6 электродов длиной 70 мм и шириной 1,2 мм с шагом 60 градусов. Вращением цилиндра вокруг своей оси можно установить необходимый угол расположения электродов и пьезоотверстия для измерения давления по отношению к передней критической точке. Электроды, размещенные по образующей цилиндра, а также на поверхности стенок рабочего канала, подключались к генератору прямоугольных импульсов. Активное динамическое управление течением вокруг цилиндра осуществлялось путем последовательной подачи прямоугольных импульсов отрицательной полярности на один электрод или на пару электродов, расположенных симметрично относительно лобовой критической точки. В последнем случае импульсы подавались поочередно на первый и второй электроды с равными промежутками времени.

Плотность электрического тока в импульсах изменялась до  $200 \text{ мА/см}^2$ , а частота импульсов – в пределах (0,2–150) Гц.

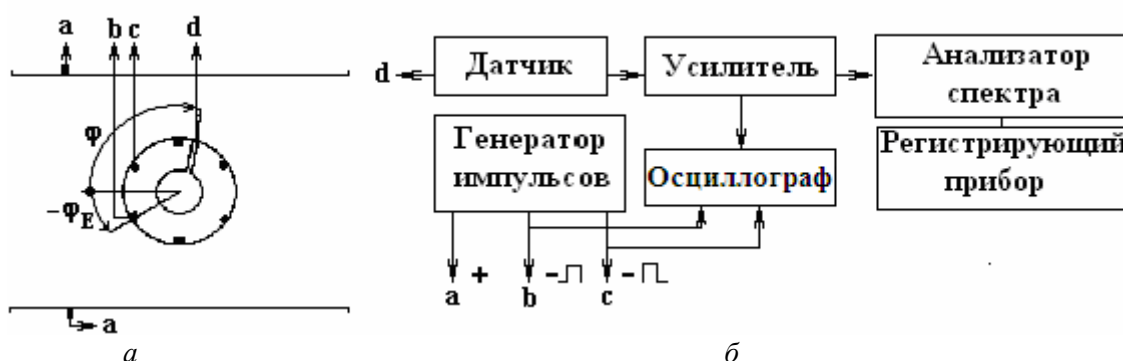


Рис. 1. Схема рабочей камеры (а) и блок-схема цепи управления (б)

На рис. 1, б представлена блок-схема управления течением и измерительной аппаратурой, включающей генератор прямоугольных импульсов, датчики давления и регистрирующие приборы. Для измерения пульсаций давления использовался датчик ЛХ-610А. Спектральный анализ осуществлялся анализатором спектра СК4-56.

Для визуализации течения использовались метод электролизных пузырьков и стробоскопическое освещение. Сопротивление цилиндра и его подъемная сила рассчитывались путем интегрирования распределения давления по его периметру.

### Полученные результаты исследований и их обсуждение

Электролизные водородные пузырьки, генерированные в пограничный слой по всей поверхности цилиндра, могут существенно увеличить тепло- и массоперенос в случае свободной конвекции [21] или при поперечном обтекании цилиндра в области критических чисел Рейнольдса [22]. В частности, в [21] показано, что при возмущении течения около поверхности цилиндра электролизными пузырьками достигается трехкратное увеличение коэффициента теплоотдачи. В случае вынужденной конвекции ( $Re=10^4-10^5$ ) влияние микропузырьков на теплоотдачу цилиндра слабее (около 40%), однако существенно (до 50%) уменьшается гидродинамическое сопротивление [20]. В обоих случаях результаты объясняются явлением генерирования турбулентности микропузырьками при росте, отрыве и перемещении их в пограничном слое цилиндра.

Возможности активного метода воздействия на обтекание цилиндра путем непрерывного генерирования микропузырьков в пограничный слой существенно расширяются при локализации процесса на его передней части. Как следует из анализа рис. 2, при локализации места ввода микропузырьков в пограничный слой ( $\varphi=\pm 30^\circ$ ) возможно плавное уменьшение сопротивления цилиндра в области изменения плотности тока от 3 до 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , тогда как при генерации микропузырьков по всей поверхности цилиндра это изменение происходит скачком при  $J = 11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

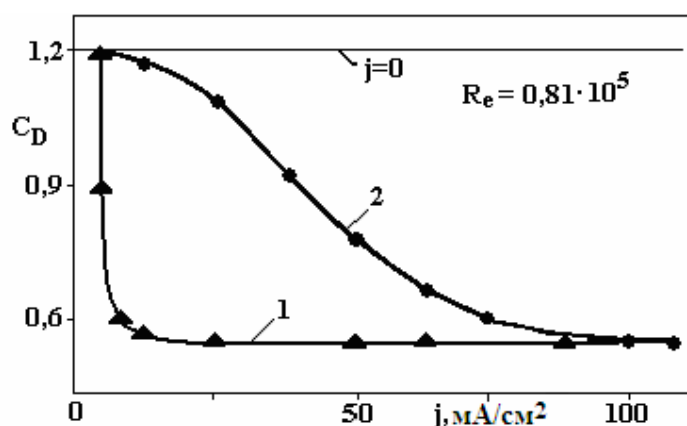


Рис. 2. Влияние микропузырьков на сопротивление цилиндра. 1 – непрерывный ввод микропузырьков по всей поверхности цилиндра; 2 – локализованный симметричный ввод ( $\varphi=\pm 30^\circ$ )

В [22] метод локального возмущения пограничного слоя микропузырьками использован для моделирования асимметричного поперечного обтекания цилиндра. При изменении режима течения в пограничном слое электролизными пузырьками только с одной стороны цилиндра на нем устанавливается асимметричный профиль давления с различными положениями точек отрыва пограничных слоев. Это приводит к снижению сопротивления цилиндра, однако резко возрастает подъемная сила. При этом чем больше плотность тока, тем резче проявляются изменения гидродинамических характеристик цилиндра.

При локальном периодическом генерировании микропузырьков с одной стороны цилиндра переход ламинарного режима течения в пограничном слое в турбулентный на этой стороне происходит во время подачи импульса тока на соответствующий электрод. Ламинарный режим восстанавливается полностью в момент отключения импульса. Однако следует отметить, что такое явление наблюдается только при частотах импульсов тока, которые намного меньше натуральной частоты отрыва вихрей ( $f_E < 0,07 f_N$ ).

В области  $f_E/f_N < 0,07$  на поверхности цилиндра через определенные интервалы возникают симметричный ( $J=0,0$ ) и асимметричный ( $J \neq 0,0$ ) профили распределения давления. Из анализа эпюры изменения во времени коэффициента давления на поверхности цилиндра, представленной на рис. 3 для точки, расположенной под углом  $\varphi=140^\circ$ , следует, что на стороне цилиндра с возмущенным пограничным слоем восстановление давления после отключения импульса тока происходит после некоторого запаздывания.

При более высоких частотах  $f_E$  распределение давления на поверхности цилиндра становится асимметричным и в фазе нулевого импульса электрического тока. С увеличением  $f_E$  положение точки отрыва пограничного слоя смещается вниз по потоку, приближаясь к точке, соответствующей отрыву пограничного слоя при непрерывном асимметричном генерировании микропузырьков в пограничный слой (рис. 4). В этом случае практически исчезает фаза восстановления симметричного профиля

давления, несмотря на то, что отсутствует влияние микропузырьков ( $J=0,0 \text{ мА/см}^2$ ) на пограничный слой.

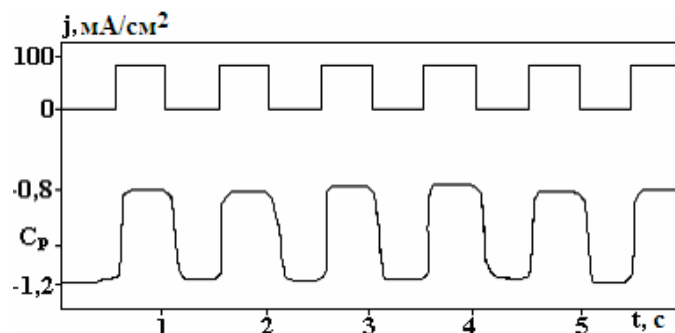


Рис. 3. Изменения коэффициента давления на поверхности цилиндра ( $\varphi_2=140^\circ$ ) во времени при  $f_E/f_N < 0,07$ ,  $J=100,0 \text{ мА/см}^2$ ,  $\varphi_E=+30^\circ$

Наблюдаемое явление объясняется замедленной реакцией (эффект гистерезиса) пограничного слоя на исчезновение импульса возмущения, проявляющейся в виде запаздывания перемещения вверх по потоку точки отрыва пограничного слоя относительно момента завершения процесса генерирования турбулентности в этом слое. Это явление можно сравнивать с гистерезисным эффектом, связанным с возникновением/исчезновением отрывного пузыря в пограничном слое на одной или другой стороне цилиндра при увеличении/уменьшении скорости потока [23]. Однако в случае управления течением около цилиндра путем генерирования электролизных пузырьков отрывные пузыри не наблюдались. Возмущение пограничного слоя настолько сильно, что происходит прямой переход к сверхкритическому режиму обтекания, минуя критический, при котором течение нестабильно и сопровождается нерегулярной частотой отрыва вихрей. Замедленную реакцию пограничного слоя на исчезновение возмущений можно представить как “явление запоминания” этих возмущений. Независимо от природы этого явления оно открывает широкие возможности для развития методов динамического управления потоком, так как тот же самый конечный результат (снижение сопротивления, увеличение подъемной силы, интенсификация тепло- и массообменных процессов) возможно получить при существенно меньших затратах энергии, чем при применении статических методов.

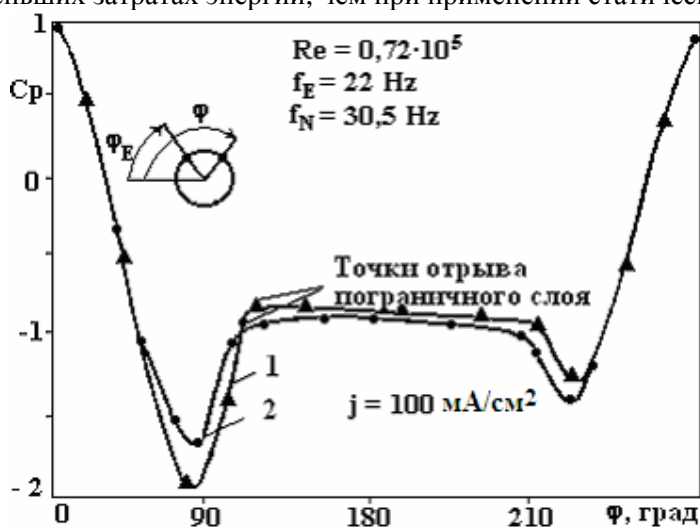


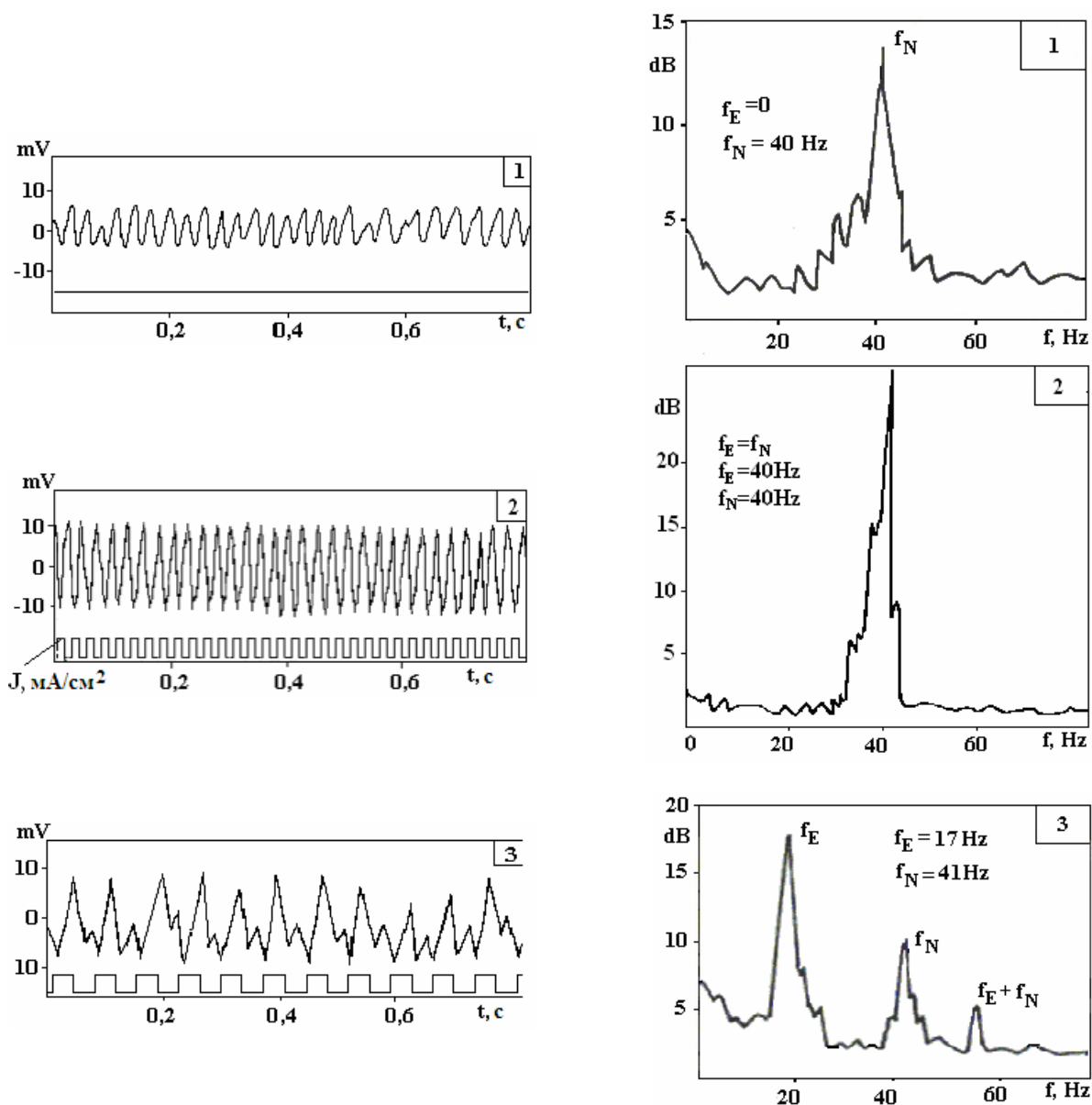
Рис. 4. Влияние периодического генерирования электролизных пузырьков на распределение коэффициента давления на поверхности цилиндра: 1 – непрерывное, 2 – периодическое генерирование микропузырьков ( $\varphi_E=+30^\circ$ )

При локальном периодическом возмущении пограничных слоев с обеих сторон цилиндра путем поочередной подачи электрических импульсов на электроды, расположенные симметрично в его передней части, наблюдаются различные режимы влияния внешних возмущений на процессы формирования и отрыва вихрей за цилиндром. На рис. 5 представлены в виде примеров диаграммы изменения во времени давления на поверхности цилиндра (рис. 5,а) и соответствующие им амплитудно-частотные спектры (рис. 5,б). В диаграммах выделяется режим синхронизации частоты отрыва вихрей с частотой вынужденных возмущений пограничного слоя. В сравнении с поперечным обтеканием цилиндра без наложения возмущений (рис. 5,а, диаграмма 1, рис. 5,б, спектр 1) при установлении ре-

жима синхронизации наблюдается устойчивая частота отрыва вихрей, а амплитуда колебания давления резко увеличивается и практически не изменяется во времени (рис. 5,а, диаграмма 2, рис. 5,б, спектр 2). В режиме синхронизации максимальное значение амплитуды колебания давления обнаружено при равенстве частоты вынужденных возмущений и натуральной частоты отрыва вихрей ( $f_E=f_N$ ).

При частотах генерирования электролизных пузырьков в пограничные слои цилиндра, отличающихся от частот  $f_S$  режима синхронизации, в диаграммах  $p(t)$  (рис. 5,а, диаграммы 3, 4) и спектрах (рис. 5,б, спектры 3, 4) выделяются как натуральная частота отрыва вихрей  $f_N$ , так и частота вынужденных возмущений  $f_E$ . При этом, как следует из анализа диаграмм 3 и 4, происходит наложение этих пульсаций с той лишь разницей, что для  $f_E < f_S$  (диаграмма 3) доминирующей является частота  $f_E$ , а для  $f_E > f_S$  (диаграмма 4) – колебания с частотой  $f_N$ . Одновременно в спектре пульсаций при  $f_E < f_S$  (рис. 5,б, спектр 3) можно заметить колебания с частотой  $f_E+f_N$ . Аналогичные пульсации выделены и в [24] при применении для динамического управления метода крутильных колебаний цилиндра.

На рис. 6 представлено влияние плотности тока на пределы области, при которых устанавливается режим синхронизации частот отрыва вихрей и вынужденных возмущений пограничного слоя. Возникновение режима синхронизации происходит при достижении критического значения плотности  $J=J_C$ , которое зависит от числа Рейнольдса, диаметра цилиндра, шероховатости и других факторов. В частности, для принятых в работе условий ( $d=22$  мм,  $Re=0,72 \cdot 10^5$ , полированная поверхность электродов) критическая плотность электрического тока равна  $11$  мА/см<sup>2</sup>. При увеличении плотности тока область синхронизации расширяется, а при  $J > 73$  мА/см<sup>2</sup> стабилизируется между значениями частот  $f_{\min}=f_E/f_N=0,68$  и  $f_{\max}=f_E/f_N=1/43$ .





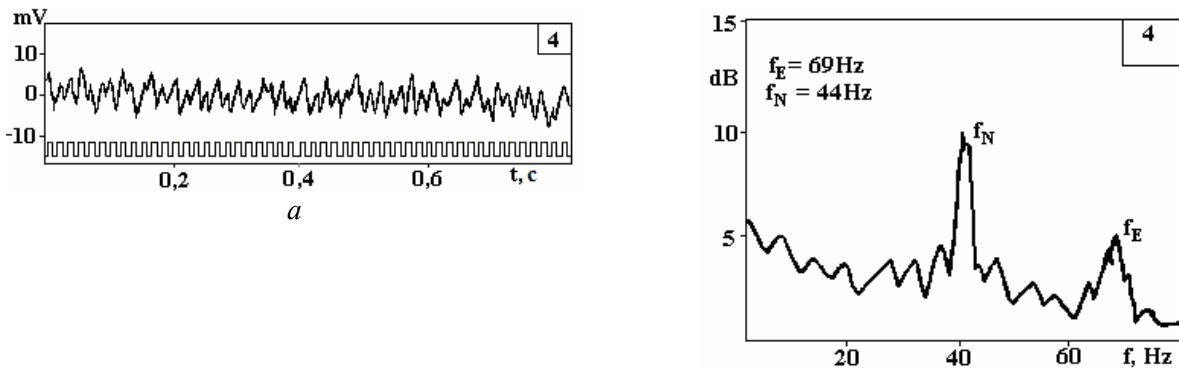


Рис. 5. Диаграммы изменения во времени давления на поверхности цилиндра (а) и соответствующие амплитудно-частотные спектры (б).  $\varphi_2=140^\circ$ . По ординате – произвольный масштаб

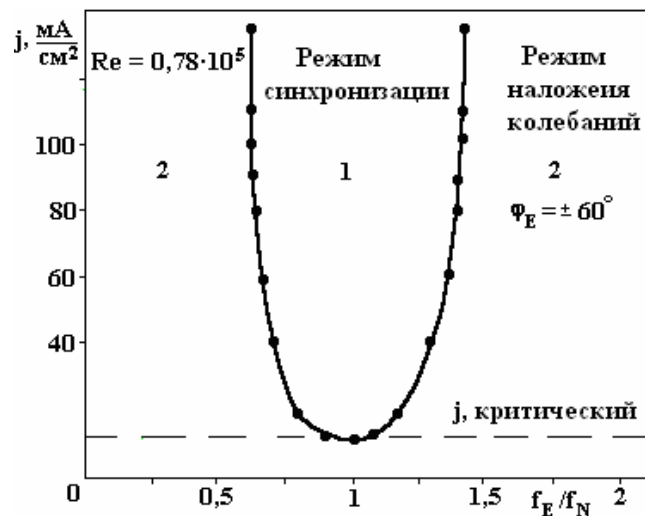


Рис. 6. Влияние плотности электрического тока на область синхронизации частот.  $\varphi_E=\pm 60^\circ$

Влияние периодического возмущения пограничного слоя цилиндра электролизными пузырьками на его гидродинамическое сопротивление можно оценить из анализа зависимости среднего значения коэффициента донного давления  $C_{Pb}$  от частоты прямоугольных импульсов электрического тока  $f_E$ , представленной на рис. 7. В функции  $C_{Pb}(f_E/f_N)$  выделяются четыре зоны изменения давления в донной части цилиндра под воздействием микропузырьков. В первой зоне ( $0 < f_E/f_N < 0,07$ ) сопротивление цилиндра практически не отличается от значения, наблюдаемого в режиме с непрерывным асимметричным возмущением пограничного слоя при одинаковой плотности тока. В интервалах  $0,15 < f_E/f_N < f_{min}$  и  $f_E/f_N > f_{max}$ , из-за замедленной реакции восстановления точки отрыва ламинарного пограничного слоя на исчезновение возмущения,  $C_{Pb}$  соответственно возрастает до 0,62 и 0,58 при плотности тока  $J=100 \text{ mA/cm}^2$ .

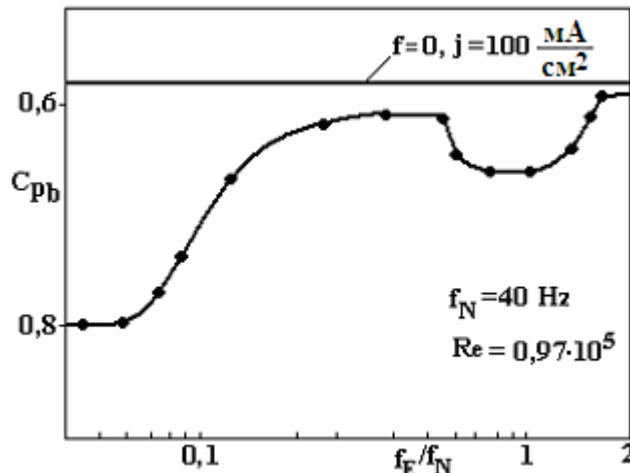


Рис. 7. Влияние частоты генерирования электролизных пузырей на коэффициент донного давления.  $\varphi_2=180^\circ$

Отдельный случай в зависимости  $C_{pb}(f_E/f_N)$  представляет зона  $f_{min} < f_E/f_N < f_{max}$ , которая соответствует режиму синхронизации. В этой зоне сопротивление цилиндра увеличивается и достигает максимального значения при  $f_E/f_N=1$ . Однако следует заметить, что, несмотря на явное снижение  $C_{PB}$  в режиме синхронизации, его значение существенно выше, чем для обтекания цилиндра с ламинарным пограничным слоем (невозмущенный режим). Из-за явления запаздывания восстановления давления на поверхности цилиндра при исчезновении возмущения точка отрыва пограничного слоя смещается вниз по потоку. И это смещение тем больше, чем выше частота возмущений. Этим можно объяснить увеличение донного давления при возрастании частоты импульсов электрического тока в областях вне режима синхронизации. В области режима синхронизации за цилиндром восстанавливается устойчивый отрыв вихрей с ярко выраженной частотой и одновременно увеличивается интенсивность этих вихрей. Это приводит к увеличению ширины вихревой дорожки и к некоторому смещению вверх по потоку точки отрыва пограничного слоя. Такое поведение точки отрыва пограничного слоя явно влияет и на сопротивление цилиндра в данной области изменения частоты импульсов электрического тока. В этом контексте метод управления течением около цилиндра периодическим генерированием микропузырьков в его пограничный слой имеет некоторые общие черты с методом крутильных колебаний цилиндра [9].

Эффект динамического управления течением около цилиндра микропузырьками на подъемную силу цилиндра является существенным в области низких частот ( $f_E/f_N < 0,07$ ), когда смена ламинарного и турбулентного режимов на разных сторонах цилиндра происходит с частотой вынужденных возмущений и при максимальной амплитуде смещения точки отрыва пограничного слоя. В этой области частот амплитуда колебания подъемной силы может в 2–3 раза превысить сопротивление цилиндра.

#### **Выводы**

Приводится анализ некоторых особенностей метода динамического управления течением около цилиндра путем периодического генерирования электролизных пузырей в его пограничный слой. Получены следующие основные результаты:

- в области низких частот ( $f_E/f_N < 0,07$ ) периодическое локальное генерирование микропузырьков как на одной, так и на обеих сторонах цилиндра приводит к переходу режима течения в пограничном слое из ламинарного в турбулентный режим в фазе приложения импульса и восстановлению ламинарного режима при исчезновении возмущения. Обнаружено явление замедленной реакции пограничного слоя на исчезновение возмущения;
- в области частот  $f_E/f_N < 0,07$  при генерировании микропузырьков на одной стороне цилиндра асимметричный профиль распределения давления сохраняется и в фазе исчезновения возмущений;
- выявлен режим синхронизации частоты генерирования электролизных пузырей с частотой отрыва вихрей. С увеличением плотности тока расширяется область частот установления этого режима;
- в режиме синхронизации сопротивление цилиндра увеличивается и достигает максимального значения при  $f_E/f_N=1$ ;
- в области  $f_E/f_N < 0,07$  амплитуда колебаний подъемной силы в 2–3 раза выше, чем сопротивление цилиндра.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Gad-el-Hak M.* Flow control, Applied Mechanics Review. 1989. V. 42. P. 261–293.
2. *Wetzel T.G., Simpson R.* Effects of fin and jet vortex generators on the cross flow // Journal of Aircraft, 1998. V. 35. No. 3. P. 370–379.
3. *Березентьев М.Ю., Гувернюк С.В., Зубин М.А., Зубков А.Ф., Мосин А.Ф.* Визуализация дозвукового обтекания цилиндрических тел с вихревыми ячейками // Аэромеханика и газовая динамика. 2001. №.1. С. 11–17.
4. *Sun M., Hamadani H.* Separation control by alternating tangential blowing/suction at multiple slots, AIAA // Journal, 2001. V. 39. No. 4. P. 735–737.
5. *Waka R., Yoshino F.* The forced reattachment of the separated shear laser of a circular cylinder with tangential blowing, Trans. JASME, 1994. B. V. 53. No. 490. P. 1704–1708.
6. *Bologa M.K., Paukov Ju.N., Kuchuk F.V.* The effect of the electric current on the cavitation flow a system of bodies, Modelling, Simulation and Control, B, AMSE Press. 1986. V. 6. No. 4. P. 37–50.
7. *Watanabe H., Hara A., Onuma S.* Effects of a few small air bubbles on the performance of circular cylinder at critical flow range in water // Journal Fluid Engineering. 1990. V. 112. P. 67–73.

8. Kimura T., Tsutahara M., Wang Z. Wake of rotating circular cylinder. AIAA Journal. 1991. V. 30. No. 2. P. 555–556.
9. Stansby P.K. The locking – on of vortex shedding due to the cross-stream vibration of circular cylinders in uniform and shear flows // Journal of Fluid Mechanics. 1976. V. 74. P. 641–665.
10. Bar-Saver A. Separation control on an airfoil by periodic forcing. AIAA Journal. 1989. V. 27. P. 820–821.
11. Ito S., Tanaka E., Yamashita S., Experiments on vortex shedding of circular cylinder in oscillating flows (sinusoidally oscillating flows). Trans. JSME. 1994. V. 60. No. 572. P. 1118–1124.
12. Hasio F.B., Shyu J.Y. Influence of internal acoustic excitation upon flow passing a circular cylinder // Journal of Fluids and Structures. 1991. V. 5. P. 427–442.
13. Biringen S. Active control of transition by periodic suction-blowing // Physics of Fluids. 1984. V. 27. No. 6. P. 1345–1347.
14. Ladd D.M., Hedricks E.W. Active control of 2-D instability wakes on an axisymmetric body // Experimental Fluids. 1988.
15. Fujisawa N., Kawaji Y. Active control of vortex shedding from circular cylinder by rotary cylinder oscillations, Trans. JSME. 1995. C. V.61. No. 585. P. 1832–1836.
16. Khan M.J., Ahmed A. Subharmonic and harmonic forced response of the wake of a circular cylinder // AIAA Journal. V. 31. No.1. P. 208–209.
17. Bera J-C., Comite-Bellot G., Sunyach M. Controle par jet pulse du decollement d'une couche limite turbulente, C.R. Acad. Sci.Paris, t. 326, Serie II b, 1998. P. 859–865.
18. Frowcs Williams J.E. The active control of vortex shedding, Journal of Fluids and Structures. 1989. No. 3. P. 115–122.
19. Park D.S., Ladd D.M., Hendricks. Feedback control of von Karman vortex shedding behind a circular cylinder at low Reynolds numbers // Phys. Fluids. 1994. V. 6. No. 7. P. 2390–2405.
20. Болога М.К., Кучук Т.В., Пауков Ю. Гидродинамика и теплоотдача тандема цилиндров при турбулизации пограничного слоя цилиндра, установленного выше по потоку. Энергетика, Литва, 1992. В. 1. С. 44–56.
21. Zhan-Geng G. Warmeuberung bei freier Konvektion unter Einfluss von elektrolitisch erzeugten Wasserstoffblsen, Dis. Dok. Ing., Fak. Verfahrenstreden Univ., Stuttgart, 1992, P. 114.
22. Cuciuc T., Bologa M. Influența perturbării asimetrice a stratului limită asupra curgerii în jurul unui cilindru, Lucrările conferinței naționale de termotehnică, Ediția X, Sibiu, 2000. P. 13–18.
23. Kamiya N., Susuki S., Nakamura M., Yoshinaga T. Some practical aspects of the burst of laminar separation bubbles, ICAS Proc., 1980, 12<sup>th</sup> Congres Intern.Counc. Aeron. Sci., Munich, 1980, S1., P. 417–428.
24. Williams D.R. Symmetry relations for nonlinear pressure interactions on oscillating cylinders // Physics of Fluids. 1998. V. 10. No. 6. P. 1243–1245.

*Поступила 05.09.06*

### **Summary**

Peculiarities of dynamical control in a open loop system with the boundary layer by means of periodical generation of microbubbles of flow around cylinder are presented. Experiments were carried out in the range  $Re = (0,3-1,2)10^5$ . It is shown that at this method the results remain the same as in the case of continuous microbubbles generation but energy consumption is two times smaller. Results can be accounted for delayed reaction of boundary layer separation on perturbances stopping. Lock-in modes of shedding separation frequency  $f_N$  and frequency of forced oscillations  $f_E$  and imposition of these frequencies are discovered. Maximum values of amplitude of resistance oscillation and lift are located in the range of low frequencies ( $f_E/f_N < 0,07$ ).

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ПРИМЕРЕ ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЛИТОГО АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-20028, Республика Молдова*

### **Введение**

Известно, что теория нуклеации и теория возникновения магнитной фазы имеют много общего, поэтому изучение магнитных явлений может быть дополнением к решению проблем кристаллизации наночастиц. С другой стороны, как будет показано далее, из общих представлений теории нуклеации можно получить общие закономерности и для теории магнетизма.

Литой аморфный микропровод в стеклянной оболочке (ЛАМСО) с положительной магнетострикцией обладает прямоугольной петлей гистерезиса, которая характеризуется стабильной величиной коэрцитивной силы  $H_s$ . В данном случае коэрцитивная сила характеризует поле старта образования зародыша новой фазы и имеет (как уже было отмечено) прямую аналогию с изучением процессов зарождения наночастиц. Представляет теоретический и практический интерес изменение величины коэрцитивной силы (или поля старта образования зародыша) и флуктуации этой величины от температуры и условий термообработки.

Температурная зависимость поля старта в области низких температур определяется остаточными напряжениями, подробно рассмотренными в [1]. При высоких температурах идут процессы терморелаксации, которые будут изучены в данной статье. Вначале остановимся на температурной зависимости без учета процессов релаксации структуры, но с учетом изменения остаточных напряжений. Эти изменения поля старта носят обратимый характер, то есть после возвращения начальной температуры все параметры поля старта восстанавливаются. Это может быть актуально как при достаточно низких температурах, так и при больших скоростях нагрева. Термообработка (или отжиг), то есть выдержка образца при определенной температуре определенное время, за которое происходит релаксация структуры, является необратимым процессом. Поэтому результат термообработки можно измерять, вернувшись к исходной температуре, но учитывая и обратимые температурные процессы. Реально же в аморфных материалах оба процесса идут одновременно, о чем будет сказано ниже и в выводах.

Отметим также, что основная сложность исследования указанных явлений возникает из-за того, что аморфные состояния метастабильны и квазивыврождены. Поэтому в данной работе ограничимся только первыми принципами возможности построения теории.

В отличие от магнитных фаз, в фазах нуклеации нас обычно интересует только необратимый продукт нуклеации. Однако, как станет ясно ниже, необратимость этих процессов может быть изучена с единых позиций.

### **1. Температурная зависимость поля старта в ЛАМСО при низких температурах**

Для температур от начала кристаллизации ( $T_1 \sim 500$  К) до низких температур (близких к азотным) экспериментальная зависимость для поля старта (или коэрцитивной силы)  $H_s$  от температуры (если не учитывать процессов температурной релаксации) может быть аппроксимирована линейной функцией

$$H_s/H_{s0} \sim (T^* - T)/(T^* - T_0), \quad (1.1)$$

где температура  $T^*$  определяется как температура спая стекла и металла в микропроводе (более 1000 К).

В качестве  $T_0$  и  $H_{s0}$  можно взять произвольную точку. Для определенности возьмем максимально низкую температуру  $T_0$ , для которой еще существует линейная зависимость (1.1), и соответст-

вующее этой температуре максимально большое  $H_{s0}$ . При низких температурах ( $T_0 \sim 100$  К) эта зависимость превращается в близкую к экспоненциальной зависимости. Мы будем использовать простейшую теорию, предложенную в [1], поэтому повторим некоторые аргументы указанной работы.

На поверхности микропровода возникают напряжения (см. [1]):

$$P = C(T^* - T), \quad (1.2)$$

где

$$C \sim (1-10) \text{ Дж/град м}^3. \quad (1.3)$$

Остаточные напряжения в центре микропровода, где зарождается новый домен, будем считать на порядок меньшими. Поэтому для разности энергии  $E_{1,2}$ , которую преодолевает доменная стенка, можно записать формулу согласно [1]:

$$E_{1,2} \sim CV(T^* - T), \quad (1.4)$$

где  $V$  – объем зародыша нового домена, его оценим ниже.

Рассмотрим теорию ([1]), где относительная вероятность перехода между двумя (1 и 2) противоположно направленными магнитными состояниями  $w(1, 2)$  определяется следующим образом:

$$w(1,2) \sim \exp\{-E_{1,2}/kT\}, \quad (1.5)$$

где  $k$  – константа Больцмана.

Формула (1.5) – приближение Аррениуса. Она определяет вероятность квантового перехода частицы из нижнего состояния в верхнее состояние под действием температуры. Относительная величина  $H_{sw}/H_{s0}$  будет обратно пропорциональна  $w(1,2)$ .

Экспериментально зависимость коэрцитивной силы от температуры изучалась в работе [2]. Теоретическая кривая рассчитана в работе [3] (с применением теории, которая использует (1.5) [1, 3]) и полностью соответствует экспериментам из [2].

Отметим, что в предложенной теории не рассматривается проблема термической релаксации структуры, которая представляется очень актуальной для аморфных материалов при высоких температурах. Любой аморфный материал является метастабильным состоянием и, следовательно, термически нестабилен. При нагревании он может переходить также в метастабильное состояние. При этом должна изменяться и коэрцитивная сила. В следующих параграфах рассмотрим данные процессы.

## 2. Влияние температуры отжига на поле старта и его флуктуации

В сплавах с достаточно высокой магнитострикцией при отжиге происходит релаксация напряжений, приводящая к снижению поля старта  $H_s$ . В случае ЛАМСО представляет интерес отжиг до температуры, при которой начинается процесс образования микрокристаллов ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), поскольку при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  ЛАМСО теряет аморфность и наблюдаются образование и рост микрокристаллической фазы [4, 5].

По результатам наблюдения двухсот циклов перемагничивания построен график зависимости среднего значения коэрцитивной силы  $H_s$  и ее флуктуации  $\sigma_{H_s}$  от температуры [4, 5]. Данные величины измерялись для образцов из сплава на основе  $(\text{Co Fe Ni})_{73}\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$  с положительной магнитострикцией до и после отжига. Отжиг производился до  $T = 350^\circ\text{C}$  без воздействия каких-либо дополнительных внешних полей и напряжений. Как и для других аморфных сплавов, было обнаружено, что при повышении температуры происходит заметное уменьшение средних значений  $H_s$ . Коэрцитивная сила при нормальных условиях, когда  $T = 0^\circ\text{C}$ , оказалась равной  $H_s = 130$  А/м, а при  $T = 250^\circ\text{C}$   $H_s = 115$  А/м [5].

Кроме того, замечено, что изменение  $H_s$  имеет необратимый характер. Так, при охлаждении отожженных образцов до комнатной температуры поле старта не возвращается к своему первоначальному значению. Отметим также, что  $H_s$ , измеренное непосредственно при температуре отжига, имеет меньшее значение, чем измеренное после охлаждения.

Как видно (рис. 1), дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению  $H_s$ , которое можно связать с появлением кристаллической микроструктуры [4]. При  $T = 350^\circ\text{C}$  ( $H_s = 133$  А/м) происходит превышение первоначального значения поля старта.

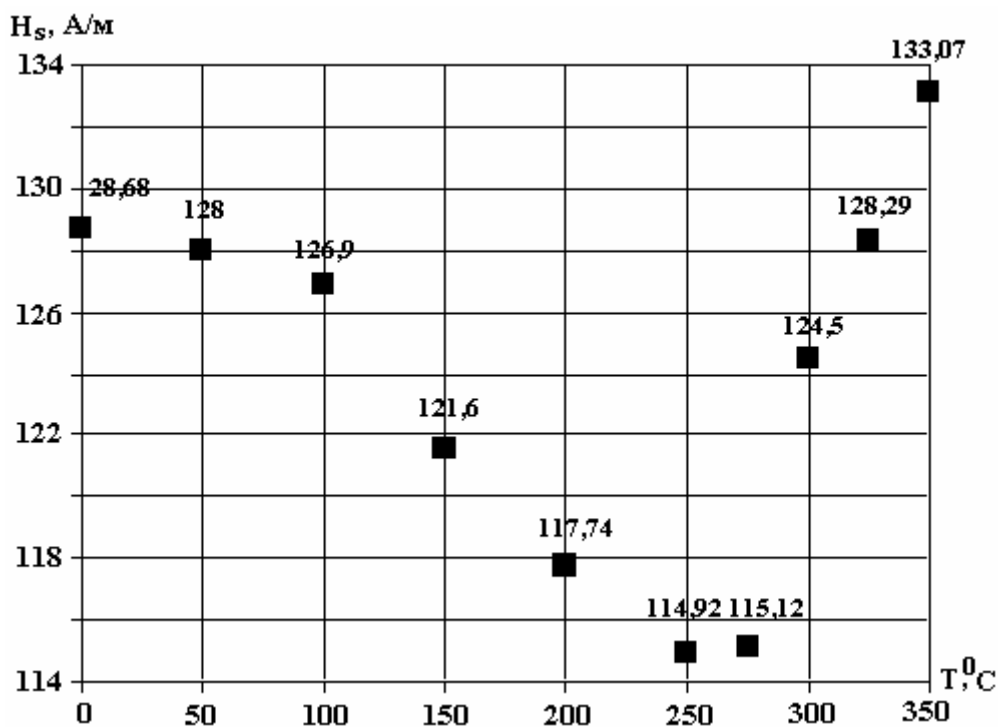


Рис. 1. Зависимость поля старта  $H_s$  от температуры (согласно [5])

Выделяют три фактора, объясняющих влияние отжига на изменение магнитных свойств аморфных материалов: релаксацию остаточных напряжений; стабилизацию доменных стенок; предкристаллизационные эффекты и кристаллизация ([4]).

Для ЛАМСО изменения  $H_s$ , происходящие в диапазоне температур  $0 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ , можно объяснить релаксацией остаточных напряжений.

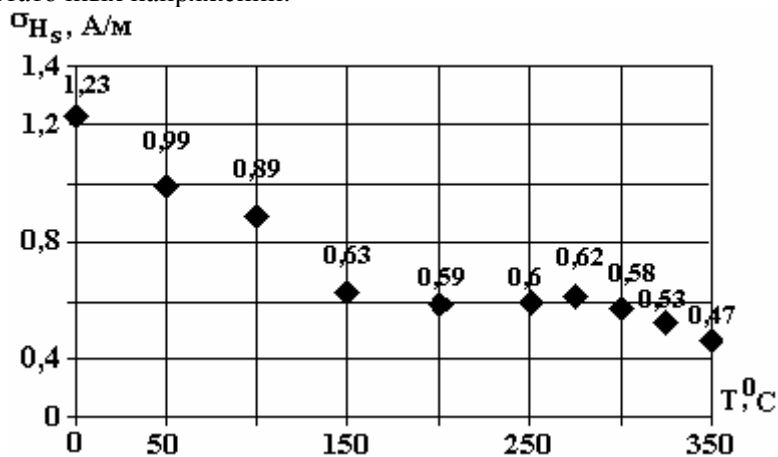


Рис. 2. Зависимость флуктуаций поля старта  $\sigma_{H_s}$  от температуры (согласно [5])

Очевидна тенденция снижения флуктуаций поля старта  $\sigma_{H_s}$  с увеличением температуры отжига, которая сохраняется и после точки образования микрокристаллов ( $T \sim 300^\circ\text{C}$ ). Флуктуации при комнатной температуре (рис. 2)  $\sigma_{H_s} = 1,23$  А/м (0,96%), а при  $T = 250^\circ\text{C}$   $\sigma_{H_s} = 0,6$  А/м (0,52 %) и при  $T = 350^\circ\text{C}$   $\sigma_{H_s} = 0,47$  А/м (0,35%). Можно утверждать, что идет процесс релаксации системы к более устойчивому состоянию, в котором магнитные флуктуации системы менее выражены.

### 3. Теория температурной зависимости образования фазовых зародышей на примере изучения поля старта

Для теоретического описания рассмотренных выше явлений обобщим формулу (1.5) на случай изменения структуры. Тогда, основываясь на теории, предложенной в [1, 2 и 6], с экспоненциальной точностью запишем:

$$H_s/H_{s0} \sim \exp(E_{1,2}/kT) / \{1 + \exp(-G/kT)\}, \quad (3.1)$$

где первый множитель формулы описывает низкотемпературные процессы с энергией активации  $E_{1,2}$  (см. (1.5)), а второй отвечает за высокотемпературные процессы, для которых  $G$  – изменение энергии Гиббса вследствие процессов необратимых фазовых переходов, связанных с кристаллизацией аморфного состояния. В классической теории зародышеобразования (Беккера – Вольмера) обычно используется обратная величина, которая определяет скорость зародышеобразования.

При низких температурах величина  $\exp(-G/kT)$  малая, поэтому достаточно формулы (1.5). При высоких температурах представим формулу (3.1) в виде

$$H_s/H_{s0} \sim \exp(E_{1,2}/kT) \exp(G/kT). \quad (3.2)$$

Теперь главная зависимость определяется множителем  $\exp(G/kT)$ , который и определяет необратимую релаксацию. Отметим, что в предложенной модели можно предположить, что

$$G(T) \sim T \Delta(S_1 + S_2), \quad (3.3)$$

где  $S_1$  – энтропия, которая убывает при релаксации аморфного состояния в более стабильное аморфное состояние, а  $S_2$  – энтропия, которая возрастает при переходе аморфного состояния в стабильное поликристаллическое состояние [7]. Так как при возрастании энтропии система переходит в более стабильное состояние, уменьшается флуктуация поля старта (рис. 2).

Приведем окончательные выводы. Предложенная теория может позволить из экспериментальных данных оценивать термодинамическую функцию состояния системы (вычисляя величины  $\Delta(S_1 + S_2)$ ), что представляется очень важным как альтернативный подход изучения свойств метастабильных состояний. Магнитные фазовые переходы представляют собой более простую модель изучения нуклеации, поэтому идея построения общей теории, которая описывает данные процессы, может оказаться плодотворной для изучения физики указанных явлений.

Авторы выражают благодарность профессору А.И. Дикусару за руководство работой, обсуждение, ценные дискуссии и замечания.

Работа частично поддержана Программой *RFFI – Moldova, grant No 06.11CRF*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов С.А., Баскес М., Гарсиа К.Л., Усенко В.П. Магнитные свойства аморфных микропроводов // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 81–87.
2. Varga R., Garcia K.L., Luna C., et. al. Distribution and Temperature Dependence of Switching Field in Bieatable Magnetic Amorphous Microwires // Non-Crystalline Solids. 2003. V 3. P. 85–91.
3. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. Domain Structure of Fe-based Microwires // Physica. B 372 (2006). P. 324–327.
4. Баранов С.А., Башев В.Ф., Бойко Л.С., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. Структура и свойства быстрозакаленного микропровода на основе Fe (Co, Ni, Mn)-B-Si-C // Сборник научных трудов «Структура и свойства быстроохлажденных сплавов». Днепропетровск, 1988. С. 67–69.
5. Каримова Г.В. Бистабильный литой аморфный микропровод из Fe, Fe Co – сплавов в стеклянной оболочке и его применение в магнитометрии. Автореф. канд. дис. Ижевск, 2006. 20 с.
6. Керстер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол // Сборник статей «Металлические стекла». М.: Мир, 1983. С. 325–371.
7. Бальмаков М.Д., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. Энтропия стеклования и полиморфизм // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 3. С. 12–17.

Поступила 01.11.06

## Summary

We presented the results investigation switching field in cast glass coated amorphous microwires. The theoretical representations about temperature dependence of switching field and its dependence on heat treatment are given.

## ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧНОСТИ ВВОДА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В КАНАЛ ПОДВОДНОГО ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
Октябрьский пр-т, 43-а, 54018, г. Николаев-18, Украина*

### Введение

Многочисленные эксперименты по фоторегистрации развития канала подводного искрового разряда (ПИР) (см., например, [1, 2]) показывают, что фронт генерируемой в жидкости волны давления отделяется от канала на начальной стадии его развития. Поэтому аналитические [3] и эмпирические [4, 5] зависимости параметров излучаемой ПИР волны давления (амплитуды  $P_m$  и длительности положительной фазы  $\tau_+$ ) выражаются, как правило, через энергетические и временные характеристики вводимой в канал электрической мощности. В подавляющем большинстве случаев аналитические решения [3, 6] и результаты численных экспериментов [2, 7] базировались на моноимпульсном задании вводимой в разрядный канал мощности. Вопросу влияния последующих импульсов мощности при колебательных режимах разряда на гидродинамические процессы уделялось значительно меньше внимания [5, 8]. Считалось априори, что это влияние незначительно, а в физическом эксперименте [5] не было выявлено однозначного соответствия между режимом колебательности ПИР (циклическостью ввода электрической энергии) и параметрами излучаемой первичной волны давления. Поэтому в настоящей работе ставилась задача на основе физического и численного экспериментов выяснить влияние последующих за первым импульсов электрической мощности на гидродинамику колебательных режимов ПИР.

### Физический эксперимент

Для исследования энергетических характеристик ПИР использовалась методика экспериментальных исследований, подробное описание которой приведено в работе [9]. Энергетический источник представлял собой генератор импульсных токов с емкостью  $C = 3 \cdot 10^{-6}$  Ф, заряженной до напряжения  $U_0 = 2 \cdot 10^4$  В, и управляемый воздушным разрядником. Индуктивность разрядного контура  $L = 3,4 \cdot 10^{-6}$  Гн, а запасаемая энергия  $W_0 = C \cdot U_0^2 / 2 = 600$  Дж.

Разряд проводился в заполненной дистиллированной водой емкости размером  $0,5 \times 0,5 \times 0,5$  м<sup>3</sup>. Для устранения потерь энергии на стадии формирования плазменного канала и придания ему цилиндрической формы разряд инициировался алюминиевым проводником диаметром 11 мкм. Выделяемые в разрядном канале электрическая мощность  $N(t)$  и энергия  $W(t)$  определялись по регистрируемому методом осциллографирования разрядному току и напряжению. Точность определения контролировалась по балансу энергии в канале разряда путем сопоставления суммы выделившейся в плазменном канале и ошиновке контура электрической энергии с запасенной  $W_0$ . Баланс энергии в эксперименте выполнялся с точностью, не превышающей 8%, что и принималось за верхнюю границу погрешности эксперимента.

Соответствующие двум колебательным режимам ПИР энергетические характеристики приведены на рис. 1. Режимы различаются длиной межэлектродного промежутка  $l$ :  $l = 0,04$  м (режим I, сплошная кривая мощности) и  $l = 0,055$  м (режим II, штриховая линия  $N(t)$ ).

В исследуемых режимах пульсации мощности с энергией  $i$ -й пульсации  $W_i \leq 0,01 \cdot W_0$  не учитывались. В результате в режиме I энергия вводится за шесть циклов мощности, а энергетический критерий [5]  $\eta = W_1 / W_0 \approx 0,4$ , в режиме II число циклов энерговода равно 4, а  $\eta \approx 0,7$ . Характерной особенностью режима I по сравнению с режимом II является меньшая крутизна нарастания мощности первого импульса ( $1,6 \cdot 10^{13}$  Вт/с против  $2,3 \cdot 10^{13}$  Вт/с) и более высокая (в 1,4–2 раза) – в последующих пульсациях. Причем удельные (на единицу длины разрядного промежутка) значения крутизны нарастания мощности первых импульсов практически совпадают, а последующих – более высокие (примерно в 2–3 раза) у первого режима.



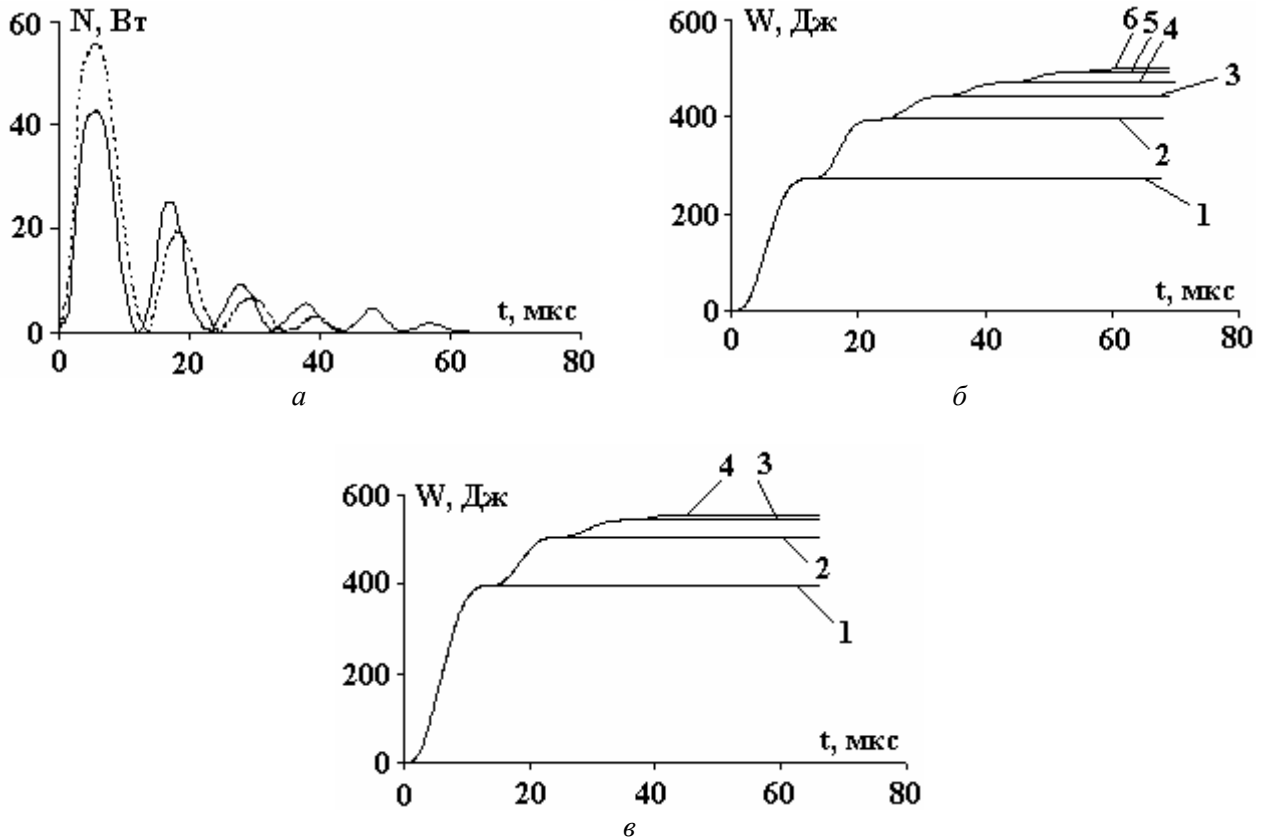


Рис. 1. Электрическая мощность (а) и выделяемая в разрядном канале энергия (б – базовый режим I, в – базовый режим II) в зависимости от времени и числа учитываемых пульсаций мощности

### Математическая постановка задачи и результаты численного эксперимента

Плазменный разрядный канал моделировался акустическим цилиндрическим излучателем конечной длины, в который в процессе расширения в течение времени  $t$  вводится электрическая мощность  $N(t)$ . В области, ограниченной контактными разрывами плазма–вода и ударной волной, решалась система двумерных нелинейных уравнений газовой динамики в постановке [10]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial (r \cdot \rho)}{\partial t} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial z} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial t} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial z} + \frac{\partial [r \cdot (\rho \cdot v_r^2 + P)]}{\partial r} = P, \\ \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial t} + \frac{\partial [r \cdot (\rho \cdot v_z^2 + P)]}{\partial z} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial (r \cdot e)}{\partial t} + \frac{\partial [r \cdot (e + P) \cdot v_z]}{\partial z} + \frac{\partial [r \cdot (e + P) \cdot v_r]}{\partial r} = 0, \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $t$  – время;  $r, z$  – цилиндрические координаты;  $v_r, v_z$  – радиальная и осевая компоненты вектора скорости жидкости;  $P$  – давление;  $\rho$  – плотность;  $e = \rho \left[ \varepsilon + (v_r^2 + v_z^2)/2 \right]$ ;  $\varepsilon$  – внутренняя энергия единицы массы жидкости:  $\varepsilon = [p - c_0^2 (\rho - \rho_0)] / [\rho (\kappa - 1)]$ ;  $\rho_0, c_0$  – плотность и скорость звука в покоящейся жидкости;  $\kappa = 7,15$ .

На внутренней границе расчетной области – контактном разрыве плазма–вода – ставится условие баланса энергии [2]:

$$\frac{1}{(\gamma-1)} \cdot \frac{d(P_a V_a)}{dt} + P_a \cdot \frac{dV_a}{dt} = N(t), \quad (2)$$

а на внешней границе – ударной волне – условия динамической совместности [10]:

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

$$[\rho v_n] D - [\rho v_n^2 + P] = 0, \quad (3)$$

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

где  $P_a, V_a$  – давление в канале разряда и его объем;  $\gamma = 1,26$ ;  $v_n$  – нормальная составляющая вектора скорости жидкости;  $D$  – скорость ударной волны;  $[f] = f_1 - f_2$ ;  $f_1, f_2$  – значения функции слева и справа от ударной волны.

Начальные значения гидродинамических параметров окружающей канал жидкости равны их значениям в невозмущенной среде, а начальные значения радиуса, скорости расширения и давления в канале разряда вычислялись по методике [11].

Задача (1)–(3) решалась конечно-разностным методом Годунова по разработанному ранее ([10]) алгоритму. Анализ, в частности, подвергались гидродинамические характеристики разрядного канала (радиус  $a(t)$  и скорость расширения  $\dot{a}(t)$  срединного сечения, давление  $P_a(t)$  и удельный

импульс силы давления  $I_a(t) = \int_0^t P_a(\tau) d\tau$  и жидкости (давление  $P(t)$  и удельный импульс силы

давления  $I(t) = \int_0^t P(\tau) d\tau$ ) в точке, находящейся в экваториальной плоскости канала разряда на рас-

стоянии  $r = 0,08$  м от оси симметрии канала.

Выбор вариантов энергоснабжения для условия (2) производился таким образом, чтобы можно было проанализировать влияние на исследуемые характеристики каждого последующего импульса вводимой электрической энергии. Поэтому для приведенных на рис. 1,а экспериментальных режимов энергоснабжения, принимаемых за базовые, формировались дополнительные варианты, номера которых соответствуют количеству учитываемых циклов ввода электрической энергии в разрядный канал. Данные рис. 1,б,в дают информацию о величине введенной в канал электрической энергии в каждом варианте. Для удобства сравнения результатов расчета удельного импульса силы давления верхний предел интеграла от давления ограничивался временем ввода энергии базовых режимов. Это допустимо, поскольку в дальнейшем давление затухает слабо и, следовательно, величина интеграла давления растет медленно. Удельный импульс силы давления стремится к значению, достигаемому в момент времени, примерно равный 1/10 периода пульсации электровзрывной каверны [12].

Расчетные гидродинамические характеристики электрического разряда для шести и четырех вариантов, сформированных на основе базовых режимов I и II соответственно, представлены на рис. 2–6. На всех рисунках номера кривых равны количеству учитываемых импульсов мощности.

Из анализа зависимостей кривых  $a(t)$  (см. рис. 2) следует, что радиус канала разряда заметно «реагирует» на дополнительный подвод энергии в том случае, когда величина вводимой энергии составляет не менее 10% от уже введенной в канал энергии (см. варианты 1–3 на рис. 2,а и 1–2 на рис. 2,б). Причем ощутимое увеличение радиуса имеет место при вводе примерно половины энергии очередной пульсации. Так, кривые радиусов четвертого (см. рис. 2,а) и третьего (см. рис. 2,б) вариантов, энергия которых увеличилась на 6 и 7,5% соответственно, практически совпадают с кривыми предшествующих вариантов. Использование моноимпульсного приближения шестиимпульсного режима энергоснабжения приводит к уменьшению радиуса канала разряда на 15% в момент окончания выделения энергии базового режима, и разница увеличивается с ростом времени. С уменьшением ко-

личества циклов ввода энергии (степени колебательности разряда) величина отклонения уменьшается. Следует отметить, что основную поправку к расчетному радиусу моноимпульсного приближения вносит учет второй добавки энергии, а учет всех последующих пульсаций мощности приводит к увеличению радиуса не более чем на 5%.

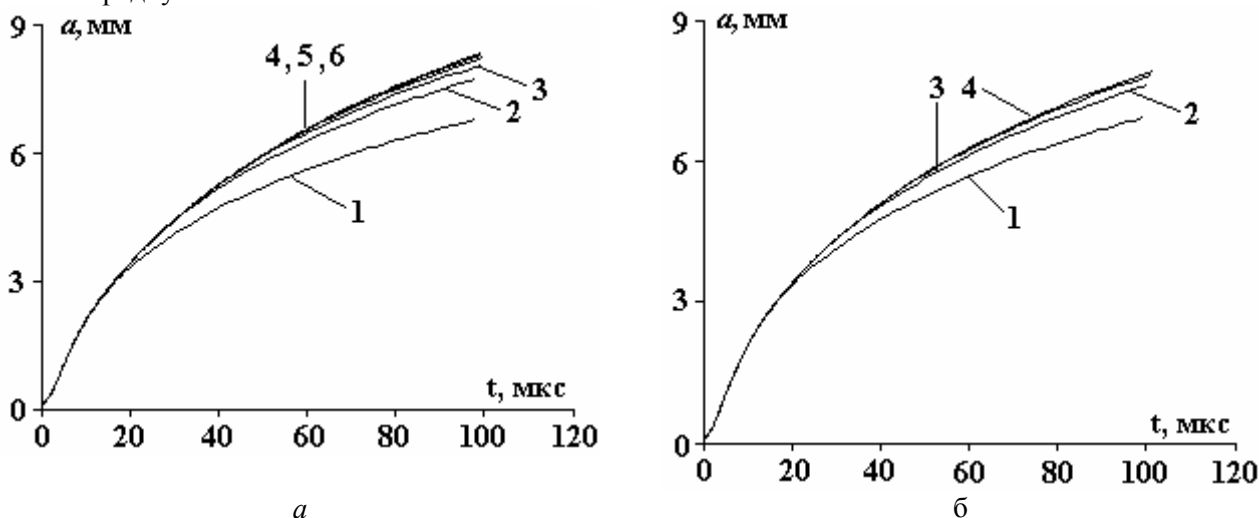


Рис. 2. Радиусы срединного сечения разрядного канала в зависимости от времени и количества учитываемых пульсаций мощности: а – варианты базового режима I, б – варианты базового режима II

Скорость расширения канала разряда (см. рис. 3) более чувствительна, чем радиус, к дополнительным, даже весьма малым, подпиткам энергии (см. варианты 4, 5 рис. 3,а и 3, 4 рис. 3,б). Она активно реагирует на очередной цикл ввода энергии уже на стадии возрастания мощности. Из анализа приведенных результатов следует, что моноимпульсное приближение понижает уровень скоростей расширения канала на их спадающих участках, в зависимости от степени колебательности разряда и времени фиксации скорости, на 15–50%. Для сильно колебательных режимов разряда (см. рис. 3,а) учет последующей за второй пульсацией мощности дает примерно такую же величину роста скорости, что и вторая пульсация. Для таких режимов разряда сравнимы и величины вводимых энергий при второй и всех последующих пульсациях мощности (см. рис. 1,б).

Давление в канале разряда (см. рис. 4) и в жидкости (см. рис. 5) качественно ведет себя сходным образом со скоростью расширения канала. Однако их чувствительность к последующим вкладам энергии гораздо выше, чем у скорости. Так, только учет второй пульсации мощности повышает уровень давления в канале на релаксационном участке более чем на 40% для базового режима II (см. рис. 4,б) и примерно на 70% для режима I (см. рис. 4,а); к концу выделения энергии, то есть при учете всех пульсаций мощности, соответствующий уровень повышения составляет 65 и 210% для давления в канале и 60–80% – для давления в жидкости. Наиболее весомый вклад в эти величины вносит учет довыделения энергии второй и третьей пульсациями.

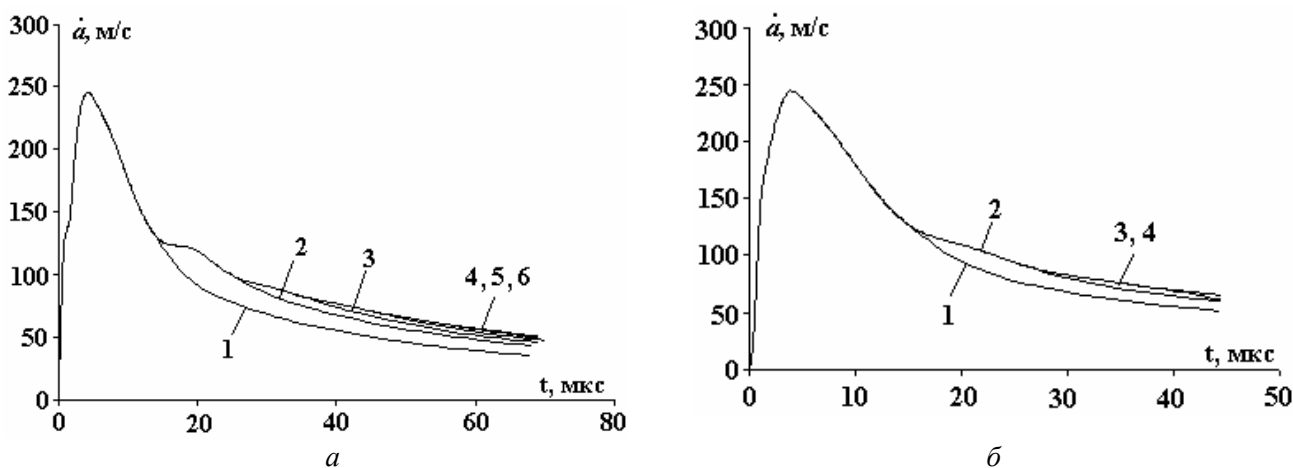


Рис. 3. Скорость расширения разрядного канала в срединном сечении в зависимости от времени и количества учитываемых пульсаций мощности: а – варианты базового режима I, б – варианты базового режима II

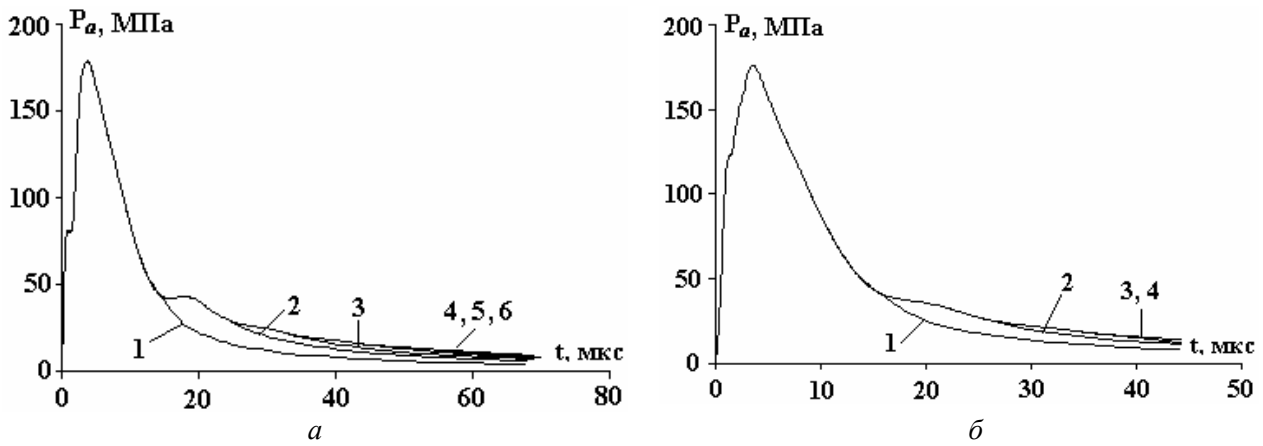


Рис. 4. Давление в разрядном канале в зависимости от времени и количества учитываемых пульсаций мощности: а – варианты базового режима I, б – варианты базового режима II

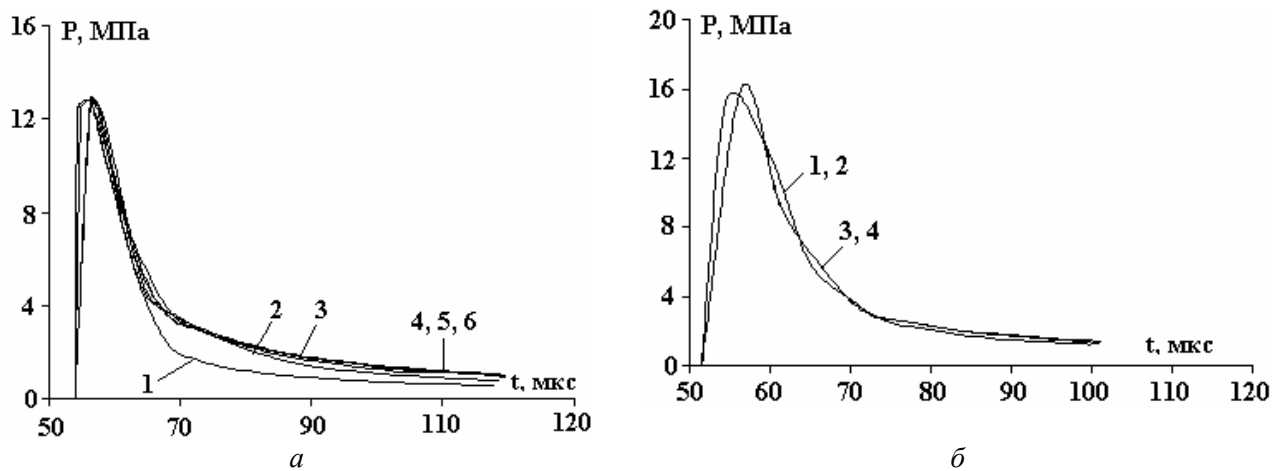
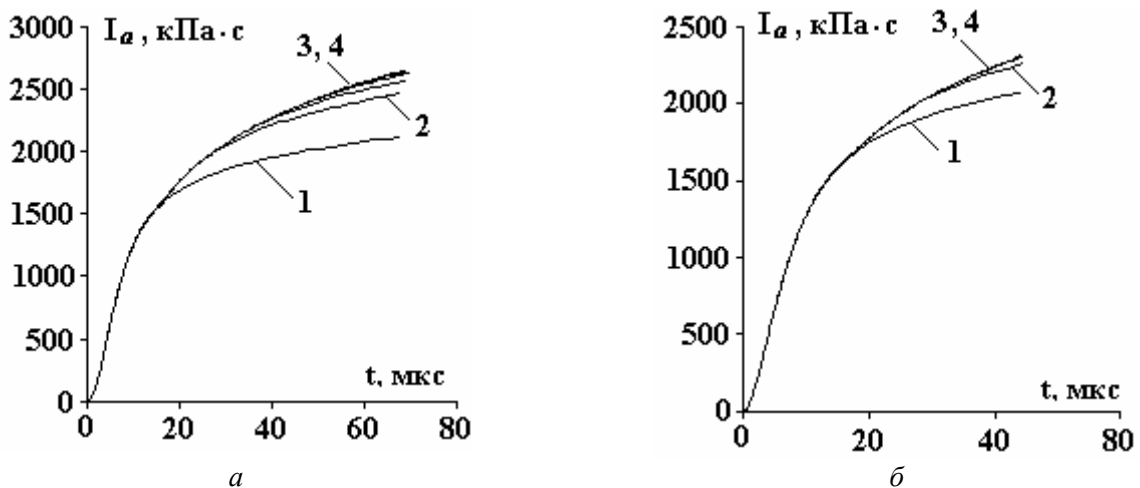


Рис. 5. Эпюры давления в жидкости в зависимости от количества учитываемых пульсаций мощности: а – варианты базового режима I, б – варианты базового режима II

Кривые удельных импульсов силы давления (см. рис. 6, а-г) качественно повторяют ход кривых радиусов канала (см. рис. 2, а, б), но имеют большие расхождения между различными вариантами. Причем максимальные расхождения величины удельных импульсов между вариантами 1 и 4 (см. рис. 6, б, г), 1 и 6 (см. рис. 6, а, б), представляющих расчетные данные для моноимпульсных и базовых режимов разряда соответственно, составляют 15–25% для разрядного канала и 15–30% для жидкости.



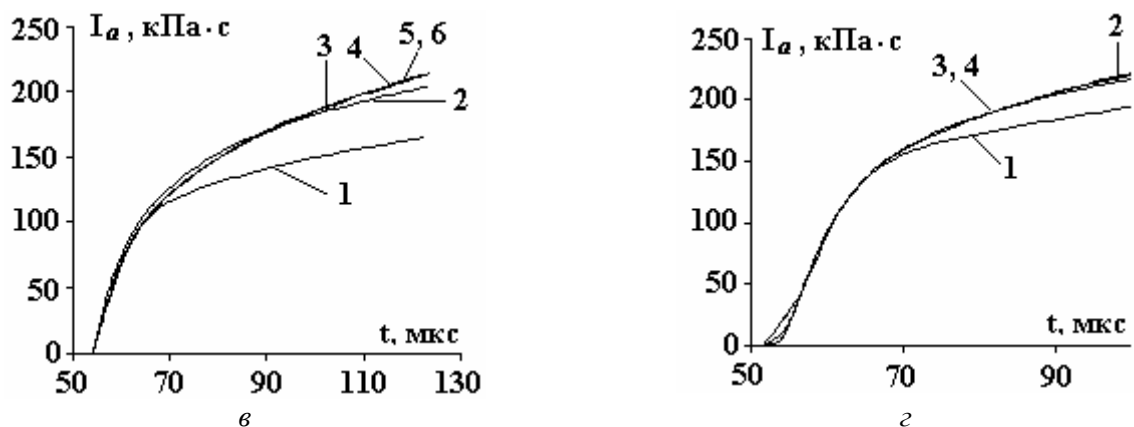


Рис. 6. Удельные импульсы силы давления канала (а – базовый режим I, б – базовый режим II) и волны в жидкости (в – базовый режим I, г – базовый режим II) в зависимости от времени и количества учитываемых пульсаций

### Заключение

Анализ полученных результатов показывает, что использование в численном эксперименте моноимпульсного закона ввода энергии для колебательных режимов ПИР снижает величину радиуса канала разряда к моменту окончания выделения электрической энергии более чем на 10%, скорости расширения канала на 15–50%, давления в канале на стадии его релаксации на 65–210%, давления за фронтом ударной волны на 60–80% и удельных импульсов силы давления на 10–30%. Следовательно, при численном определении характеристик электрогидроимпульсных технологических устройств, использующих энергию колебательных режимов разряда, для которых преобладающими действующими факторами являются давление или удельный импульс силы давления (см., например, [5, 9, 13]), в расчетной модели должны учитываться все пульсации мощности. Для слабоколебательных режимов разряда ( $\eta \geq 0,7$ ) желателен учет хотя бы первых двух пульсаций мощности, а для сильноколебательных ( $\eta \leq 0,6$ ) – первых трех пульсаций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Комельков В.С., Скворцов Ю.В. Расширение канала разряда мощной искры в жидкости // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 6. С. 1273–1276.
2. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 151 с.
3. Арсентьев В.В. К теории импульсных разрядов в жидкой среде // ЖПМТФ. 1965. № 5. С. 51–57.
4. Окунь И.З. Применение методов размерности и подобия к исследованию импульсного разряда в воде // ЖТФ. 1967. Т. 37. № 9. С. 1729–1738.
5. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наук. думка, 1979. 207 с.
6. Крутиков В.С. Функции управления волновыми процессами в областях с подвижными границами (расширение цилиндра конечной длины) // Письма в журнал техн. физики. 2005. Т. 31. Вып. 12. С. 88–94.
7. Шамко В.В., Вовченко А.И., Каменская Л.А., Барбашова Г.А. Управление гидродинамическими процессами при моноимпульсном электровзрывном преобразовании энергии // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 61–67.
8. Барбашова Г.А., Вовченко А.И., Каменская Л.А., Шамко В.В. Управление гидродинамическими процессами при электровзрывном программируемом многоимпульсном вводе энергии // Акустичний вісник. 2004. Т. 7. № 4. С. 3–9.
9. Шамко В.В., Кучеренко В.В. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. Николаев, 1991. 51с. (Препринт АН Украины, Институт импульсных процессов и технологий; № 20).
10. Барбашова Г.А., Иванов А.В. Расчет двумерного нестационарного течения жидкости при подводном взрыве проволоочки конечной длины // Гидромеханика. 1986. Вып. 53. С. 16–19.
11. Вовченко А.И. Начальные условия для задачи о численном исследовании динамики подводного искрового разряда // Праці ІЕД НАНУ. Електродинаміка: зб. наук.пр.: К: ІЕД НАН України. 2001. С. 117–120.

12. Коул Р. Подводные взрывы. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 494 с.

13. Юрченко Е.С., Половинко В.Д., Барбашова Г.А. Влияние параметров импульса давления на снижение остаточных напряжений // Материалы VI Междунар. науч. школы–семинара (22–26 августа, 2005). Николаев: КП “Миколаївська обласна друкарня”. 2005. С. 30–31.

Поступила 11.10.06

### Summary

Evaluation of the cyclic recurrence electric power input influence on such hydrodynamic characteristics of the plasma channel as its radius, expansion velocity and specific pressure force pulse has been carried out for oscillating modes of the underwater spark discharge. Recommendations have been formulated on the methodology of numerical determination of hydrodynamic characteristics for electric hydro pulsed technological facilities, utilizing power of electric discharge in oscillating modes.

А.Р. Ризун, Ю.В. Голень, Т.Д. Денисюк

## ИНИЦИИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ СОСТАВАМИ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ПРОЧНЫХ ДОННЫХ ГРУНТОВ

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

Разработка новых эффективных, экологически безопасных методов и технологий для разрушения плотных и прочных донных грунтов и скальных пород береговой зоны при гидротехническом строительстве и реконструкции морских и речных портов, терминалов, жилищных и береговых сооружений является чрезвычайно актуальной проблемой.

Существующие традиционные механические методы не удовлетворяют всем требованиям и потребностям эксплуатации и применения. Они характеризуются довольно сложными операциями постановок плавсредств над участками, где необходимо выполнять работы, ограничением рабочих глубин и невысокой производительностью при разработке грунтов повышенной прочности. Для грунтов высокой прочности (более 20 МПа) механические способы вообще неприемлемы.

Подводный взрыв при выполнении дноуглубительных работ – способ более экономичный, однако он имеет ограничения, например вблизи гидротехнических и береговых сооружений, в местах прокладки кабелей, трубопроводов, при невозможности в радиусе безопасности прекращать проход судов. Во время взрывов могут пострадать не только береговые портовые и припортовые сооружения, причалы, проходящие суда, технический флот строителей, но возможно массовое уничтожение рыбы.

Как показали исследования [1], электроразрядный способ разрушения прочных грунтов и скальных пород позволит существенно уменьшить затраты на строительство и реконструкцию морских и речных портов, разного рода гидротехнических и жилищных сооружений береговой зоны.

Однако его масштабное применение и эксплуатация могут быть обеспечены при условии повышения производительности процесса до 3–5 м<sup>3</sup>/ч для грунтов прочностью более 30 МПа и при наличии мобильного малогабаритного электроразрядного комплекса, адаптированного к работе в морских условиях. Достижение таких показателей производительности возможно при условии повышения в 3–5 раз запасаемой энергии электроразряда. Исследованиями по расширению возможностей электроразряда установлено, что за счет использования экзотермических составов (ЭС) его энергию можно увеличить в несколько раз, а также уменьшить массогабаритные характеристики электротехнических систем.

Цель работы – повысить эффективность электроразрядного разрушения прочных грунтов при применении экзотермических составов.

Идея исследований заключается в использовании комплексного воздействия электроразряда и экзотермических составов на процесс разрушения прочных донных грунтов.

12. Коул Р. Подводные взрывы. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 494 с.

13. Юрченко Е.С., Половинко В.Д., Барбашова Г.А. Влияние параметров импульса давления на снижение остаточных напряжений // Материалы VI Междунар. науч. школы–семинара (22–26 августа, 2005). Николаев: КП “Миколаївська обласна друкарня”. 2005. С. 30–31.

Поступила 11.10.06

### Summary

Evaluation of the cyclic recurrence electric power input influence on such hydrodynamic characteristics of the plasma channel as its radius, expansion velocity and specific pressure force pulse has been carried out for oscillating modes of the underwater spark discharge. Recommendations have been formulated on the methodology of numerical determination of hydrodynamic characteristics for electric hydro pulsed technological facilities, utilizing power of electric discharge in oscillating modes.

А.Р. Ризун, Ю.В. Голень, Т.Д. Денисюк

## ИНИЦИИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ СОСТАВАМИ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ПРОЧНЫХ ДОННЫХ ГРУНТОВ

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

Разработка новых эффективных, экологически безопасных методов и технологий для разрушения плотных и прочных донных грунтов и скальных пород береговой зоны при гидротехническом строительстве и реконструкции морских и речных портов, терминалов, жилищных и береговых сооружений является чрезвычайно актуальной проблемой.

Существующие традиционные механические методы не удовлетворяют всем требованиям и потребностям эксплуатации и применения. Они характеризуются довольно сложными операциями постановок плавсредств над участками, где необходимо выполнять работы, ограничением рабочих глубин и невысокой производительностью при разработке грунтов повышенной прочности. Для грунтов высокой прочности (более 20 МПа) механические способы вообще неприемлемы.

Подводный взрыв при выполнении дноуглубительных работ – способ более экономичный, однако он имеет ограничения, например вблизи гидротехнических и береговых сооружений, в местах прокладки кабелей, трубопроводов, при невозможности в радиусе безопасности прекращать проход судов. Во время взрывов могут пострадать не только береговые портовые и припортовые сооружения, причалы, проходящие суда, технический флот строителей, но возможно массовое уничтожение рыбы.

Как показали исследования [1], электроразрядный способ разрушения прочных грунтов и скальных пород позволит существенно уменьшить затраты на строительство и реконструкцию морских и речных портов, разного рода гидротехнических и жилищных сооружений береговой зоны.

Однако его масштабное применение и эксплуатация могут быть обеспечены при условии повышения производительности процесса до 3–5 м<sup>3</sup>/ч для грунтов прочностью более 30 МПа и при наличии мобильного малогабаритного электроразрядного комплекса, адаптированного к работе в морских условиях. Достижение таких показателей производительности возможно при условии повышения в 3–5 раз запасаемой энергии электроразряда. Исследованиями по расширению возможностей электроразряда установлено, что за счет использования экзотермических составов (ЭС) его энергию можно увеличить в несколько раз, а также уменьшить массогабаритные характеристики электротехнических систем.

Цель работы – повысить эффективность электроразрядного разрушения прочных грунтов при применении экзотермических составов.

Идея исследований заключается в использовании комплексного воздействия электроразряда и экзотермических составов на процесс разрушения прочных донных грунтов.

Электроразряд (ЭР) обладает рядом преимуществ по сравнению со взрывами взрывчатых веществ (ВВ), а именно: отсутствие выбросов, значительно меньшие скорости ударных волн, возможность использования ЭР в непосредственной близости к промышленным строениям, жилым комплексам и другим объектам.

Однако по объему разрушений и производительности ЭР уступает взрывам ВВ. Для повышения интенсивности и силового воздействия электроразряда на процессы разрушения были разработаны системы подачи алюминийсодержащих экзотермических составов (ЭС) в межэлектродный промежуток электроразрядных установок [2]. В качестве ЭС используются вещества, способные к экзотермическому превращению. Такой средой может быть жидкая смесь окислителя и горючего. Экзотермическая смесь должна легко воспламениться под действием искрового разряда и выделять при сгорании возможно большее количество энергии. Такая активная среда не должна детонировать при воздействии силовых ударных волн и обладать способностью к горению при атмосферном давлении. Как показали исследования [3], наиболее подходящей рабочей средой для электроразряда является смесь с 40% содержанием горючего и 60% окислителя. При разработке такой разрядной среды в первую очередь обращалось внимание на безопасность работ и степень активности смеси. Первые промышленные испытания определили трехкратное увеличение энергии электроразряда в комплексе с ЭС по сравнению с разрядами, инициируемыми проводником в оптимальном режиме. Как показали дальнейшие исследования, при разрушении железобетонных изделий большими энергиями разряда (в пределах 100 кДж) на электроразрядных установках «Базальт» использование ЭС позволило в значительной степени уменьшить габариты установки и повысить эффективность ее работы. Экспериментально установлено, что энергоемкость разработанных ЭС составляет от 5 до 8 кДж/г в зависимости от процентного содержания алюминия.

Реологические, физиологические и химические свойства ЭС могут быть изменены в зависимости от тех или иных требований технологических процессов, а также с учетом параметров электрогидравлических установок (ЭГУ). Их свойства характеризуются как пожаро- и взрывобезопасные, так и легко зажигаемые под действием электроразряда. Эти качества ЭС позволяют использовать их для инициирования разрядов на установках, работающих в условиях действующих производств, повысить мобильность установок за счет снижения массогабаритных размеров, значительно увеличить эффективность работы ЭГУ.

Поскольку при разрушении донных прочных грунтов в акваториях морских и речных портов электроразряды происходят в шпурах (закрытых и постоянных объемах,  $V=\text{const}$ ), то можно предположить получение суммарной энергии от электроразряда и сгорания ЭС. Используемые ЭС значительно усиливают эффект разрушения за счет повышения амплитуды давления в парогазовой полости, повышения частоты ее пульсации. Как и при электровзрыве, энергию продуктов реакции можно проверить по формуле

$$E = \frac{PV}{\gamma - 1}, \quad (1)$$

где  $E$  – энергия продуктов реакции;  $P$  – давление;  $V$  – объем;  $\gamma$  – показатель адиабаты = 1,26.

Однако в реальных условиях, по мере выделения электрической, а затем химической энергии, расчет всех показателей усложняется. Требуется прежде всего выбор уравнения состояния для расчета термодинамических параметров высоковольтного электрохимического взрыва (ВЭХВ). При расширении газовой полости при ВЭХВ будут меняться параметры и зависимость (1) примет более сложную форму.

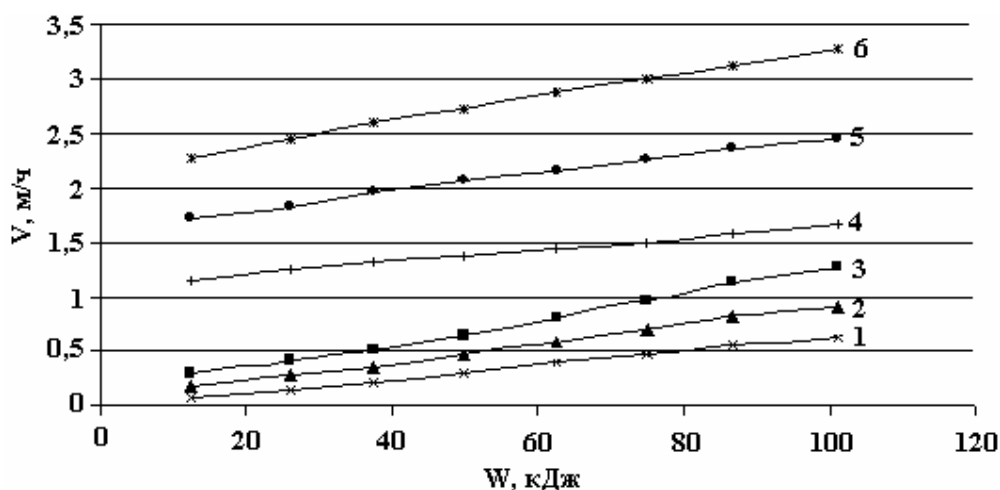
Определение энергетических параметров ВЭХВ можно произвести по конечному результату объемов разрушений и давлений при комплексном разрушении ВЭХВ прочного грунта с  $\sigma_{\text{сж}}=30, 40$  и  $60$  МПа и при электроразрядном разрушении в чистом виде для тех же объектов. Результаты объемов зон разрушений могут быть использованы для решения обратных задач по установлению параметров ВЭХВ, исключив более сложные и громоздкие расчеты с учетом давлений, внутренней энергии, энтропии, режима выделения химической энергии в канале разряда и др.

В таблице представлены результаты экспериментально полученной зависимости объемов зон разрушения донных прочных грунтов от суммарной энергии ВЭХВ при использовании 30 граммов ЭС и зон разрушения донных грунтов с той же прочностью при чистом электроразряде. Параметры разрядного контура не изменялись.



№ п/п	W, кДж	V, м <sup>3</sup> /ч (без ЭС)			V, м <sup>3</sup> /ч (30 г ЭС)		
		30 МПа	40 МПа	60 МПа	30 МПа	40 МПа	60 МПа
1	12,5	0,14	0,12	0,07	2,28	1,72	1,16
2	25,0	0,25	0,19	0,12	2,44	1,80	1,20
3	37,5	0,39	0,30	0,25	2,60	1,96	1,32
4	50,0	0,50	0,47	0,30	2,72	2,0	1,38
5	62,5	0,64	0,59	0,40	2,88	2,12	1,44
6	75,0	0,90	0,70	0,47	3,0	2,20	1,48
7	87,5	1,0	0,82	0,55	3,08	2,36	1,52
8	100,0	1,27	0,92	0,62	3,28	2,44	1,60

На рисунке показана диаграмма изменений объемов зон разрушений в зависимости от энергий электроразряда и ЭХВ.



Объем разрушения донных прочных грунтов с прочностью  $\sigma_{сж}$ , МПа: 1 – 30, 2 – 40, 3 – 60 (без ЭС); 4 – 30, 5 – 40, 6 – 60 (с ЭС)

Установленная зависимость объемов зон разрушений от энергий ВЭХВ позволит произвести оценку производительности оборудования и целесообразности его использования на объектах с прочностью грунтов от 30 до 60 МПа.

Результаты экспериментальных исследований прошли проверку при проведении дноуглубительных работ в акватории Севастопольского морского порта. На их основе разрабатываются технология и специальное оборудование. Внедрение технологии позволит решить проблему проведения дноуглубительных работ или разрушения прибрежных массивов вблизи строений и коммуникационных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анников В.Э., Вовченко А.И., Иванов В.В., Тарутин В.П. Активная рабочая среда для электрогидроимпульсных установок // Физико-технические аспекты электровзрывного преобразования энергии. Киев: Наукова думка, 1990. С. 20–30.
2. Вовченко А.И., Посохов А.А., Поздеев В.А. Электрохимические характеристики высоковольтного электрохимического взрыва // Физико-технические аспекты электровзрывного преобразования энергии. Киев: Наукова думка, 1990. С. 30–42.
3. Вовченко А.И., Посохов А.А. Управляемые электровзрывные процессы. Киев: Наукова думка, 1992. 167 с.
4. Наугольных К. А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.

Поступила 11.10.06

#### Summary

The results of efficiency rise of sputter-ion breakdown of firm solid are represented with the help of active discharge medium on the base of exothermal composition. The dependency of capacity of breakdown areas from energy of high-voltage electrochemical explosion is determined.

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ПАРАМЕТРЫ НАГРУЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА

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

### **Введение**

Любая технология обработки материалов должна обеспечивать стабильность закономерно повторяющихся процессов. Только в этом случае можно ожидать высокий процент выхода качественной продукции. При использовании в технологии методов, основанных на обработке физическими полями, решение этого вопроса существенно зависит от стабильности параметров нагружения, то есть внешние структуроформирующие параметры (ВСФП) должны закономерно стабильно повторяться с минимальным разбросом. С другой стороны, управление процессами, приводящими к внутренним структурно-кинетическим изменениям (ВСКИ) в объекте обработки, возможно за счет варьирования ВСФП, поэтому здесь необходимо определить процессы, наиболее чувствительные к изменению того или иного параметра. Физико-технические методы, применяемые в технологических операциях процессов обработки материалов, являются, как правило, многопараметрическими, многофункциональными и многоцелевыми. Поэтому задачи стабилизации параметров нагружения с точки зрения их закономерной повторяемости с минимальными разбросами значений должны решаться системным подходом, когда анализируется совокупность всех основных параметров входа и выхода системы, а также определяются наиболее чувствительные связи между ВСФП и ВСКИ. Актуальность такого подхода очевидна, так как выявление условий стабилизации закономерно повторяющихся процессов обработки позволит не только стабильно ими управлять, но и показать пути повышения эффективности обработки.

Академическую постановку указанной задачи можно представить в рамках теории систем. Прикладной ее аспект рассмотрим для технологического метода электрогидроимпульсной обработки (ЭГИО) расплава перед его разливкой. Технологическая схема такого рода приведена на рис. 1. Источником поля давлений в объекте обработки (жидком металле) является электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК), который через передающий упругий элемент (мембрану с волноводом) воздействует на расплав посредством акустических волн.

Параметрами нагружения при ЭГИО являются выходные характеристики ЭРГУК – инструмента воздействия на обрабатываемый объект. То есть в качестве ВСФП выступают амплитуда и скорость перемещения торца волновода, давление на его торце, длительность и частота посылки импульсов, время обработки. Функциональные возможности обработки определяются формированием в расплаве физических процессов – ВСКИ (генерирование нестационарного поля давлений, акустическая кавитация, развитие локальных акустических потоков и течений и т.п.), способствующих дегазации, рафинированию от вредных примесей, гомогенизации расплава, активации потенциальных центров зародышеобразования за счет варьирования параметров нагружения.

Цель данной работы – провести системный анализ физико-технических факторов стабилизации ВСФП при ЭГИО расплава и определить их степень влияния на формирование ВСКИ в объекте обработки.

Заметим, что формирование ВСКИ в расплаве является многофункциональным, так как сценарии этих процессов определяются влиянием множества факторов [1]. Вместе с тем современный научный и практический опыт позволяет выделить и описать их достаточно точно.

### **Системный анализ**

Добиться минимального разброса ВСФП можно оптимальным подбором параметров разрядного контура; геометрических размеров и формы разрядной камеры, мембраны и волновода; свойств

рабочей жидкости, заполняющей разрядную камеру; объемного содержания воздуха в верхней части разрядной камеры. Назовем их входными параметрами источника возмущений. Покажем их влияние на диапазон изменения ВСФП. Будем полагать, что чем он меньше при максимальных изменениях входных параметров, тем стабильнее процесс. С учетом введенной терминологии представим систему факторов способа ЭГИО расплава, влияющих на разброс ВСФП, а значит, и на показатели качества литого металла в виде схемы, изображенной на рис. 2.

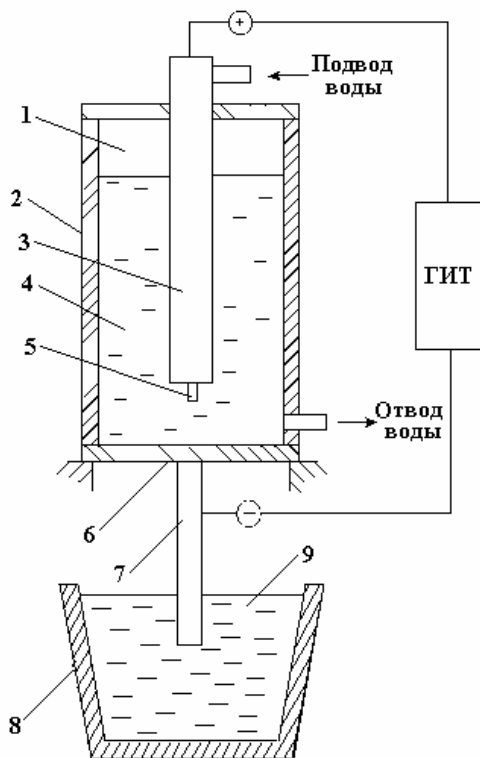


Рис.1. Схема ЭГИО расплава ЭРГУК:

1 – воздушная полость; 2 – разрядная камера; 3 – электрод; 4 – рабочая жидкость;  
5 – токовод; 6 – мембрана; 7 – волновод; 8 – ковш; 9 – расплав



Рис. 2. Система факторов, обеспечивающих стабильность ЭГИО

Подбор входных характеристик ЭРГУК для обеспечения минимального разброса выходных параметров нагружения базируется на анализе теоретических и экспериментальных работ по практи-

ческому применению ЭГИО расплава в ковше. Выполним детальный анализ каждого из приведенных входных параметров инструмента воздействия и определим их вклад в разброс ВСФП.

#### **Влияние характеристик разрядного контура на стабилизацию параметров нагружения.**

На стабилизацию параметров нагружения оказывают влияние следующие характеристики разрядного контура (как показано в [2], именно эти параметры определяют электрические и электродинамические характеристики разрядного контура, а также гидродинамические и акустические характеристики жидкости в разрядной камере): напряжение на обкладках конденсаторов  $U_0$ , емкость конденсаторной батареи  $C$ , индуктивность контура  $L$ , длина межэлектродного (разрядного) промежутка  $l_p$ . Оптимальной с точки зрения максимального значения КПД преобразования электрической энергии является длина промежутка, соответствующая равенству его активного ( $R_a$ ) и волнового сопротивлений контура ( $\sqrt{L/C}$ ).

В работах многих авторов, исследовавших различные технологические приложения электро-взрывных процессов в жидкости, используется интегральный параметр нагружения – запасаемая энергия  $W_0 = CU_0^2/2$ . При этом показано ее влияние в разных диапазонах изменения на характеристики обрабатываемых материалов и сред. Заметим, что зачастую здесь не учитывались время выделения энергии ( $\tau \sim \pi\sqrt{L/C}$ ), а также соотношение  $R_a$  и  $\sqrt{L/C}$ . Такой подход не позволял выявить системность в анализе влияния параметров нагружения на характеристики объекта обработки. Покажем это, проанализировав ранние результаты исследований характеристик нагружения расплава при ЭГИО.

Естественно предположить, что увеличение  $W_0$  приводит к росту амплитуды колебаний рабочего элемента ЭРГУК. Эксперимент показал [3], что с повышением  $W_0$  от 0,625 до 2,5 кДж за счет увеличения  $C$  от 0,5 до 2 мкФ при  $U_0 = 50$  кВ происходит увеличение максимального прогиба мембраны ЭРГУК толщиной  $\delta_m = 6,3$  мм от 2,6 до 7 мм при оптимальном  $l_p$ . То есть увеличение  $W_0$  в 4 раза приводит к увеличению прогиба в 2,7 раза. Однако для ЭГИО рабочим элементом является не мембрана, а торец волновода, поэтому данные результаты являются малоинформативными. Теоретические исследования, проведенные в [4], подтвердили, что амплитуда колебаний торца волновода  $A_b$  растет с увеличением  $W_0$ , кроме того, возрастает и продолжительность кавитационных процессов в расплаве (временные промежутки между импульсами давления в жидком металле, когда оно падает до нуля либо не превосходит начального атмосферного). В [5] показано, что с повышением  $W_0$  увеличиваются  $A_b$  и длительность основного перемещения, а частота затухающих колебаний практически не изменяется. Но остается открытым вопрос: является ли оптимальный  $l_p$  с точки зрения электрического КПД оптимальным для формирования в расплаве максимально возможных значений силовых факторов обработки?

В работе [6] методом мерного стержня исследована зависимость параметров импульса давления, действующего на нижний торец стержня, от  $l_p$  и  $C$ , то есть из четырех указанных параметров варьировались только два. Авторами сделаны оценки среднего давления в импульсе  $P_s$  и его длительности  $\tau_0$  в определенных интервалах  $C$  и  $l_p$ . Так, например, при  $l_p = 5$  мм наибольшее  $P_s$  достигается при значении  $C = 0,5$  мкФ, но при минимальной  $\tau_0$ . При  $l_p = 45$  мм максимум  $P_s$  и  $\tau_0$  соответствует  $C = 1,5$  мкФ. Анализируя эти результаты, можно заключить, что минимальный разброс  $P_s$  и  $\tau_0$  достигается при одновременном увеличении как  $l_p$ , так и  $C$ . Это вполне оправдано физически, так как увеличение  $C$  влечет за собой повышение  $W_0$  и амплитуды разрядного тока ( $\sim U_0/\sqrt{L/C}$ ), а также увеличение его периода ( $\sim \pi\sqrt{L/C}$ ). В пределах одного разрядного промежутка  $l_p$  увеличение  $C$  должно приводить к повышению  $W_0$  и, как отмечено в [3], к росту  $P_s$ . Заметим, что анализируемые в [6] параметры соответствуют колебательному режиму разряда со значением доли энергии, выделившейся в первый полупериод тока  $\eta$  [2], до 0,4. Поэтому данные результаты на практике использовать проблематично. Но заметим, что при  $\eta < 0,4$  системности результатов в работе [6] нет, кроме того, они не соответствуют результатам, полученным в [3].

Авторы [7], на основании результатов экспериментальных исследований прогиба мембраны при разряде в закрытом объеме, утверждают, что при условии  $W_0 = \text{const}$  максимальное смещение упругий элемент совершает при более низких значениях  $U_0$ , а значит, при больших значениях  $C$ , что свидетельствует о важности параметра  $\sqrt{L/C}$  в формировании динамики мембраны. При этом с увеличением  $W_0$  от 0,1 до 2 кДж разница в смещении мембраны толщиной  $\delta_m = 12$  мм и диаметром  $d_m = 500$  мм возрастает от 1,7 до 3 раз. Аналогичное соотношение для режимов разряда с постоянным и различным значением  $W_0$  сохраняется также и для соответствующих каждому смещению ускоре-

ний. В этой же работе проведена оценка скоростей перемещения центральной части мембраны в зависимости от  $W_0$ . Установлено, что скорость перемещения зависит от режима выделения энергии в канале разряда, причем при  $W_0 = \text{const}$  с ростом  $U_0$  скорость перемещения уменьшается. Выявлена область насыщения, вне которой увеличение  $W_0$  нерационально с точки зрения повышения скорости перемещения. Важность этого эксперимента в нашем случае заключается в том, что режим выделения энергии  $\eta$  как интегральный параметр разрядного контура влияет на динамику упругого элемента. Но, к сожалению, этот качественный результат не подкреплен в работе [7] количественными данными, что также не дает оснований к построению системного подхода при анализе стабильности нагружения жидкого металла.

В работе [8] получены зависимости выходных параметров ЭРГУК от совокупности четырех указанных параметров разрядного контура, что соответствует системному подходу в решении данной задачи и позволяет четко выявить пути стабилизации ВСФП, а также получить возможность управлять ВСКИ. Здесь приведены соотношения давления на торце волновода  $P_b(t)$  при трех режимах выделения энергии  $\eta$  (1; 0,8; 0,37), соответствующих аperiодическому, согласованному (оптимальному с точки зрения электрического КПД) и колебательному характеру протекания тока на межэлектродном промежутке:

$$\begin{cases} P_b(t) = 19,44 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-1,97} \cdot C^{-0,97} \cdot t^{3,44} \cdot \exp\left(-0,94 \cdot \frac{t}{\sqrt{L \cdot C}}\right), & \text{при } \eta = 0,37; \\ P_b(t) = 3,1 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-2,115} \cdot C^{-1,115} \cdot t^{3,74} \cdot \exp\left(-0,86 \cdot \frac{t}{\sqrt{L \cdot C}}\right), & \text{при } \eta = 0,8; \\ P_b(t) = 0,73 \cdot \frac{U_0}{r^2} \cdot L^{-1,96} \cdot C^{-0,96} \cdot t^{3,42} \cdot \exp\left(-0,42 \cdot \frac{t}{\sqrt{L \cdot C}}\right), & \text{при } \eta = 1, \end{cases} \quad (1)$$

где  $r$  – радиус стержня волновода.

Соотношения (1) показывают, что анализировать  $P_b(t)$  нужно не только в зависимости от  $U_0$ ,  $C$ ,  $L$ ,  $l_p$ , но и от  $r$ . Причем  $P_b(t)$  наиболее чувствительно к изменению  $r$ . Максимальных значений  $P_a^{\text{max}}$  приобретает при  $\eta = 0,37$ , что указывает на то, что согласованный режим разряда не является оптимальным с точки зрения получения максимальных нагружающих факторов в расплаве.

Таким образом, анализируя соотношения (1), можно выстроить входные параметры ЭРГУК в порядке их влияния на стабильность нагружения расплава от большего к меньшему ( $r$ ,  $U_0$ ,  $C$ ,  $L$ ), не зависимо от  $l_p$ .

Для одной установки мы четко стабилизируем значения  $r$ ,  $U_0$  и  $C$ . При этом необходимо в процессе проектирования установки минимизировать величину  $L$  и добиться того, чтобы соединяющие кабеля были максимально закреплены в пространстве, так как  $L$  зависит от их взаимного расположения.

В полученных соотношениях при постановке задачи учитывалось напряжение, при котором начинается разряд  $U_p$ , но всегда  $U_p < U_0$ , так как возникают потери электрической энергии. Поэтому для практического использования формул (1) в плане выработки требований к условиям стабилизации нагружения следует минимизировать разброс в разности ( $U_p - U_0$ ), что технически реализуемо.

**Связь геометрических характеристик конструктивных элементов установки с параметрами нагружения.** Управление волновой составляющей передаваемой нагрузки на разрядной стадии целесообразно осуществлять за счет параметров разрядного контура и диаметра волновода  $d_b$ , а колебательной составляющей на послеразрядной стадии – варьированием геометрических характеристик камеры ЭРГУК [5, 8]. Причем, как отмечается в [7], характерной особенностью упругого движения подвижного элемента под действием импульсной нагрузки является наличие двух гармоник: высшей гармоники, связанной с высокочастотными колебаниями центральной части мембраны, и низшей гармоники ее основного перемещения. Такое явление характерно практически для любых параметров разрядного контура, то есть наличие высшей гармоники обусловлено конструктивными особенностями упругого элемента, и не зависит от интенсивности импульсной нагрузки.

С достаточной степенью точности в качестве входных параметров анализируемой системы можно выделить диаметр мембраны  $d_m$ , массу волновода  $m_b$ , свойства рабочей жидкости и ее объем, наличие воздушной полости над жидкостью, а также  $W_0$ . Как показано в работе [9], динамика pulsa-

ции парогазовой полости (ППП) можно определить с учетом вкладываемой в нее энергии, что сводится к зависимости от  $W_0$ .

В работе [5] на основе численного моделирования выполнена оценка  $A_B$  (амплитуды затухающих колебаний торца волновода ЭРГУК) на послеразрядной стадии. Показана возможность управления параметрами нагружения жидкого металла при ЭГИО за счет геометрических характеристик ЭРГУК. Расчеты выполнены при значениях запасенной энергии 1; 2 и 3 кДж. Численный эксперимент показал, что с увеличением  $\delta_m$  и  $d_b$  в 2 раза  $A_B$  уменьшается почти на порядок, проявляются высокочастотные составляющие в основном перемещении мембраны, а частота затухающих колебаний увеличивается. При увеличении  $d_m$  и соответственно диаметра камеры  $A_B$  существенно повышается, длительность основного перемещения не изменяется, а частота затухающих колебаний значительно падает. Увеличение  $d_b$ , а значит, и  $m_b$  несколько снижает  $A_B$  и частоту затухающих колебаний. Графические зависимости максимальной амплитуды колебаний торца волновода  $A_a^{\max}$  от  $\delta_m$  при фиксированных значениях  $d_m$  и  $W_0$  представлены на рис. 3. Из приведенных графиков видно, что с изменением  $W_0$  амплитуда устанавливается приблизительно прямо пропорционально энергии разряда. Изменение же  $\delta_m$ , например в 2 раза, приводит к изменению  $A_a^{\max}$  уже примерно от 7 до 9 раз, то есть почти на порядок. Таким образом,  $\delta_m$  оказывает существенное влияние на стабилизацию этого выходного параметра по сравнению с  $W_0$ .

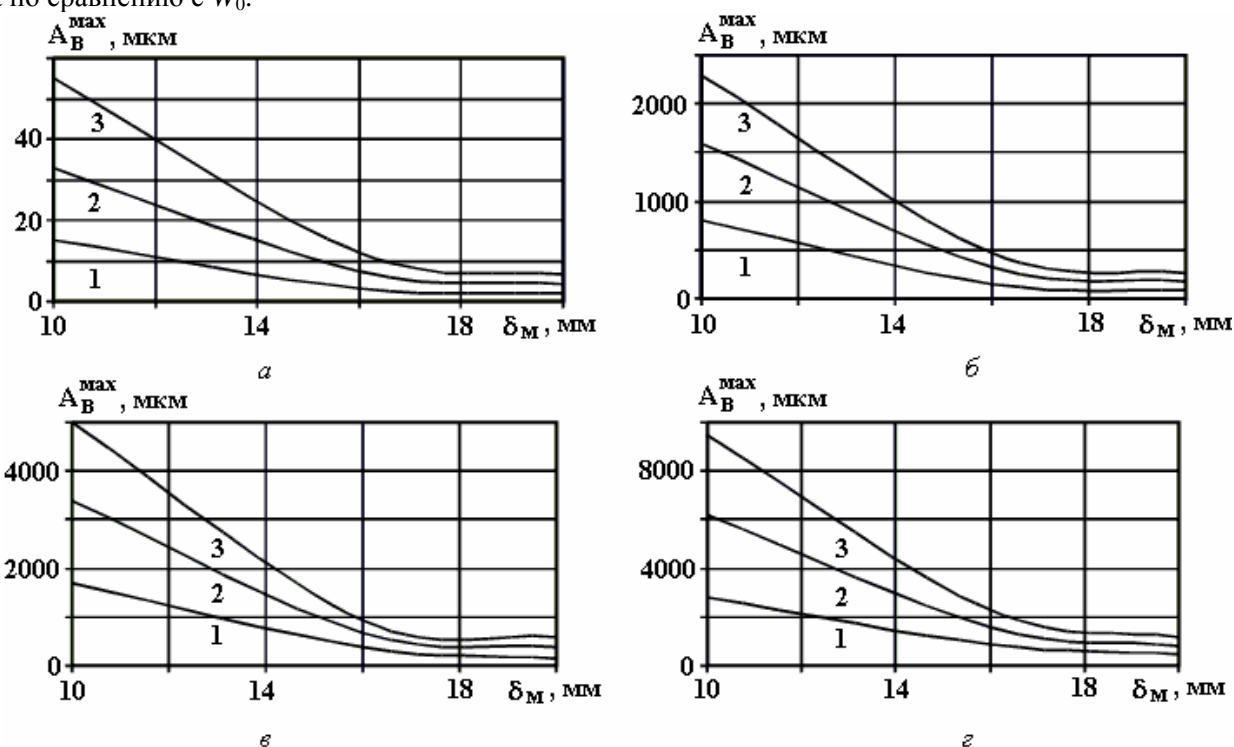


Рис. 3. Зависимость максимальной амплитуды колебаний торца волновода от толщины мембраны при диаметре мембраны  $d_m$  (в мм) 100 (а), 230 (б), 300 (в) и 400 (г): 1 –  $W_0=1$  кДж; 2 –  $W_0=2$  кДж; 3 –  $W_0=3$  кДж

Следует отметить, что при увеличении  $\delta_m$  более чем на 16 мм не происходит заметных изменений в значениях  $A_a^{\max}$ . Следовательно, верхний предел  $\delta_m$  может быть ограничен этим значением, а нижний – величиной, при которой  $A_a^{\max}$  не выходит за область упругих деформаций.

В [3] приведены результаты экспериментальных исследований амплитудно-частотных характеристик ЭРГУК с цилиндрической камерой. Для диапазона  $\delta_m$  от 3 до 16 мм вид зависимости максимального перемещения мембраны от  $\delta_m$  при энергии в импульсе 312 Дж и при напряжении 50 кВ аналогичен кривым, приведенным на рис. 3. В этой же работе выполнен спектральный анализ перемещений мембраны ЭРГУК, который позволил определить спектр основных частот. Установлено, что с увеличением  $\delta_m$  положение максимума спектра перемещается в сторону больших частот. При изменении остальных параметров ЭРГУК существенного изменения положения максимума спектра не наблюдается. Это подтверждает полученный в [5, 7] вывод о том, что высокочастотные колебания мембраны определяются ее толщиной.

Таким образом, параметры разрядной камеры можно выстроить в порядке наибольшего влияния на параметры нагружения расплава на стадии ПГП в следующей последовательности:  $\delta_m$ ,  $W_0$ ,  $d_m$ ,  $d_b$ . Причем чем больше значение  $W_0$ , тем более чувствительными являются ВСФП к изменению  $\delta_m$ . Учитывая, что  $\delta_m$  выбирается из соображений прочности мембраны, актуальной является задача по уточнению ее геометрии и динамики.

**Влияние свойств рабочей жидкости разрядной камеры на параметры нагружения.** В качестве рабочих жидкостей разрядных камер ЭРГУК применяется вода или слабые электролиты [3]. Характеристики свободного (не иницируемого проволочкой) разряда существенно зависят от физико-химических свойств рабочей среды, главным образом от удельного сопротивления  $\rho_c$ .

В [3] проведены сравнительные экспериментальные исследования влияния различных рабочих жидкостей на динамические характеристики передающего элемента ЭРГУК. Исследовались следующие жидкости: техническая вода ( $\rho_c = 8,5$  Ом·м), дистиллированная ( $\rho_c = 150\text{--}200$  Ом·м) и кремнийорганическая (полиметилсилоксановая) жидкость ПМС-40. Энергия в импульсе изменялась от 50 до 750 Дж. Показано, что при использовании дистиллированной воды в качестве рабочей среды величина ускорения эластично-упругого элемента ЭРГУК изменяется от 3000 до 11000 м/с<sup>2</sup> при  $W_0$ , равной 80 и 720 Дж соответственно. При этом скорость перемещения изменяется от 0,3 до 2,5 м/с, перемещение составляет 200–800 мкм, а основными являются гармоники с частотой 1,25 кГц. При использовании технической воды наблюдается снижение параметров колебаний передающего элемента ЭРГУК. Максимальное ускорение составляет 10000 м/с<sup>2</sup>, скорость не превышает 1,6 м/с, а перемещение – 600 мкм. Основные гармоники имеют частоту 1,5 кГц. Значительно уменьшаются значения параметров ЭРГУК в случае применения жидкости ПМС-40. Так, величина ускорения находится в пределах от 1500 до 3000 м/с<sup>2</sup> при  $W_0$ , равной 80 и 320 Дж соответственно. Скорость перемещения элемента составила 0,6 м/с, а максимальное перемещение изменялось от 50 до 150 мкм. При всех параметрах разряда установлено, что основные гармоники колебаний ЭРГУК имеют частоту 1,75 кГц.

Следовательно, применением ПМС-40 в качестве рабочей жидкости удастся понизить ускорение на внешней поверхности эластично-упругого элемента по сравнению с технической водой в 1,25–2,25 раза, а с дистиллированной – в 2,3–3,5 раза. При этом энергетические характеристики спектра колебаний выше, чем для дистиллированной воды, но несколько ниже, чем для технической. В то же время авторы отмечают значительное повышение стабильности работы ЭРГУК.

Таким образом, выходные характеристики установки в значительной мере зависят от свойств рабочей жидкости, и путем соответствующего ее подбора можно стабилизировать в заданном диапазоне параметры нагружения при ЭГИО расплава в ковше. Наиболее целесообразно использовать в разрядных камерах воды с  $\rho_c$  в пределах 20 Ом·м [9]. Это дает удовлетворительные показатели стабильности и эффективности разряда, технически просто реализуется, а также экономически выгодно.

**Влияние объема воздушной полости в верхней части разрядной камеры и прокачки рабочей жидкости через межэлектродный промежуток на параметры нагружения.** В работе [10] проведены теоретические и экспериментальные исследования степени влияния объемного содержания воздуха вверху разрядной камеры и прокачки воды через камеру на амплитуду колебаний волновода  $A_b$ . Установлено, что наличие воздушной полости и прокачки жидкости положительно влияет на увеличение  $A_b$ , так как правильно организованная прокачка стабилизирует разряд и минимизирует потери на пробой, что можно отнести к категории иницирования разряда, а воздушная полость является резонатором процессов динамики ПГП в закрытом объеме [9]. На базе численного моделирования процессов, происходящих в разрядной камере с учетом принятых допущений, выявлено, что наличие воздушной полости объемом 0,5% от объема разрядной камеры приводит к значительному росту максимального размаха колебаний волновода, но в общем изменения размаха имеют статистический характер. Выбор объемного содержания воздуха позволит регулировать (в необходимых пределах) величину и характер передаваемой нагрузки на объект обработки на стадии передела в зависимости от заданных служебных свойств отливок. Используемые в ЭРГУК для ЭГИО расплава жидкости должны прокачиваться, чтобы обеспечить охлаждение рабочей камеры. Эта мера вызвана высокими температурами жидкого металла, теп-

ло от которого передается по волноводу в разрядную камеру. Поэтому системы и принципы прокачки более чем сама жидкость влияют на ВСФП.

В ИИПТ НАН Украины проведены экспериментальные исследования разрядного тока и напряжения для разных  $l_p$  как при прокачке межэлектродного промежутка, так и без нее [11]. Определялись предпробивные потери  $W_0$  для различных значений  $U_0$ , диаметра стержня электрода и  $l_p$ . Применялись три схемы прокачки межэлектродного промежутка: через полый электрод; полый токовод; через полый изолятор. Как показали результаты исследований, наиболее удачной и рекомендованной к дальнейшей эксплуатации является конструкция электрода с прокачкой через полый изолятор. При такой схеме предпробивные потери снижаются в среднем в 1,3–2,5 раза по сравнению с тем же электродом, но без прокачки, в результате чего появляется возможность увеличить диаметр стержня электрода до 12–15 мм, следовательно, в 2–3 раза увеличить ресурс его работы. С увеличением диаметра стержня скорость прокачки межэлектродного промежутка возрастает. Так, например, с увеличением диаметра от 8 до 15 мм эффективную скорость прокачки необходимо повысить от 3 до 5 м/с. Дальнейшее увеличение скорости снижает эффективность работы электрода. Кроме того, длина разрядного промежутка  $l_p$  для предпробивных потерь, составляющих 20–30 % от  $W_0$ , при прокачке на 30–40 % больше, чем без нее, то есть появляется возможность выведения изолятора электрода из зоны разрушения, что также увеличивает ресурс работы технологической установки.

Следовательно, стабилизировать параметры нагружения объекта обработки можно за счет оптимального подбора  $V_{ВП}$  в верхней части камеры, а также прокачкой с определенной скоростью жидкости через межэлектродный промежуток.

#### **Выводы**

1. Проведенный анализ подтвердил ранее полученные данные о многофакторном и неоднородном влиянии параметров разрядного контура и параметров ЭРГУК на ВСФП, определяющие процессы в расплаве.

2. Предложен системный подход к определению показателей стабильности и эффективности ВСФП, что дает возможность комплексного многофакторного управления ВСКИ в расплаве.

3. На канальной стадии ВСФП наиболее чувствительны к радиусу волновода и величине напряжения пробоя  $U_p$ , причем если радиус волновода можно зафиксировать, то влияние  $U_p$  носит статистический характер.

4. Минимизировать разброс ВСФП можно рациональной системой прокачки жидкости в разрядной камере. Прокачка с определенной скоростью (в зависимости от диаметра стержня электрода) жидкости через межэлектродный промежуток позволяет снизить предпробивные потери и повысить ресурс работы технологической установки.

5. ВСФП на стадии ППП наиболее чувствительны к толщине мембраны ЭРГУК и объему воздушной полости над жидкостью. Толщина мембраны оказывает существенное влияние на стабилизацию амплитуды колебаний волновода по сравнению с энергией разряда  $W_0$ . Влияние воздушной полости на динамику торца волновода имеет статистический характер, причем максимальный эффект достигается при незначительном изменении объема воздуха.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Найдек В.Л.* Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового назначения // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. Киев: Наукова думка, 1998. С. 133–154.
2. *Кривицкий Е.В., Шамко В.В.* Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
3. *Поздеев В.А., Царенко П.И., Бутаков Б.И., Малюшевский П.П.* Электроразрядные генераторы упругих колебаний. Киев: Наукова думка, 1985. 176 с.
4. *Галиев Ш.У., Барбашова Г.А., Билянский Ю.С., Журнов М.В., Косенков В.М.* Взаимодействие электроразрядного генератора колебаний с жидким металлом в ковше // Проблемы прочности. 1991. № 11. С. 78–82.
5. *Цуркин В.Н., Мельник А.В.* Влияние геометрических характеристик электроразрядного генератора упругих колебаний на перемещение рабочего элемента на послеразрядной стадии // Электронная обработка материалов. 2006. № 1 (237). С. 63–69.



6. Коробов В.А., Цуркин В.Н. Метод исследования динамических характеристик электроразрядного вибратора // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С.86–88.
7. Литвиненко В.П., Коваль С.В., Сысоев В.Г. Исследование заземленного упругого элемента при импульсном нагружении // Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости: Сб.науч.тр. Киев: Наукова думка, 1980. С. 173–183.
8. Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. Расчетная методика для определения влияния параметров разряда на характеристики акустического поля в расплаве при электрогидроимпульсной обработке // Электронная обработка материалов. 2004. № 1. С. 82–87.
9. Гулый Г.А., Малюшевский П.П. Высоковольтный электрический разряд в силовых импульсных системах. Киев: Наукова думка, 1977. 176 с.
10. Цуркин В.Н., Мельник А.В. Исследование амплитуды перемещения передающего элемента электроразрядного генератора упругих колебаний // Электронная обработка материалов. 2003. № 6.С. 63–69.
11. Экспериментальный поиск путей инициирования разряда принудительной прокачкой рабочей жидкости через межэлектродный промежуток: Отчет о НИР /заключит // ИИПТ, НАН Украины; Руководитель В.А.Стрельцов. №ГР 0193U024940; Инв.№ 790-НС. Николаев, 1994. 49 с.

*Поступила 23.11.06*

### **Summary**

Possibility to use the system analysis of factors which stabilize loading during the electrical hydro pulse treatment of melt is shown. The degree of their influence on the outward structure-formation parameters of the work instrument is revealed. The totality of general parameters of technological plant which ensures maximum effect of treatment stability is determined.

---

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

И.В. Попова, А.И. Маринин, А.И.Украинец, Г.А. Лезенко, В.П. Васылив,  
Ю.А. Дашковский, В.В. Олишевский

## ПОЛУЧЕНИЕ ФРУКТОЗО-ОЛИГОСАХАРИДНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*Национальный университет пищевых технологий,  
ул. Владимирская, 68, г. Киев, 01033, Украина*

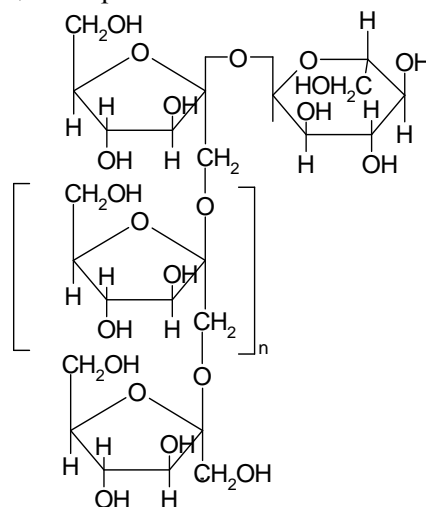
В последнее время большое внимание уделяется обработке пищевых продуктов и сырья электромагнитными полями [1–3]. Этот интерес вызван тем, что пищевые продукты и полупродукты обладают электромагнитными свойствами, а также электропроводностью, диэлектрической и магнитной проницаемостью и при их электро- и магнитной обработке происходят изменения в системе распределения электрических зарядов среды, что вызывает изменения физико-химических свойств продуктов [4].

Среди различных методов воздействия электромагнитными полями на пищевое сырье и продукты перспективным представляется применение электрогидравлической обработки (ЭГО).

Из опубликованных в научной литературе результатов прикладных исследований заслуживает внимания работа [5], в которой показано, что электрический импульсный разряд комплексно воздействует на растительное сырье в процессе его обработки. Ударная волна, возникающая при электрическом пробое среды, интенсивно перемешивает систему. Кроме того, создавая растягивающие усилия в жидкости, она вызывает образование кавитационных пустот, благоприятствующих диспергированию частиц. Тепловые процессы в канале разряда приводят к образованию паро-газовой полости, пульсации которой интенсифицируют процессы массообмена.

Кроме того, использование данного метода благоприятствует подавлению, или ингибированию, микрофлоры пищевых продуктов без существенных изменений их органолептических свойств.

Нами исследовано влияние электрогидравлической обработки суспензий инулина – полисахарида (молекула которого построена из остатков  $\beta$ -D-фруктопиранозы), на процесс его частичного и полного гидролиза, приводящий к образованию фруктозо-олигосахаридных смесей, имеющих применение в различных отраслях пищевой промышленности:



Аналогичное исследование было проведено для цикория (одного из распространенных инулиноносителей, то есть растений с высоким содержанием инулина), используемого в определенных объемах в пищевой промышленности, однако заслуживающего более широкого применения вследствие его многопланового благотворного влияния на человеческий организм.

Наиболее распространенным способом гидролиза инулина является обработка его растворов или суспензий минеральными либо органическими кислотами, в большинстве случаев – при нагревании [6]. При этом продукты гидролиза – фруктоза и олигосахариды более низкой степени полимеризации, чем инулин (так называемые фруктаны), как правило, загрязнены продуктами дегидратации, разложения, последующей конденсации фруктозы и образующимися в результате других побочных процессов красящими веществами.

Известное из научной литературы применение энзимов для получения инулоолигосахаридных сиропов также имеет ряд существенных недостатков, в частности, кроме жесткого соблюдения кислотности среды и температурных параметров, необходима дополнительная очистка целевого продукта как от ферментного препарата, так и от образующихся при этом красящих веществ.

Использование электроимпульсной обработки для осуществления гидролиза инулина обеспечивает нейтральную реакцию исходной реакционной среды, отсутствие добавок иных химических агентов, а значит, и чистоту образующихся фруктозо-олигосахаридных смесей по сравнению с традиционными способами гидролиза.

Для проведения гидролиза готовили растворы или суспензии инулина в воде с содержанием сухих веществ от 2 до 30%. Порошки для приготовления суспензий предварительно замачивали в воде на 72 часа для набухания зерен полисахарида, что в дальнейшем способствовало наиболее полному гидролизу образцов. Приготовленные растворы или суспензии подвергали электроимпульсной обработке при напряжении на электродах 35–40 кВ и от 5 до 75 импульсных разрядов.

За счет электрогидравлического эффекта и других физических явлений, которые возникают во время высоковольтного разряда в жидкости, происходит механический разрыв молекул инулина по месту гликозидных связей между фруктозными структурными единицами с дальнейшим присоединением элементов молекул воды, то есть частичный гидролиз молекул инулина. При этом определенная часть молекул инулина преобразуется в конечный продукт полного гидролиза – фруктозу. Эффект гидролиза достигается в нейтральной среде, без добавления каких-либо химических реагентов и не сопровождается образованием окрашенных побочных продуктов.

Содержание сухих веществ (СВ) в реакционной смеси определяли рефрактометрически. А для контроля содержания фруктозы в гидролизате использовали классический метод Мюллера для определения редуцирующих веществ.

Оптимальное количество импульсов в процессе электроискровой обработки устанавливали относительно максимального содержания редуцирующих веществ в гидролизате, свидетельствующего о наиболее полном гидролизе инулина.

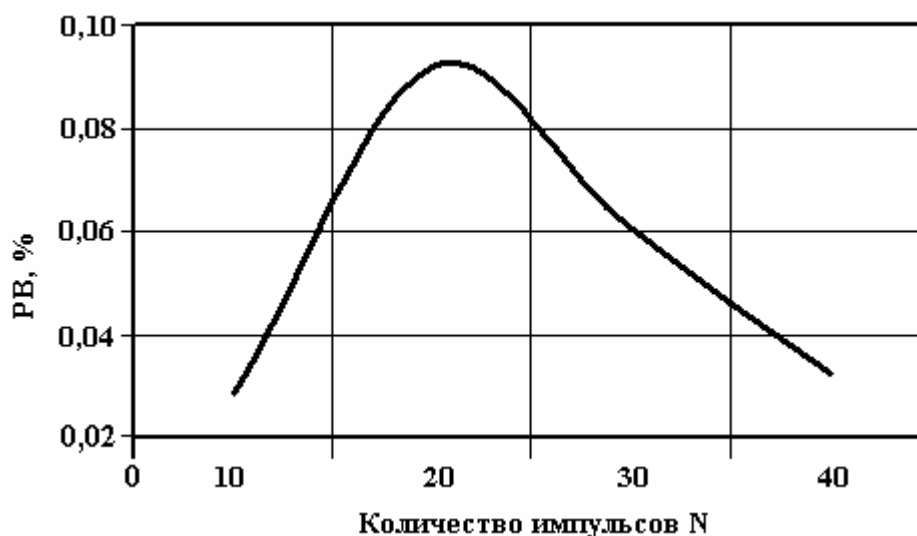
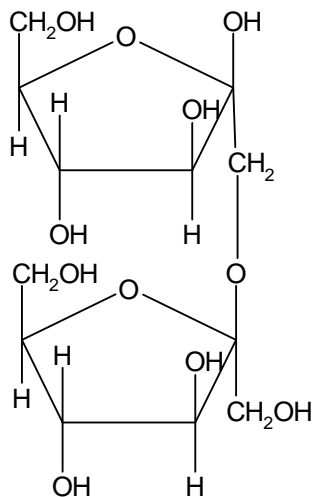


Рис. 1. Зависимость содержания редуцирующих веществ в гидролизате от количества высоковольтных импульсов

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты одного из проведенных опытов по установлению оптимального количества высоковольтных импульсов для достижения наибольшего относительного содержания фруктозы в конечном продукте гидролиза.

По всей вероятности, возрастание количества импульсов выше оптимального значения создает условия для рекомбинационных процессов, при которых образовавшиеся на первоначальных этапах гидролиза молекулы D-фруктозы (моносахарида) не переходят в более термодинамически стойкую β-пиранозную форму (как это происходит в условиях обычного гидролиза – без применения электроимпульсной обработки), а взаимодействуют друг с другом, образуя димеры, в первую очередь 1-(β-D-фруктофуранозил)-β-D-фруктофуранозу, то есть инулобиозу:



а также тримеры, тетрамеры и другие фруктаны меньшей степени полимеризации, чем инулин, т.е. инулоолигосахариды.

В таблице приведен ряд опытов, в которых были установлены оптимальные параметры электроискровой обработки растворов и суспензий инулина.

Поскольку цикорий представляется более перспективным для практического применения в пищевой промышленности по сравнению с чистым инулином, то аналогичное исследование зависимости степени гидролиза от параметров электроимпульсной обработки было проведено для мелкоизмельченных свежих клубней цикория, а также порошков из высушенных и обжаренных клубней цикория. (Для исследования были взяты промышленные образцы порошков производства Славутского цикориеосушительного комбината, Хмельницкая обл., Украина.)

Перспективность применения цикория обусловлена, с одной стороны, экономической выгодностью: выделение чистого инулина из инулиноносителей является достаточно сложным процессом и требует ощутимых дополнительных затрат. С другой стороны, корень цикория, наряду с основным компонентом – инулином, содержит другие биологически активные вещества лечебно-профилактического действия, введение которых в пищевые продукты в составе цикория весьма желательно.

Для порошков высушенного и обжаренного цикория были проведены исследования, аналогичные чистому инулину, и установлены оптимальные режимы электроимпульсной обработки, практически совпадающие с режимами обработки инулина.

Кроме того, методом светового рассеивания лазерного луча частицами порошков цикория были определены размеры таких частиц на разных этапах электроимпульсной обработки.

Исследуемый промышленный образец порошка цикория в основном состоит из частичек диаметром ~200 мкм, содержит значительное количество частичек диаметром ~100–50 мкм и практически не имеет частичек с диаметром, равным или меньшим 1 мкм.

При электрогидравлической обработке в режиме 35 кВ, 10 импульсов (рис. 2,б) содержание частиц диаметром ~200 мкм уменьшается вдвое по сравнению с исходной суспензией, при этом резко возрастает содержание меньших частиц (от 10 до 5 мкм) – в 3–4 раза, что с очевидностью свидетельствует о фрагментации макромолекулы в результате гидролиза под воздействием электрогидравлической обработки, образовании из нее фрагментов олигоинулидов более низкой степени полимеризации и соответственно с меньшим диаметром частиц. При этом появляется заметное количество частиц диаметром 1,0–0,5 мкм.

Определение режимов электроимпульсной обработки водных растворов и суспензий инулина

№ опыта	Напряжение, кВ	Количество импульсов	Содержание СВ, %	Содержание фруктозы в полученной смеси, %	Степень гидролиза, %	Выводы
1	35	5	2,01	0,22	22,1	Недостаточное количество импульсов для процесса гидролиза инулина
2	40	10	2,05	1,47	48,6	Содержание редуцирующих веществ в полученной смеси возрастает
3	35	20	2,07	2,60	53,9	Достаточное количество импульсов для процесса частичного гидролиза инулина
1	2	3	4	5	6	7
5	35	50	2,2	1,55	44,5	Содержание редуцирующих веществ уменьшается, а степень полимеризации инулоолигосахаридов возрастает
6	35	75	2,21	2,95	41	Степень полимеризации инулоолигосахаридов еще возрастает за счет рекомбинационных процессов, увеличение количества импульсов нецелесообразно

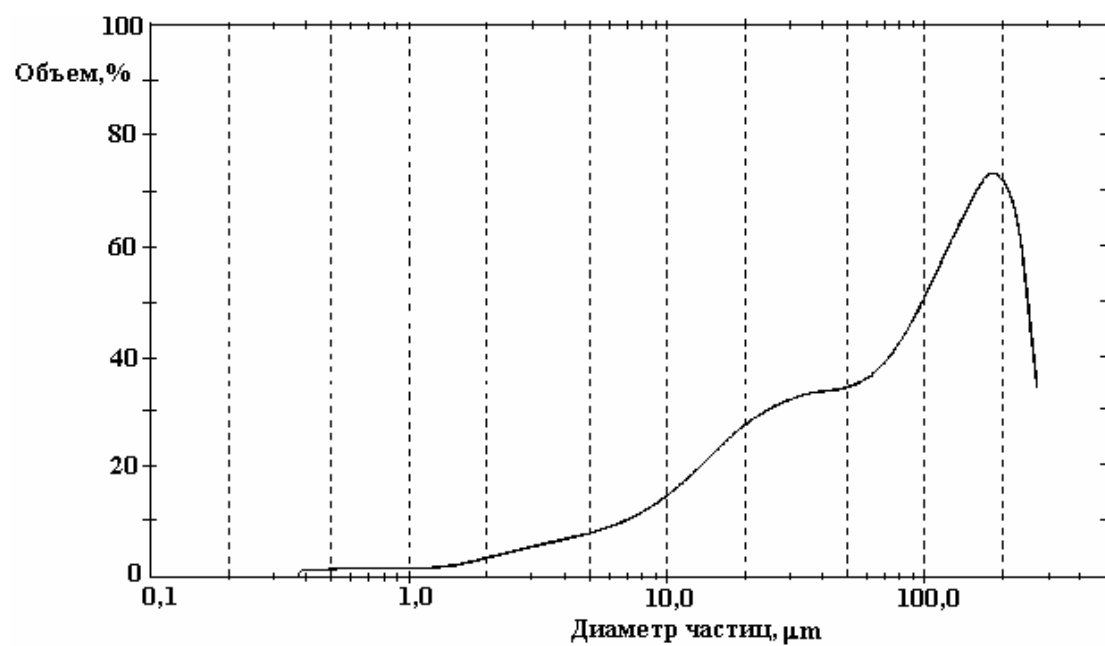
При увеличении количества импульсов до 20 (рис. 2,в) такая тенденция сохраняется: относительное содержание больших частиц снижается, а малых (<1,0  $\mu\text{m}$ ) еще более возрастает. Таким образом, в этих условиях продолжается процесс гидролиза, приводящий к образованию олигомеров инулина низкой степени полимеризации, а также фруктозы.

Дальнейшее увеличение количества искровых разрядов до 30 и более практически не изменяет количество крупных и мелких частиц цикория (рис. 2,г).

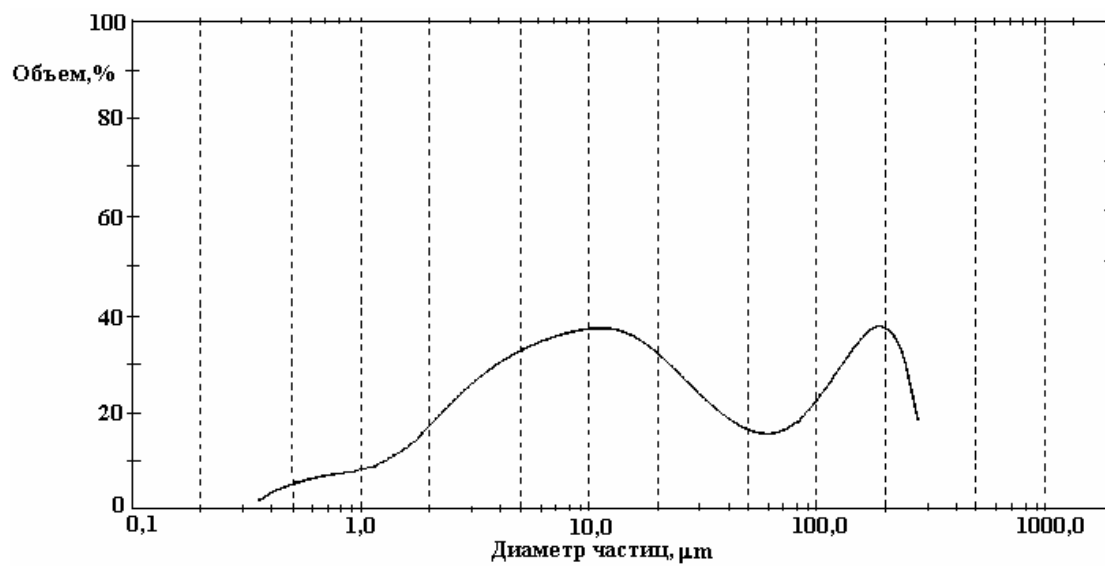
Поведение инулина и инулинсодержащих материалов в условиях электрогидравлической обработки можно объяснить следующим образом.

Известно, что применение электромагнитных полей в значительной степени изменяет магнитные свойства воды [4, 7, 8, 9]. Значит, уже только этот отдельно взятый фактор должен изменить условия протекания гидролиза органических соединений, то есть взаимодействия с водой, в частности, такого биополимера, как полисахарид инулин.

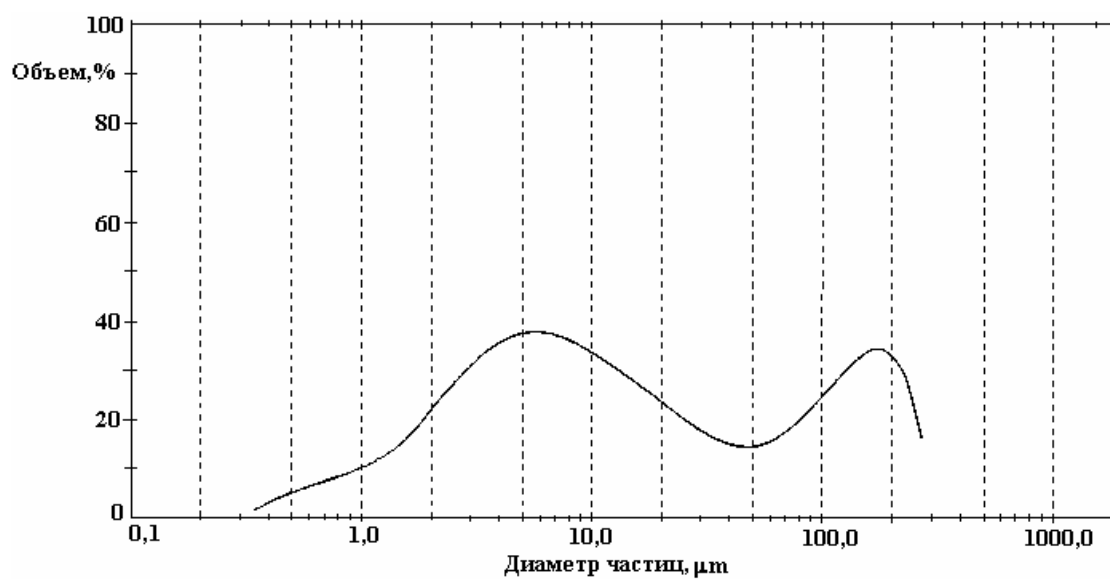
Установлено, что под действием магнитного поля происходит поляризация химических связей в молекулах [10]. При этом молекулы воды, имеющие постоянный дипольный момент, ориентируются относительно частоты магнитного поля, причем повороты дипольных молекул под действием переменного магнитного поля соответствуют частоте изменений такого поля [11]. Подобное явление наблюдается и для органических молекул, например белка.



*a*



*б*



*в*

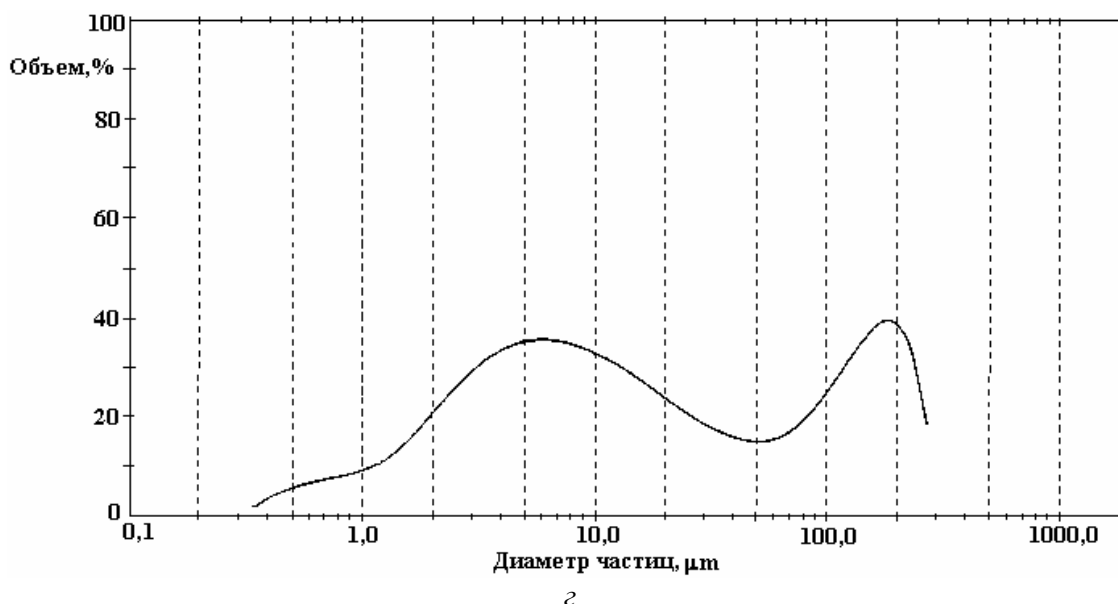


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в исходной суспензии порошка цикория и его гидролизатах после электрогидравлической обработки (ЭГО).  
*а* – исходная суспензия до обработки; *б* – режим ЭГО: 35 кВ, 10 импульсов;  
*в* – режим ЭГО: 35 кВ, 20 импульсов; *г* – режим ЭГО: 35 кВ, 30 импульсов

Но белок по своей природе биполярен, а изучаемый нами биополимер – полисахарид инулин имеет отличную от белка природу. Однако в нативной молекуле инулина существует определенное распределение электронной плотности, в частности на атомах кислорода, образующих гликозидные связи между отдельными фруктозными звеньями в полимерной молекуле инулина, от атомов кислорода в составе первичных и вторичных спиртовых групп. Очевидно, что воздействие электромагнитного поля должно обусловить перераспределение электронной плотности в молекуле полисахарида, в том числе изменение значений плотности эффективных зарядов на мостиковых атомах кислорода. А это в свою очередь должно привести к изменению реакционной способности гликозидных связей в реакции гидролиза инулина.

По-видимому, изменение режимов электрогидравлической обработки влечет за собой перераспределение эффективных зарядов на атомах молекул инулина и продуктов его гидролиза, а это в свою очередь приводит к смещению равновесия в системе либо в сторону образования продуктов гидролиза, либо к рекомбинации низкомолекулярных продуктов в олигомеры более высокой степени полимеризации.

#### **Выводы**

1. Изучены процессы электрогидравлической обработки (ЭГО) растворов и суспензий инулина и инулиноноса цикория с целью получения фруктозо-олигосахаридных смесей.
2. Установлен оптимальный режим ЭГО (35 кВ, 20 импульсов) для получения смеси с максимальным содержанием фруктозы и инулоолигосахаридов низкой степени полимеризации.
3. С помощью классического метода Мюллера для определения содержания редуцирующих веществ, а также метода рассеивания лазерного излучения доказано протекание в условиях ЭГО двух противоположных процессов – гидролиза инулина и рекомбинации низкомолекулярных инулидов, при этом смещение равновесия в системе «инулин – низкомолекулярные инулиды» зависит от конкретных режимов ЭГО.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Мікрохвильові технології в народному господарстві: Впровадження. Проблеми. Перспективи: зб. ст. / Ред. Акад. МАІ Калінін Л.Г. Міжнародн. Акад. Інформ.; Півден. Філ. Від-ня пром. Радіоелектроніки МАІ; Мінмашпром України. Одеса: ОКФА, 1996. 108с.
2. Глазырин Б.Н., Литков Б.К., Картов А.В. Технология микроволновой энергии в пищевых отраслях // Пищ. пром-сть. М., 1992. № 3. С. 12–13.
3. Romaswanny H., Voort F. R. Van de. Microwave applications in food processing // Can. Eust., Food Sci. Am Technol. Y. 1990. V. 23. № 1. P. 17–21.

4. Гулий І.С., Пушанко М.М., Орлов Л.О., Мирончик В.Г., Українець А.І. Обладнання підприємств переробної в харчової промисловості. В.: Нова книга, 2001. 576 с.
5. Алексеева Т.И., Барская А.В., Лобанова Г.Л. О диспергировании торфа электрическими импульсными разрядами // Тез. докл. VIII научной школы „Физика импульсных разрядов в консервированных средах”. Николаев, 1997. С.112.
6. ПАТ. 218369 Россия. МПК<sup>6</sup> С13К 11/00. Способ получения фруктозосодержащего продукта из топинамбура / Самохин И.И., Заблицева Н.С., Компанцев В.А. Опубл. 13.10.00. Бюл. №43.
7. Миненко В.И., Петров С.М., Миц М.Н. Магнитная обработка воды. Харьков, 1962. 40 с. с граф.
8. Ремпель С.И. и др. Разработка метода и прибора для определения оптимального режима магнитной обработки // Новая техника жилищно-коммунального хозяйства. Водоснабжение и канализация. 1964. Вып. 3. Сер. IV. С. 18–21.
9. Миненко В.И. Электромагнитная обработка воды в теплоэнергетике (вопросы теории и практики). Х.: Вища школа, 1981. 95 с.
10. Пресман А.С. Электромагнитные поля и живая природа. М.: Наука, 1968. 288 с.
11. Могда В.П. Влияние магнитных полей на электропроводность молока // Механизация и электрификация социалистического сельского хозяйства. 1970. № 3. С. 27–30.

*Поступила 07.09.06*

### Summary

The article gives an analysis of the usage of electro-hydraulic effect to obtain the fructose and oligosaccharide mixtures. Based on the presented material, we made the proved conclusion about the perspectives of electro-hydraulic procession of inulin and chicory suspensions in comparison with the other methods of procession.

---

А.С. Лупашко, Г.К. Дикусар, О.Ф. Лупу

## КИНЕТИКА СУШКИ ЯДЕР АБРИКОС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЧ

*Технический университет Молдовы,  
Бул. Штефана чел Маре, 168, MD-2004, г. Кишинев, Республика Молдова*

На предприятиях консервной промышленности вторичные продукты (отходы) составляют в среднем 21% от массы перерабатываемого сырья.

В общем объеме перерабатываемого сырья значительное место занимают косточковые плоды, отходы которых отличаются высокими технологическими качествами и являются весьма ценным видом вторичного сырья.

До настоящего времени применяется в основном воздушно–солнечная сушка косточек плодовых на неприспособленных открытых площадках. Для интенсификации процесса сушки, сохранения биологических свойств продукта, повышения экономической эффективности и улучшения экологических условий предложена сушка ядер косточек абрикос конвективным и комбинированным с использованием токов высокой частоты (ТВЧ) методами.

Исследования проводились на описанной в [1] экспериментальной установке. Сушке подвергались ядра косточек абрикос сорта «Краснощекий» с начальным влагосодержанием  $U^0 = 146\%$ .

Для регистрации убыли массы использовали механические весы типа ВНЦ – 200. Скорость воздуха, подаваемого в сушильную камеру, поддерживалась постоянной автоматически и составляла

---

© Лупашко А.С., Дикусар Г.К., Лупу О.Ф., Электронная обработка материалов, 2007, № 2, С. 66–70.  
1,1 м/с. Определяли параметры воздуха до (начальную температуру  $t_0$  и относительную влажность  $\phi_0$ ) и после калорифера ( $t_1$ ).



4. Гулий І.С., Пушанко М.М., Орлов Л.О., Мирончик В.Г., Українець А.І. Обладнання підприємств переробної в харчової промисловості. В.: Нова книга, 2001. 576 с.
5. Алексеева Т.И., Барская А.В., Лобанова Г.Л. О диспергировании торфа электрическими импульсными разрядами // Тез. докл. VIII научной школы „Физика импульсных разрядов в консервированных средах”. Николаев, 1997. С.112.
6. ПАТ. 218369 Россия. МПК<sup>6</sup> С13К 11/00. Способ получения фруктозосодержащего продукта из топинамбура / Самохин И.И., Заблицева Н.С., Компанцев В.А. Опубл. 13.10.00. Бюл. №43.
7. Миненко В.И., Петров С.М., Миц М.Н. Магнитная обработка воды. Харьков, 1962. 40 с. с граф.
8. Ремпель С.И. и др. Разработка метода и прибора для определения оптимального режима магнитной обработки // Новая техника жилищно-коммунального хозяйства. Водоснабжение и канализация. 1964. Вып. 3. Сер. IV. С. 18–21.
9. Миненко В.И. Электромагнитная обработка воды в теплоэнергетике (вопросы теории и практики). Х.: Вища школа, 1981. 95 с.
10. Пресман А.С. Электромагнитные поля и живая природа. М.: Наука, 1968. 288 с.
11. Могда В.П. Влияние магнитных полей на электропроводность молока // Механизация и электрификация социалистического сельского хозяйства. 1970. № 3. С. 27–30.

*Поступила 07.09.06*

### Summary

The article gives an analysis of the usage of electro-hydraulic effect to obtain the fructose and oligo-saccharide mixtures. Based on the presented material, we made the proved conclusion about the perspectives of electro-hydraulic procession of inulin and chicory suspensions in comparison with the other methods of procession.

А.С. Лупашко, Г.К. Дикусар, О.Ф. Лупу

## КИНЕТИКА СУШКИ ЯДЕР АБРИКОС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЧ

*Технический университет Молдовы,  
Бул. Штефана чел Маре, 168, MD-2004, г. Кишинев, Республика Молдова*

На предприятиях консервной промышленности вторичные продукты (отходы) составляют в среднем 21% от массы перерабатываемого сырья.

В общем объеме перерабатываемого сырья значительное место занимают косточковые плоды, отходы которых отличаются высокими технологическими качествами и являются весьма ценным видом вторичного сырья.

До настоящего времени применяется в основном воздушно–солнечная сушка косточек плодовых на неприспособленных открытых площадках. Для интенсификации процесса сушки, сохранения биологических свойств продукта, повышения экономической эффективности и улучшения экологических условий предложена сушка ядер косточек абрикос конвективным и комбинированным с использованием токов высокой частоты (ТВЧ) методами.

Исследования проводились на описанной в [1] экспериментальной установке. Сушке подвергались ядра косточек абрикос сорта «Краснощекий» с начальным влагосодержанием  $U^0 = 146\%$ .

Для регистрации убыли массы использовали механические весы типа ВНЦ – 200. Скорость воздуха, подаваемого в сушильную камеру, поддерживалась постоянной автоматически и составляла

© Лупашко А.С., Дикусар Г.К., Лупу О.Ф., Электронная обработка материалов, 2007, № 2, С. 66–70.  
1,1 м/с. Определяли параметры воздуха до (начальную температуру  $t_0$  и относительную влажность  $\phi_0$ ) и после калорифера ( $t_1$ ).

В первой части работы исследовали кинетику конвективной сушки при температурах сушильного агента 60, 70, 80, 90 и 100<sup>0</sup>С. Измеряли убыль массы через каждые 5 мин, обезвоживание проводили до равновесной влажности, равной 30% [2].

На рис. 1 представлены кривые сушки  $U = f(\tau)$  и скорости сушки  $\left(\frac{dU}{d\tau}\right)_1 = f(U)$  ядер косточек

абрикос. Как видно из кривых сушки, продолжительность процесса при температуре 60<sup>0</sup>С составляла 620 мин, а для температуры 100<sup>0</sup>С – 220 мин, то есть уменьшилась в 2,85 раза.

Кривые скорости сушки (рис. 1,б) представляют собой типичные кривые для коллоидно-капиллярных тел, имеющие интервал прогрева, 1-й и 2-й периоды сушки [3].

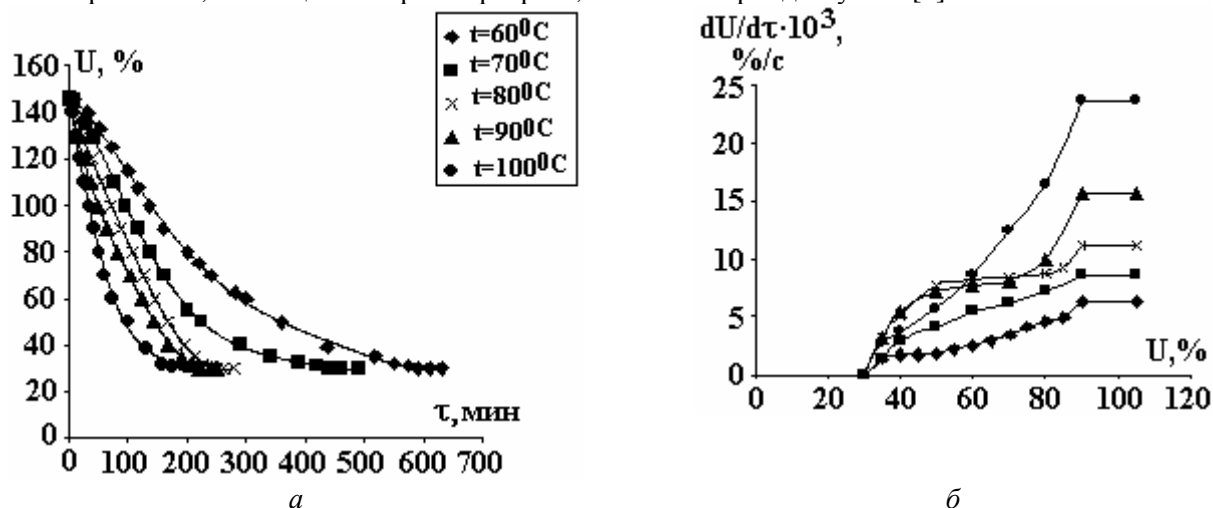


Рис. 1. Кривая сушки (а) и скорости сушки (б) для ядер косточек абрикос при конвективном энергоподводе

На основе данных опыта рассчитаны скорости сушки в первом периоде. В табл. 1 приводятся значения температуры сушки  $t_1$  <sup>0</sup>С; критической влажности  $U_{кр}$  %; скорости сушки в 1-м периоде  $\left(\frac{dU}{d\tau}\right)_1$  %/с; константы скорости сушки 1-го  $K_1$  и 2-го  $K_2$  периодов, время прогрева,  $\tau_{прогр}$  и продолжительность сушки 1-го ( $\tau_1$  мин) и 2-го ( $\tau_2$  мин) периодов.

Во второй части эксперимента исследовали влияние высокочастотного нагрева в сочетании с конвективным способом энергоподвода на кинетику сушки при различных режимах напряженности электромагнитного поля  $E = 8,75 \cdot 10^3$  и  $1,8 \cdot 10^4$  В/м.

Результаты исследований представлены на рис. 2 и 3 в виде кривых сушки и скорости сушки.

Таблица 1. Экспериментальные данные кинетики сушки ядер косточек абрикос конвективным методом

№ п/п	$t_1, ^\circ\text{C}$	$U_{кр}, \%$	$\left(\frac{dU}{d\tau}\right)_1 \cdot 10^3, \%$ %/с	$K_1, \%$ ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ )	$K_2 \cdot 10^6, \%$ $\text{с}^{-1}$	$\tau_{прогр},$ МИН	$\tau_1,$ МИН	$\tau_2,$ МИН	$\tau_{общ},$ МИН
1	60	90	6,46	58,6	1,6	100	240	280	620
2	70	90	8,62	63,5	3,2	89	184	232	505
3	80	95	11,18	65,9	4,0	78	158	169	415
4	90	95	15,74	84,35	4,98	59	122	137	318
5	100	95	23,61	107,1	5,6	35	91	94	220

При этом с ростом напряженности поля время процесса сушки для различных температур уменьшается. Так, при температуре 60<sup>0</sup>С и напряженности электромагнитного поля  $8,75 \cdot 10^3$  В/м время процесса сушки до влажности 30% составило 410 мин, а при напряженности  $1,8 \cdot 10^4$  В/м – 370 мин, то есть уменьшилось на 40 мин.

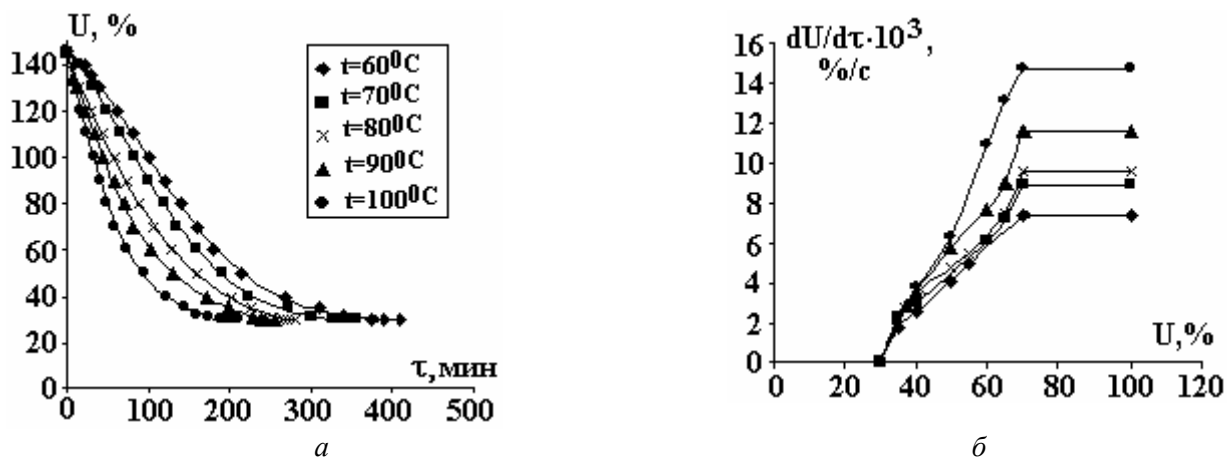


Рис. 2. Кривая сушки (а) и скорости сушки (б) ядер косточек абрикос комбинированным способом (конвекция + ТВЧ) при напряженности электромагнитного поля  $E = 8750$  В/м

Как видно из данных, представленных на рис. 2, сочетание электромагнитных полей высокой частоты в комбинации их с конвективным способом значительно интенсифицирует процесс сушки.

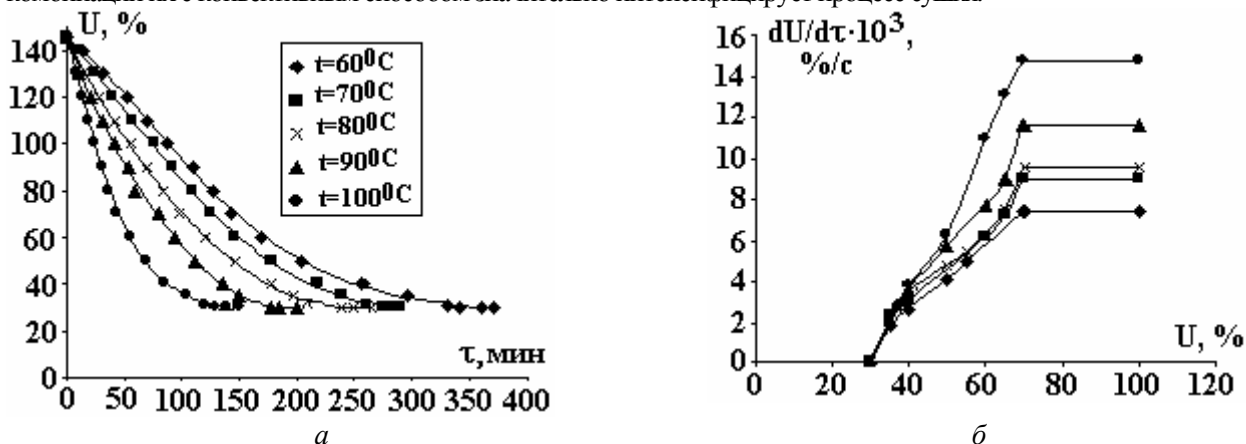


Рис. 3. Кривая сушки (а) и скорости сушки (б) ядер косточек абрикос комбинированным способом (конвекция + ТВЧ) при напряженности электромагнитного поля  $E = 1,8 \cdot 10^4$  В/м

Если сравнивать процесс обезвоживания при минимальных температуре и напряженности электромагнитного поля ( $t = 60^\circ\text{C}$  и  $E = 8,75 \cdot 10^3$  В/м) с максимальными температурой и напряженностью ( $t = 100^\circ\text{C}$  и  $E = 1,8 \cdot 10^4$  В/м), то время обезвоживания от 146 до 30 % сократилось в 2,8 раза.

Сокращение продолжительности процесса сушки ядер обусловлено более интенсивным выделением тепла в единице объема ядер с ростом напряженности, поэтому скорость процесса сушки ядер с применением ТВЧ быстро возрастает до максимального значения.

При температуре сушильного агента  $60^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) и напряженности электромагнитного поля  $E = 8,75 \cdot 10^3$  В/м значение максимальной скорости возросло на 17,8%. С ростом температуры значение максимальной скорости процесса сушки увеличивается. При изменении температуры от 60 до  $100^\circ\text{C}$  и при той же напряженности скорость возросла в два раза.

Как для конвективного метода сушки, так для комбинированного (конвекция + ТВЧ) при разной напряженности поля были рассчитаны кинетические характеристики процесса сушки, значения которых приводятся в табл. 2.

Для 2-го периода константа скорости сушки  $K_2$  при температуре  $60^\circ\text{C}$  с возрастанием напряженности ЭМП увеличилась на 14,4%. Влияние температуры от 60 до  $100^\circ\text{C}$  при увеличении напряженности от  $E = 8,75 \cdot 10^3$  до  $E = 1,8 \cdot 10^4$  В/м привело к увеличению констант скорости сушки  $K_2$  от 83 до 136%. Эти цифры показывают, что влияние ТВЧ на сушку значительно, особенно во 2-м периоде, что связано с влиянием ТВЧ на структуру продукта и разрыв связи влаги с материалом. Изменения констант скорости сушки представлены на рис. 4 и 5.

Результаты исследований позволяют заключить, что сочетание ТВЧ в комплексе с конвективным способом энергоподвода изменяет кинетику процесса сушки: уменьшается время прогрева материала по сравнению с чистой конвекцией от 100 до 13 мин, то есть более чем в 7 раз, а время 2-го периода сушки сокращается в 14 раз.

Таблица 2. Экспериментальные данные кинетики сушки ядер косточек абрикос при комбинированном методе – конвекция + ТВЧ

№	$t_1, ^\circ\text{C}$	$U_{\text{кр}}, \%$	$\left(\frac{dU}{d\tau}\right)_1 \cdot 10^3, \%$ %/с	$K_1, \%$ %/м <sup>2</sup> с	$K_2 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$\tau_{\text{прогр.}}, \text{МИН}$	$\tau_1, \text{МИН}$	$\tau_2, \text{МИН}$	$\tau_{\text{общ.}}, \text{МИН}$
Напряженность электрического поля $E = 8,75 \cdot 10^3 \text{ В/м}$									
1	60	70	7,41	67,2	3,53	80	235	85	410
2	70	69	8,93	65,8	4,09	56	223	61	340
3	80	69	9,59	56,6	4,65	28	193	59	280
4	90	70	11,61	62,2	5,86	25	187	48	260
5	100	70	14,72	76,8	6,45	17	165	33	215
Напряженность электрического поля $E = 1,8 \cdot 10^4 \text{ В/м}$									
1	60	68	8,73	79,2	4,04	45	273	47	365
2	70	72	9,44	69,6	4,37	33	235	31	300
3	80	69	9,61	56,5	4,56	30	185	29	245
4	90	66	11,01	59,0	5,90	17	158	23	198
5	100	72	20,63	93,6	9,55	13	112	20	145

Анализ изменения констант скорости сушки в зависимости от температур показывает, что сочетание электромагнитных полей ТВЧ больше влияет на внутренний тепло- и массообмен, при этом коэффициент сушки во 2-м периоде возрастает в 1,83 раза при  $E = 8,75 \cdot 10^3 \text{ В/м}$  и в 2,4 раза при  $E = 1,8 \cdot 10^4 \text{ В/м}$ . Это свидетельствует о взаимном влиянии температуры и напряженности электромагнитного поля. Кривая при  $E = 1,8 \cdot 10^4 \text{ В/м}$  (рис. 4,б) явно указывает на синергетический эффект такого влияния.

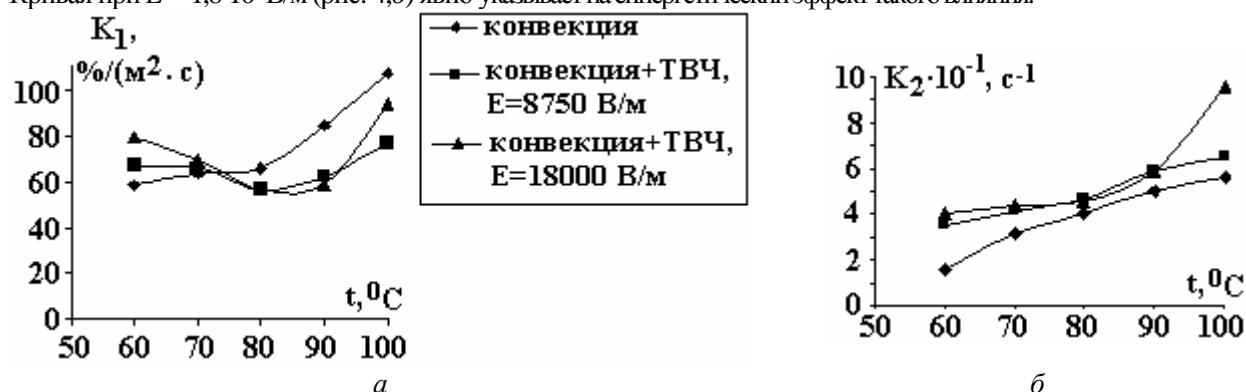


Рис. 4. Зависимость констант скорости сушки от температуры при различных энергоподводах: а) 1-й период; б) 2-й период

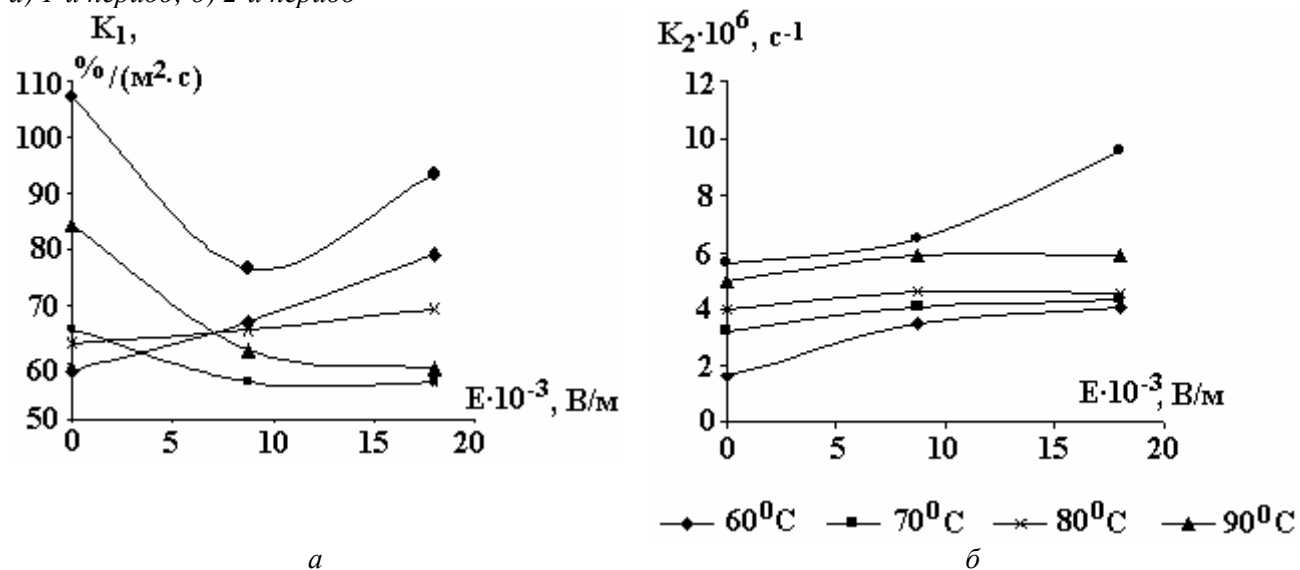


Рис. 5. Зависимость констант скорости сушки от напряженности электромагнитного поля: а) 1-й период; б) 2-й период

Полученные результаты исследований процесса сушки ядер косточек абрикос при конвективном подводе тепла (рис. 1) и при сочетании конвективного подвода тепла с нагревом в электрическом поле токов высокой частоты (рис. 2, 3) показали, что ядра являются сложным органическим продуктом. В процессе тепловой обработки в ядрах происходит не только убыль массы за счет удаления влаги (что характерно для большинства влажных материалов), но и убыль массы из-за биохимических изменений, происходящих в них при высоких температурах. Поэтому обоснование метода сушки для таких продуктов, какими являются ядра, необходимо проводить с учетом этих особенностей.

Из проведенных исследований видно, что высокочастотный нагрев в сочетании с конвективным способом энергоподвода по сравнению с чистой конвекцией является более перспективным для процесса обезвоживания ядер косточек абрикос. Причем наиболее интенсивным режимом является комбинированная сушка с температурой сушильного агента 100°C и напряженностью электромагнитного поля  $E = 1,8 \cdot 10^4$  В/м. Процесс сушки лучше проводить в два этапа. На первом – до получения критической влажности ядер 110% следует осуществлять конвективный энергоподвод (100°C), на втором – до получения равновесной влажности 30% – использовать комбинированный энергоподвод (конвекция + ТВЧ) при напряженности электромагнитного поля  $E = 1,8 \cdot 10^4$  В/м.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Лулу О.Ф.* Теоретическое и экспериментальное исследования процесса сушки абрикос с применением токов высокой частоты. Автореф. дис. докт. техн. наук. Кишинев, 2005.
2. *Гинзбург А.С., Савина И.М.* Массовлагодобменные характеристики пищевых продуктов. Справочник. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 280 с.
3. *Лыков А.В.* Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 470 с.

*Поступила 08.11.06*

## Summary

The convection and combined convected-induced methods of the seed kernel of the apricots drying are experimentally tested. Drying velocities, drying velocity constant values and first and second periods times duration are determined. The influence of deposition of fields of high frequency above the drying kinetics was analyzed.

---

---

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

---

П.Г. Думитраш, М.К. Болога

### ДИСПЕРГИРОВАНИЕ И ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В АКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

**Введение.** Общепринято, что кавитация является средством активного воздействия на тепло- и массообменные процессы, на структуру и контактное взаимодействие твердых тел. Это воздействие определяется нелинейными кавитационными эффектами, возникающими при распространении мощного ультразвука в веществе, либо гидродинамическими течениями за преградой или в узких каналах. При этом достигаются высокие температуры и давления, а также сравнительно большие скорости их изменения по сравнению с реализующимися в естественных процессах и используемых технологических приемах. Кавитационные воздействия приводят к физико-химическим превращениям в рабочих средах, которые могут решающим образом определить развитие технологических процессов, что особенно актуально и перспективно при бурном развертывании исследований по созданию нанодисперсных материалов.

Эмульсии и суспензии – разнообразные по составу и свойствам дисперсные среды – широко используются в пищевой, химической и текстильной промышленности, металлургии, металлообработке, строительстве и перерабатывающих технологиях, и их приготовление является весьма важным звеном во многих производствах. При этом качественный состав конечного продукта, затраты, связанные с его получением, во многом зависят от выбора технологических приемов для проведения этих процессов. Авторами продолжительное время исследуются явления и прикладные эффекты кавитации с целью интенсификации эмульгирования и диспергирования на основе применения кавитационных бичастотных воздействий. Установлено, в частности, что обеспечивается получение сока с мякотью при максимальном сохранении вкусовых и питательных качеств, значительном упрощении технологии и оборудования. Применительно к винодельческой промышленности реально создание суспензии бентонита с субмикронными частицами, площадь контакта которых с виноматериалом на 2-3 порядка выше, что позволяет значительно интенсифицировать процесс адсорбции пектиновых веществ и их флокуляции. С учетом этого в данной работе приводятся результаты исследований процесса диспергирования бентонита (месторождений Молдовы) с исходными частицами 200–300 мкм до субмикронных размеров.

**Методика и анализ экспериментов.** Эксперименты проводились на ультразвуковой кавитационной установке, работающей при избыточном статическом давлении. Метод обработки выбран на основе анализа теоретических и экспериментальных данных, свидетельствующих, что максимальное влияние на повышение эффективности ультразвукового диспергирования оказывают звуковое  $P_a$  и статическое  $P_o$  давления при соотношении  $P_a/P_o \approx 0,5$  [1]. В ванну озвучивания объемом около одного литра засыпался бентонит в дистиллированную воду при соотношении твердой и жидкой фаз 1:20; ультразвуковую систему настраивали на резонансную частоту, необходимую амплитуду колебания, и проводилась кавитационная обработка. Амплитуда колебательного смещения измерялась электродинамическим датчиком, принцип действия которого известен [2]. Режим кавитации регистрировали по сигналам, поступающим от волноводного щупа на осциллограф, о чем свидетельствовала характерная картина спектра кавитационного шума.

Процесс нанодиспергирования бентонита в дистиллированной воде под воздействием ультразвуковой кавитации изучался в зависимости от времени озвучивания и амплитуды колебания волновода. Размер частиц в суспензии и степень дисперсности бентонита определяли методом электронной микроскопии.

**Результаты и их обсуждение.** Для выявления основных закономерностей, характеризующих ультразвуковое кавитационное диспергирование, возможностей управления и моделирования условий процесса применительно к различным твердым материалам, значительный интерес представляют кинетические особенности процесса, их взаимосвязь со свойствами суспензии бентонита с нанометрическими размерами частиц.

Таблица 1. Размер частиц  $d$  в зависимости от амплитуды колебаний  $A$  и продолжительности ультразвуковой кавитационной обработки  $\tau$

Амплитуда колебаний $A$ , мкм	Длительность кавитационной обработки $\tau$ , мин					
	Контроль	4	8	12	16	20
	Размер частиц $d$ , мкм					
5	100 - 200	52	35	17	7	3
10	- " -	46	28	7	2	0,5
15	- " -	31	11	4	1	0,4
20	- " -	14	4	1	0,5	0,4

Условия экспериментов и данные, характеризующие зависимость размеров частиц бентонита от времени ультразвуковой кавитационной обработки и амплитуды колебаний, представлены в табл. 1. Результаты свидетельствуют, что размеры частиц уменьшаются с увеличением амплитуды колебаний и продолжительности воздействия кавитации (рис. 1).

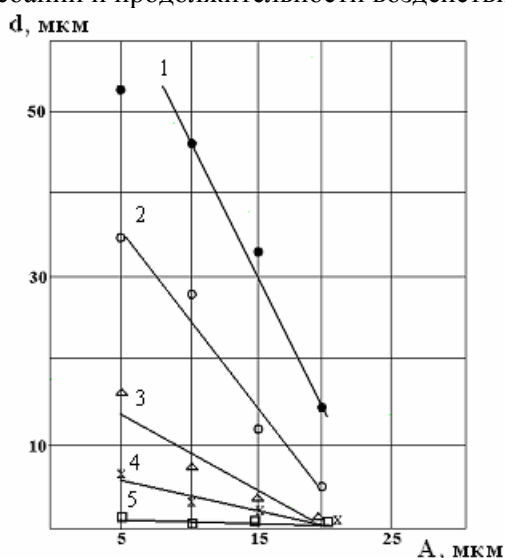


Рис. 1. Зависимость размеров частиц бентонита от амплитуды ультразвуковых колебаний  $\tau$ , мин: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16; 5 – 20

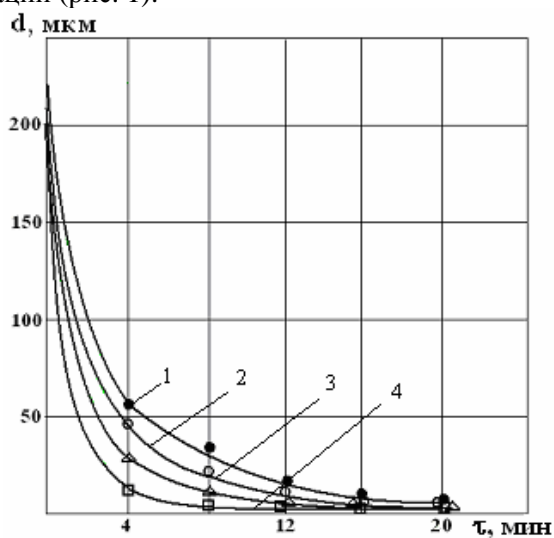


Рис. 2. Размеры частиц бентонита в зависимости от продолжительности воздействия ультразвуковой кавитации  $A$ , мкм: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

С увеличением продолжительности воздействия кавитации угловые коэффициенты  $\Delta\alpha$  для прямых  $d = f(A)$  возрастают и составляют:

$\Delta\alpha$	2,5	2,1	1,1	0,4	0,2
$\tau$ , мин	4	8	12	16	20

Наиболее существенное влияние на диспергирование бентонита оказывает продолжительность ультразвукового воздействия (рис. 2).

Увеличение продолжительности воздействия кавитации сопровождается интенсивным уменьшением размеров частиц, причем наблюдается тенденция к достижению постоянной тонкой

дисперсии частиц при обработке более 12 мин. Степень влияния времени воздействия зависит от амплитуды колебания и проявляется тем сильнее, чем она больше.

Дисперсность исследовалась также в зависимости от величины амплитуды ультразвуковых колебаний при различных продолжительностях воздействия кавитации (табл. 2).

Таблица 2. Процентное содержание частиц бентонита с размерами 0,5–2 мкм, превалирующих в суспензии

Амплитуда колебаний А, мкм	Продолжительность воздействия кавитации $\tau$ , мин				
	4	8	12	16	20
	Интервал размеров частиц, мкм Процентное содержание частиц 0,5–2 мкм				
5	$\frac{52-5}{3}$	$\frac{30-3}{18}$	$\frac{17-1}{25}$	$\frac{7-0,5}{43}$	$\frac{7-0,5}{48}$
20	$\frac{14-2}{12}$	$\frac{4-1}{39}$	$\frac{1-0,5}{80}$	$\frac{1-0,4}{92}$	$\frac{0,5-0,3}{98}$

Результаты исследования влияния амплитуды ультразвуковых колебаний и продолжительности обработки на степень дисперсности показывают (рис. 3), что получение гомогенной суспензии с размерами частиц бентонита 0,5–2 мкм достигается при амплитудах колебаний выше 20 мкм и времени воздействия более 16 мин.

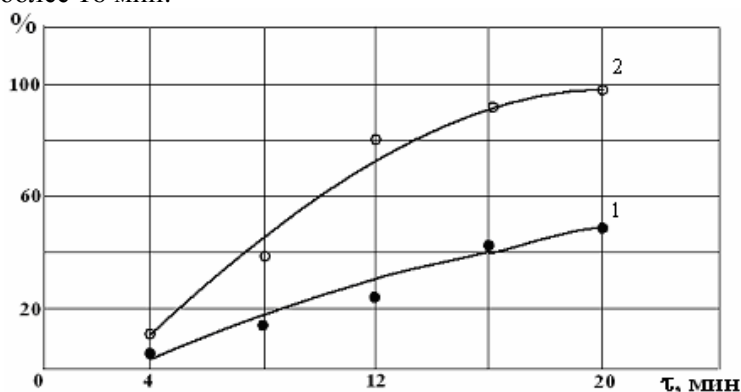


Рис. 3. Процентное содержание частиц бентонита с размерами 0,5–2 мкм в зависимости от продолжительности ультразвуковой кавитационной обработки. А, мкм: 1 – 5; 2 – 20

Электронно-микроскопический анализ свидетельствует, что в объеме суспензии содержатся частицы бентонита различных размеров. Средние размеры (продольные и поперечные) частиц до начала ультразвуковой обработки составляют 200–100 мкм. Визуальный микроскопический осмотр образцов подтверждает эффект высокодисперсной гомогенизации суспензии при обработке кавитацией (рис. 4).

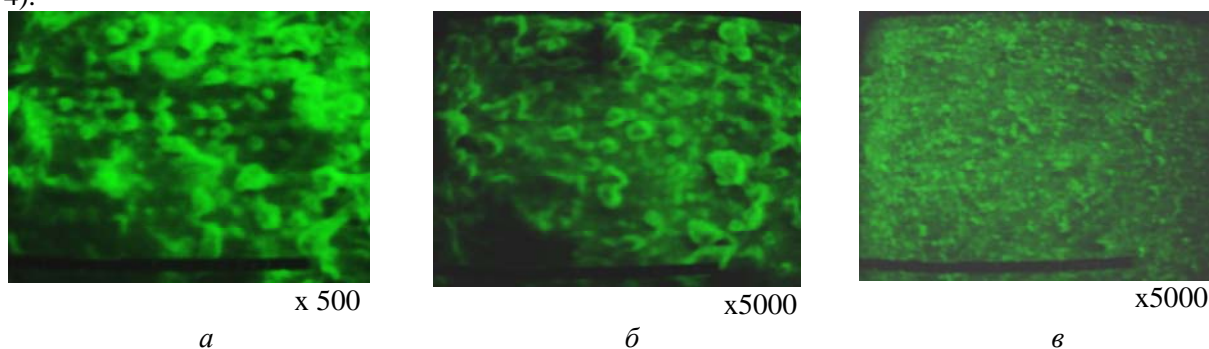


Рис.4. Электронно-микроскопические кадры дисперсии частиц бентонита: а – контроль (200–100 мкм); б – А = 5 мкм,  $\tau = 4$  мин,  $d = 52$  мкм; в – А = 20 мкм,  $\tau = 20$  мин,  $d = 0,4$  мкм



Из анализа полученных результатов и данных [3–5] можно заключить, что на процесс диспергирования оказывают влияние все основные эффекты, возникающие в мощных ультразвуковых полях: кавитация, звуковое давление, звукокапиллярный эффект, акустические потоки. Максимален эффект кавитации. В стадии сжатия ультразвуковой волны кавитационный пузырек и находящийся в нем газ сжимаются до высоких давлений. В фазе растяжения волны происходит мгновенное расширение кавитационного пузырька – микровзрыв, который образует ударную волну с мощным звуковым давлением.

На поверхности частиц бентонита, где имеются микротрещины и неровности поверхности образуются зародыши кавитационных пузырьков. Под действием звукокапиллярного эффекта и интенсивных акустических микропотоков жидкость проникает в поры и трещины, и при захлопывании пузырьков возникает ударная звуковая волна, которая разрушает частицы бентонита.

Анализ результатов (рис. 1–3) свидетельствует, что ультразвуковое диспергирование происходит в две фазы. Первая (время обработки – до 5 мин, рис. 2) – из-за наличия на поверхности исходных частиц бентонита большого количества микродефектов – протекает значительно быстрее второй. В этих условиях трение и взаимное соударение частиц сказываются на увеличении скорости измельчения. Затем наступает вторая фаза, когда частицы принимают округлую форму (рис.4,б) и процесс измельчения замедляется (рис. 2, время обработки – больше 5 мин).

Диспергирование бентонита происходит интенсивно при условии, что усилие, оказываемое на частицу при захлопывании кавитационной полости (звуковое и статическое давление), выше реальной прочности измельчаемого бентонита. При выборе оптимальной продолжительности обработки (15–18 мин), звукового ( $2 \text{ Вт/см}^2$ ) и статического ( $\sim 5 \text{ атм.}$ ) давления с использованием кавитационного метода можно достичь высокой дисперсности практически всей массы бентонита.

**Заключение.** Воздействием ультразвуковой кавитации обеспечивается диспергирование бентонита до субмикронных размеров. При увеличении продолжительности кавитационной обработки (более 16 мин) и амплитуды колебаний (выше 15–20 мкм) наблюдается тенденция к достижению постоянной тонкой дисперсности частиц. Гомогенная суспензия с частицами размерами 0,4–2,1 мкм достигается при амплитудах выше 20 мкм, обработке более 16 мин и обеспечивает существенное сокращение исходной массы бентонита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н.* Основы физики и техники ультразвука. М.: Высшая школа, 1987. 352 с.
2. *Herbert J.* Ultrasonic. 1967. V. 3. P. 239–241.
3. *Прохоренко П.П., Дежкунов Н.В., Коновалов Г.Е.* Ультразвуковой кавитационный эффект. Минск, 1981.
4. *Добаткин В.И., Эскин Г.И., Абрамов О.В. и др.* Воздействие ультразвука на межфазную поверхность металлов и сплавов. М., 1986.
5. *Владимирская М.А., Ермилов А.С., Агранат Б.А.* Теоретическое и экспериментальное исследование процесса диспергирования материалов слоистой структуры в УЗ поле // Проблемы создания и испытания высокотемпературных пластичных смазок. М., 1970. С. 33–36.

*Поступила 20.10.06*

## Summary

It is shown that cavitation effects provide dispersion of Bentonit particles up to dimensions of nanoparticles. The dependencies of particle dimensions on the displacement amplitude, duration of treatment, and static pressure are found. Electronic–microscopic registration of dispersion is presented.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ Mn МЕТОДОМ РЕЗЕРФОРДСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ И ВЛИЯНИЯ НА НИХ ТЕРМООТЖИГА

*Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

Получение тонких слоев в приповерхностной области Si с заданными электрофизическими свойствами и определенной толщиной представляет большой интерес как с точки зрения технологии, так и для создания различных датчиков и приборов высокой чувствительности.

Наиболее интересным в этой области является введение легирующих примесей элементов переходных групп, и в частности марганца. С технологической точки зрения создать тонкие слои в кремнии с ограниченной глубиной и достаточной концентрацией диффузионным методом невозможно из-за большого значения коэффициента диффузии этих элементов. Поэтому прибегают к методу ионно-лучевого легирования.

Однако в литературе практически отсутствуют работы по ионной имплантации и исследованию профилей распределения марганца в кремнии по глубине.

Поскольку примеси Mn в Si могут находиться как в узлах, так и в междоузлиях кристаллической решетки и могут взаимодействовать с дефектами решетки, то распределение Mn при ионной имплантации и механизм активации Mn представляют определенный интерес.

Цель настоящих исследований – изучение профилей распределения имплантированных атомов марганца в кремнии в зависимости от дозы облучения и температуры отжига.

Как известно, для изучения профиля распределения ионно-имплантированных слоев используются традиционные методы вторично ионной масс- и Оже-спектроскопии с послойным удалением. Эти методы не дают высокой точности количественных характеристик, хотя точные количественные данные о концентрации легирующих примесей необходимы для получения тонких слоев с заданными электрофизическими свойствами.

Поэтому в данной работе профили распределения легирующих примесей Mn и влияние температуры активации на их распределение исследовали с помощью метода Резерфордского обратного рассеяния (РОР).

При этом использовали пластины монокристаллического кремния марки КДБ при  $\rho = 10$  Ом·см. Имплантацию ионов Mn в кремнии осуществляли на установке ИЛУ-3 при энергии ионов 40 кэВ вдоль кристаллографической оси (111). Дозу имплантации  $N_0$  варьировали в пределах  $10^{15}$ – $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Удельное сопротивление образцов измеряли 4-зондовым методом.

На рис. 1 приведены профили распределения имплантированных ионов марганца в кремнии с энергией 40 кэВ при различных дозах имплантации; независимо от дозы имплантации распределение описывается гауссовской функцией. При этом глубина проецированного пробега  $R_p$  в зависимости от дозы облучения лежит в пределах 398–410 Å. Это совпадает с данными исследования этих образцов другими методами, например ВИМС [1].

Исследования методом РОР образцов Si после имплантации Mn с дозой  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> дали следующие результаты на поверхности образца: Si–83%, O–15, Mn–2% в атомных единицах. В пределах чувствительности Mn наблюдается до глубины ~ 600 Å, а кислород ~ 900 Å. Для кремниевых пластин после ионной имплантации Mn  $10^{16}$  с дозой ион/см<sup>2</sup> процентное содержание Si, кислорода и Mn в атомных единицах на поверхности составляет Si–76, O–18, Mn–6. Сущест-

венное изменение процентного содержания наблюдается на глубине порядка  $\sim 400\text{\AA}$ , где проявляется соотношение: Si–82%, O–3, Mn–15%. В пределах чувствительности метода Mn наблюдается до глубины  $650\text{\AA}$ . Начиная с этой глубины наблюдается резкое изменение содержания O. На глубине  $\sim 900\text{\AA}$  кислород практически не чувствуется. При имплантации Mn с дозой  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается следующая картина: на поверхности образца Si–64%, O–34 и Mn–2%. На глубине  $\sim 400\text{\AA}$  Si–82%, O–3, Mn–15% в атомных единицах.

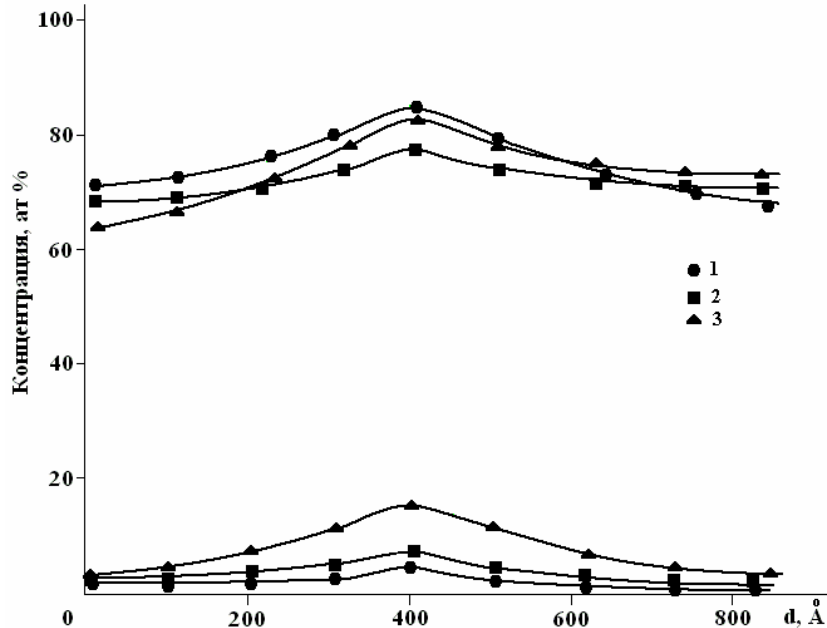


Рис. 1. Распределение концентрации Mn в Si по глубине при дозе облучения  $10^{15}-10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.  
(1 –  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, 2 –  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, 3 –  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>)

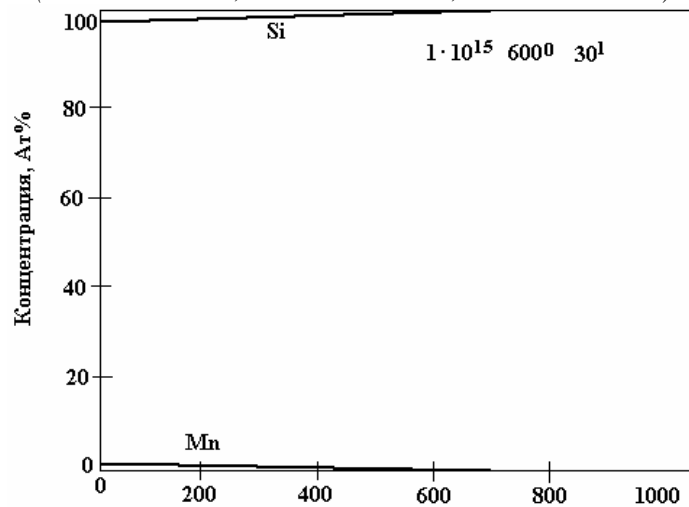


Рис. 2. Распределение концентрации Mn в Si по глубине при дозе облучения  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> после отжига при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин

Анализ полученных данных показывает, что в процессе ионной имплантации как на поверхности образца, так и на глубине максимума распределения Mn в основном меняется содержание кислорода. Можно предположить, что внедренные ионы Mn повсеместно вытесняют кислород. Эта догадка оправдается в случае, если кислород в кристалле кремния будет находиться в свободном состоянии [2, 3].

Большой научный и практический интерес представляет влияние термического отжига на поведение легирующих примесей, в частности на распределение по глубине. Ниже приводятся результаты влияния термического отжига на распределение Mn по глубине для образцов Si в течение 30 мин (рис. 2).

Как видно, температурный отжиг при  $600^{\circ}\text{C}$  существенно не влияет на распределение примесей по глубине. Сильное влияние начинается при температурах  $900^{\circ}\text{C}$ . Для образцов, леги-

рованных Mn при дозе  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, максимум распределения перемещается на глубину  $\sim 800\text{\AA}$ , а содержание Mn – до 2% ат.ед. (рис. 3). При этом на поверхности не чувствуется содержание Mn, кислород уменьшается до 27% ат.ед., а на глубине  $800\text{\AA}$  он не регистрируется.

Для образцов, легированных при дозе  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, отжиг в течение 30 мин при температуре  $600^\circ\text{C}$  существенно влияет на распределение Mn. Наблюдается разрыв максимума. При температуре отжига  $900^\circ\text{C}$  максимум распределения перемещается на глубину  $800\text{\AA}$  с уменьшением максимума Mn до 5% ат.ед. Распределение примесей для образцов, легированных Mn с дозой  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при термическом отжиге, претерпевает существенные изменения. Температурный отжиг при  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 мин приводит к сдвигу максимума распределения на глубину  $380\text{\AA}$  и некоторому увеличению содержания их на поверхности. Температурный отжиг при  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин сильно влияет на распределение Mn. Максимум смещается на глубину  $600\text{\AA}$ . Форма распределения становится более полой, Mn наблюдается до глубины порядка  $1200\text{\AA}$  в пределах до 5% ат.ед.

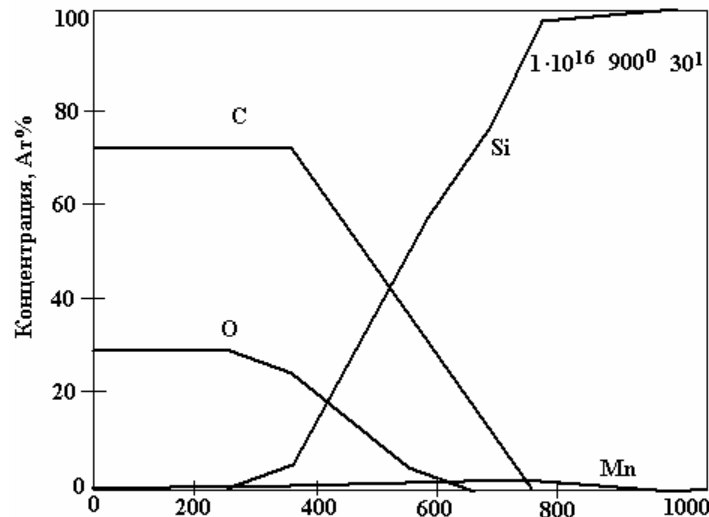


Рис. 3. Распределение концентрации Mn в Si по глубине при дозе облучения  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течении 30 минут

Анализ полученных данных дает основание утверждать, что с помощью РОР можно получить сведения не только о распределении примесей по глубине образцов, но и количественные характеристики.

На наш взгляд, интересной является связь между распределением Mn и кислорода в кристаллах кремния. Сопоставление этих распределений показывает, что на глубине максимума распределения Mn содержит минимально O, и наоборот – в местах максимума содержания O имеют минимум концентрации Mn. Для нелегированных исходных образцов Si наблюдается распределение кислорода с некоторым избытком на поверхности с монотонным убыванием его в глубь образца, далее имеет место равномерное распределение. После ионной имплантации это распределение претерпевает сильное изменение. Концентрация на поверхности и приповерхностных областях увеличивается, в области максимума концентрации распределения Mn наблюдается резкий спад концентрации кислорода. Такое изменение происходит для всех образцов с различной дозой облучения.

Процесс ионной имплантации влияет на состояние не только кислорода, но и дефектов. Созданные дефекты как на поверхности, так и на глубине Si открывают свободные радикалы, которые притягивают к себе свободные частицы, в частности O.

Основываясь на полученных данных, можно сделать следующие выводы:

- во всех исследованных образцах профили распределения легирующих примесей имели гауссовскую форму. Глубина максимума распределения зависела от дозы облучения и энергии ионов. Например, при  $N_0=10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> в случае Mn Rp достигала  $400\text{\AA}$ . Дальнейшее увеличение концентрации приводило к снижению Rp до  $290\text{\AA}$ ;

- эксперименты показали, что, управляя дозой имплантированных ионов, можно сформировать резкую переходную область вблизи поверхности кремния. В зависимости от типа и дозы ионов эта глубина находится в пределах  $290\text{--}380\text{\AA}$ ;

– изучение влияния температурного отжига на профили распределения легирующих примесей показало, что в отличие от элементов 3-й и 5-й групп после термообработки поверхностная концентрация элементов переходных групп не увеличивается, а, наоборот, уменьшается;

– осязаемая диффузия начинается при температурах выше 600<sup>0</sup>С. При этом смещение максимумов в глубь образца происходит согласно законам диффузии;

– исследование концентрационных соотношений легирующих примесей и самого кремния методом РОР дали следующие результаты: для марганца, имплантированного дозой 10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>, на поверхности образца оказалось 83% кремния, 15 – кислорода и 2% марганца в атомных единицах. В пределах чувствительности метода марганец наблюдается до глубины 600 Å. При дозе облучения 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> соотношения элементов на поверхности следующие: кремний – 76%, кислород – 18 и марганец – 6% в атомных единицах. При дозе облучения 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> на глубине 400 Å соотношения элементов оказались следующими: Si–82%, O–3 и Mn–15% атомных единиц. Существенное влияние на процентное соотношение оказывает температурный отжиг. Так, для легированных образцов с дозой облучения 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> максимум распределения перемещается на глубину 800 Å с уменьшением содержания в максимуме до 5%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баходырханов М.К., Эгамбердиев Б.Э., Абдугаббаров М.С., Хайдаров К. Свойства поверхностных и приповерхностных слоев кремния, имплантированного марганцем // Неорганические материалы. РАН. 1995. Т. 31. № 3. С. 301–303.
2. Bulle-Lienwma C.W.T., Van Ommen A.H., Uzendorn L.j. van. // Appl. Phys. lett. 1989. 54. P. 244.
3. Namavar F., Kalkhoran N.M., Manke J.M., Luo L., McGinn J.T. // Proc. MRS 1992. V. 235. P. 285.

Поступила 29.07.06

### Summary

In this work the results of investigation of studying profiles of distribution of implanted atom of Mn into Si depending on the dose of irradiation and temperature of annealing are given by the method RBS. The influence of thermal annealing on the distribution of Mn and other admixtures, in particular, of oxygen is studied. The possibility of using the method of RBS for analysis of both concentrated distribution of alloyed admixtures and the interaction of admixtures between each other is marked.

К.З. Нуриев

## УГЛОВОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ, ЭМИТИРУЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Азербайджанское национальное аэрокосмическое агентство,  
пр. Азадлыг 159, г. Баку, AZ-1106, Азербайджан*

В настоящее время разработано большое количество масс-спектрометрических приборов с лазерным способом ионизации вещества. В этих приборах лазеры в режиме модулированной добротности позволяют получить импульсы с длительностью 10<sup>9</sup>–10<sup>7</sup> с и интенсивностью потока излучения 10<sup>8</sup>–10<sup>12</sup> Вт/см<sup>2</sup>. В результате воздействия такого мощного излучения образуется плазма, которая служит источником поставки ионов для масс-спектрометрического анализа [1, 2].

С помощью лазерной масс-спектрометрии были получены основополагающие результаты о свойствах лазерной плазмы, дана ее характеристика как эмиттера ионов, сформулированы требования к различным типам лазерных источников ионов [3, 4]. Все это позволило построить приборы, обладающие высокой чувствительностью, надежностью и воспроизводимостью при анализе твердых веществ этим методом.

© Нуриев К.З., Электронная обработка материалов, 2007, № 2, С. 78–83.

– изучение влияния температурного отжига на профили распределения легирующих примесей показало, что в отличие от элементов 3-й и 5-й групп после термообработки поверхностная концентрация элементов переходных групп не увеличивается, а, наоборот, уменьшается;

– осязаемая диффузия начинается при температурах выше 600<sup>0</sup>С. При этом смещение максимумов в глубь образца происходит согласно законам диффузии;

– исследование концентрационных соотношений легирующих примесей и самого кремния методом РОР дали следующие результаты: для марганца, имплантированного дозой 10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>, на поверхности образца оказалось 83% кремния, 15 – кислорода и 2% марганца в атомных единицах. В пределах чувствительности метода марганец наблюдается до глубины 600 Å. При дозе облучения 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> соотношения элементов на поверхности следующие: кремний – 76%, кислород – 18 и марганец – 6% в атомных единицах. При дозе облучения 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> на глубине 400 Å соотношения элементов оказались следующими: Si–82%, O–3 и Mn–15% атомных единиц. Существенное влияние на процентное соотношение оказывает температурный отжиг. Так, для легированных образцов с дозой облучения 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> максимум распределения перемещается на глубину 800 Å с уменьшением содержания в максимуме до 5%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баходырханов М.К., Эгамбердиев Б.Э., Абдугаббаров М.С., Хайдаров К. Свойства поверхностных и приповерхностных слоев кремния, имплантированного марганцем // Неорганические материалы. РАН. 1995. Т. 31. № 3. С. 301–303.
2. Bulle-Lienwma C.W.T., Van Ommen A.H., Uzendorn L.j. van. // Appl. Phys. lett. 1989. 54. P. 244.
3. Namavar F., Kalkhoran N.M., Manke J.M., Luo L., McGinn J.T. // Proc. MRS 1992. V. 235. P. 285.

Поступила 29.07.06

### Summary

In this work the results of investigation of studying profiles of distribution of implanted atom of Mn into Si depending on the dose of irradiation and temperature of annealing are given by the method RBS. The influence of thermal annealing on the distribution of Mn and other admixtures, in particular, of oxygen is studied. The possibility of using the method of RBS for analysis of both concentrated distribution of alloyed admixtures and the interaction of admixtures between each other is marked.

К.З. Нуриев

## УГЛОВОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ, ЭМИТИРУЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Азербайджанское национальное аэрокосмическое агентство,  
пр. Азадлыг 159, г. Баку, AZ-1106, Азербайджан*

В настоящее время разработано большое количество масс-спектрометрических приборов с лазерным способом ионизации вещества. В этих приборах лазеры в режиме модулированной добротности позволяют получить импульсы с длительностью 10<sup>9</sup>–10<sup>7</sup> с и интенсивностью потока излучения 10<sup>8</sup>–10<sup>12</sup> Вт/см<sup>2</sup>. В результате воздействия такого мощного излучения образуется плазма, которая служит источником поставки ионов для масс-спектрометрического анализа [1, 2].

С помощью лазерной масс-спектрометрии были получены основополагающие результаты о свойствах лазерной плазмы, дана ее характеристика как эмиттера ионов, сформулированы требования к различным типам лазерных источников ионов [3, 4]. Все это позволило построить приборы, обладающие высокой чувствительностью, надежностью и воспроизводимостью при анализе твердых веществ этим методом.

© Нуриев К.З., Электронная обработка материалов, 2007, № 2, С. 78–83.

Однако хорошая воспроизводимость и правильность результатов, полученных этим методом, не позволяют использовать его для анализа твердого вещества сложного состава без знания процессов образования, нагрева и разлета плотной высокотемпературной лазерной плазмы. Это в первую очередь сказывается на обработке данных эксперимента при безэталонном анализе для получения точных количественных результатов. Правда, в некоторых работах [5, 6] указывается на принципиальную возможность проведения этого анализа принятием коэффициента относительной чувствительности (КОЧ), равным единице [7, 8], что не подтверждается аналитической практикой [9, 10].

Поэтому, как нам кажется, для обеспечения возможности количественного лазерного масс-спектрометрического анализа значительный интерес может представлять изучение основных физических процессов, протекающих при формировании и разлете лазерной плазмы в вакуум, поскольку эти процессы определяют свойства и состав ионных пучков, полученных на поздних стадиях ее разлета. Решение актуальной задачи о виде количественной связи параметров ионов (энергия, зарядовый состав, направление и др.) с элементным составом образца поможет определить значение КОЧ различных элементов, содержащихся в анализируемой пробе.

С другой стороны, поскольку ионы лазерной плазмы разлетаются в вакууме под различными углами и с различными энергиями, то информация об их энергетическом и угловом распределениях послужила бы выбору лучшей ориентации нормали поверхности образца относительно ионно-оптической системы анализатора и регистрирующей системы.

Настоящая статья посвящена экспериментальному изучению углового и энергетического распределения ионов при разлете лазерной плазмы с поверхности твердых тел.

### Методика эксперимента

Исследования проводились на установке, представленной на рис. 1, при помощи времяпролетного масс-спектрометра с аксиально-симметричным электростатическим полем. Разрешающая способность анализатора составляла не менее 400 [11]. Плазма создавалась излучением Nd-лазера, работающего в режиме модулированной добротности и установленного вне камеры источника ионов. Лазерное излучение попадало в ионизационную камеру через стеклянное окно на камере источника ионов.

Длительность (80 нс) и энергию в импульсе ( $E = 2$  Дж) поддерживали постоянными в течение всего эксперимента. Угол падения излучения регулировался от 45 до 10 угловых градусов относительно нормали поверхности образца. Образцами служили пластины из вольфрама и алюминия, имеющие форму диска диаметром 10 мм, толщиной 1 мм, крепленные на держателе в специальной нише 4 плунжера 2, конец которого был выведен из источника ионов через высоковакуумный быстродействующий шлюз [12] и имел возможность поворачиваться вокруг своей оси  $z$ . При этом нормаль поверхности также могла вращаться вокруг  $z$  на плоскости  $xy$ . Лазер был установлен на специальном устройстве, которое могло поворачиваться вокруг оси  $x$  на плоскости  $yz$  от 10–45°.

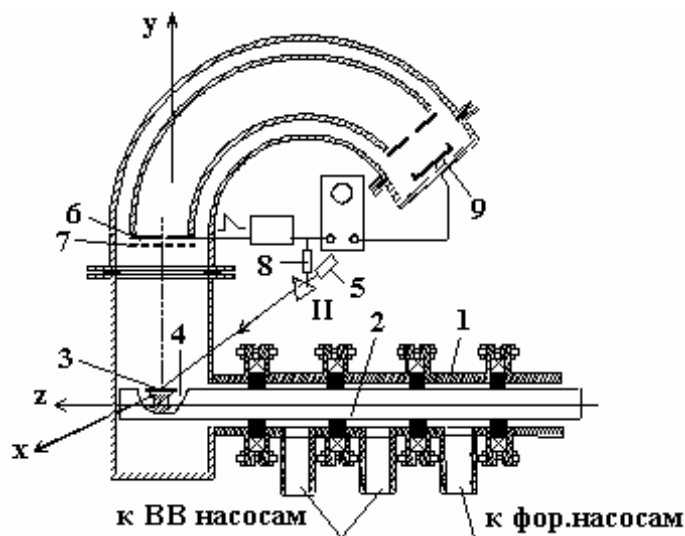


Рис. 1. Экспериментальная установка. 1 – высоковакуумный шлюз, 2 – плунжер, 3 – образец, 4 – ниша, 5 – лазер, 6 – диафрагма, 7 – сетка, 8 – ОЭП, 9 – детектор ионов

Таким образом, независимо от угла падения излучения лазера, который можно устанавливать в любом из положений (10–45°), во входную щель анализатора могли попасть ионы, разлетающиеся под углом относительно нормали мишени в зависимости от положения плунжера 2 от - 90° до + 90°.

Для исследования энергетического распределения ионов под выбранным углом разлета с поверхности образца перед входной щелью диафрагмы была установлена сетка с прозрачностью 85%. Между сеткой и диафрагмой приложен импульсный ( $\tau = 10^{-6}$  с) тормозящий потенциал пилообразной формы, изменяющийся от нуля до 500 В. Синхронизация запуска генератора высокой частоты (ГВЧ) и развертки осциллографа осуществлялась с помощью делителя лазерного излучения (П) и фотоэлектронного преобразователя ФЭК-9, с частотой повторения 10–25 Гц.

Энергетическое распределение ионов разлетающейся плазмы исследовалось с помощью формулы

$$f(E) = \frac{1}{(Ze^2)S} \left[ \frac{di}{dV_3} \right], \quad (1)$$

где  $Z$  – кратность заряда,  $e$  – заряд электрона,  $S$  – площадь щели диафрагмы,  $V_3$  – потенциал тормозящего поля путем графического дифференцирования кривой  $i(V_3)$ .

### Результаты и их обсуждение

При воздействии на мишень лазерным излучением с достаточно высокой интенсивностью потока кванты света поглощаются электронами материала мишени. В результате их взаимодействия с другими электронами и фононами решетки материал мишени разогревается. Воздействие излучения на вещество может осуществляться по различным механизмам в зависимости от интенсивности потока падающего излучения [13, 14]. Для аналитической практики важно установить, как состав ионного пучка, образованного при лазерном отборе вещества, отражает состав пробы.

Как показано в [14], при малых интенсивностях потока ( $q \sim 10^6 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) количество испаренного вещества зависит в большей степени от теплопроводности твердого тела, чем от теплоты испарения. В этом случае основные характеристики разрушения можно определить из решения задачи теплопроводности для облучаемого объекта. Исследования показывают, что по мере роста интенсивности падающего лазерного излучения выделение тепла становится настолько быстрым, что оно не успевает отводиться за счет теплопроводности.

На рис. 2 представлено энергетическое распределение ионов  $W^+$  при различных значениях плотности лазерного излучения  $q$ . Как видно из рисунка, энергетические спектры  $W^+$  имеют по одному максимуму и их положение практически не зависит от плотности потока излучения. В то же время наблюдается тенденция появления дополнительных максимумов с увеличением  $q$ . Указанная особенность хода энергетических распределений, полученных при более высокой плотности потока, подтверждает указанную тенденцию. При этом ход зависимости максимальной энергии регистрируемых ионов от плотности потока излучения соответствовал  $E_{max} \sim q^{1/2}$ . Оценка температуры ионов в образовавшейся плазме показала, что при плотности потока  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>  $T \sim 10^4$  К (8,6 эВ). Это соответствует их энергии при разлете плазмы 60–80 эВ. Соответственно при  $q = 4 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>  $T = 6 \cdot 10^4$  К (12 эВ),  $E_{max} \approx 100 - 150$  эВ, а при  $q \approx 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>  $T = 10^5$  К (~ 15 эВ),  $E_{max} \approx 150 - 200$  эВ и т.д. Как видно, эти значения энергий несколько отличаются от измеренных.

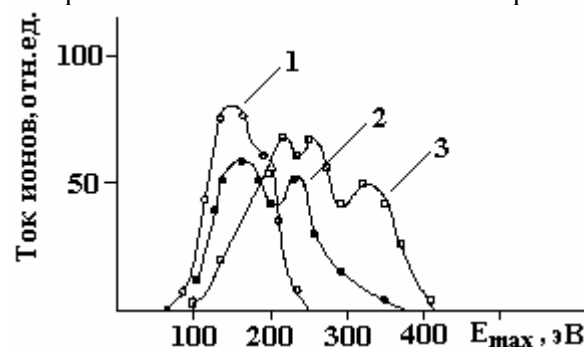


Рис. 2. Энергетическое распределение ионов лазерной плазмы.  $q$ , Вт/см<sup>2</sup>: 1 –  $10^7$ ; 2 –  $10^8$ ; 3 –  $10^9$

Такое различие, наблюдаемое между экспериментальными и расчетными результатами, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы лазерной плазмы могут дополнительно ускоряться



электростатическим полем, возникающим на границе плазменного сгустка. Появление поля связано с тем, что электроны, обладающие существенно большими скоростями теплового движения, стремятся уйти из плазмы, и создается электростатическое поле, способствующее ускорению ионов. При этом нарушение нейтральности происходит на периферии плазменного сгустка, где плотность плазмы ниже, а толщина образующего слоя по порядку равна дебаевскому радиусу  $r_0$  экранирования. Ионы, двигаясь в поле, ускоряются до скоростей, значительно превышающих тепловую. Расчеты показывают, что для углеродной плазмы при  $q = 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $r_0 = 60$  мкм напряженность поля в этом электрическом поле на границе плазмы на расстоянии 5 мм от мишени составляет более 2000 В/см [13].

Согласно механизму электростатического ускорения, максимальная кинетическая энергия ионов  $E_{\max}$  должна зависеть от заряда иона и не изменяться с массой иона  $M$ . Однако результаты [16] показывают, что для элементов с атомной массой  $< 20$  а.е.м. наблюдается возрастание  $E_{\max}$  с ростом интенсивности потока излучения. В [1] такое несоответствие максимальной энергии ионов на поздних стадиях разлета плазмы объясняется газодинамическим разлетом плазменного сгустка в вакуум под действием градиента давления.

Отметим, что разлет лазерной плазмы в вакуум происходит за время  $\tau_p$ , которое меньше длительности лазерного импульса, то есть во время, когда плазма еще продолжает поглощать лазерное излучение. Действительно, поскольку скорость разлета плазмы у поверхности мишени  $v = 10^5$  м/с, а начальный момент радиус плазмы имеет  $r_0 \approx 10^{-1}$  мм (радиус лазерного излучения), то характерное время разлета  $\tau_p = r_0/v = 10^{-9}$  с, в то время как  $\tau_n \approx 2-5 \cdot 10^{-8}$  с, то есть  $\tau_p \ll \tau_n$ .

Зависимость  $E_{\max}$  от плотности потока лазерного излучения представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, экспериментальные и расчетные кривые несколько отличаются. Это означает, что ионы при разлете плазмы приобретают дополнительное ускорение, причем это ускорение, возможно, происходит по обоим механизмам: из-за газодинамического давления и в результате электростатического поля на границе плазменного сгустка. Например, в [15] максимальная энергия ионов с учетом электростатического ускорения представлена выражением

$$E_{\max} \sim T_e Z^2 [A(\xi_i) \ln \delta]^2, \quad (2)$$

где  $T_e$  – температура электронов,  $A(\xi)$  – фактор, учитывающий зарядовый состав плазмы;  $\delta$  – размер плазмы в дебаевских радиусах.

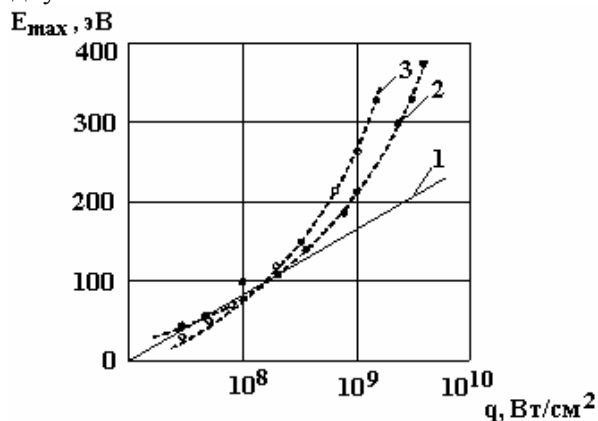


Рис. 3. Зависимость максимальной энергии ионов от потока излучения. 1 – расчетная кривая, 2 – экспериментальная для угла  $0^\circ$ ; 3 – для угла  $30^\circ$

Что касается ускорения за счет градиента давления, авторы предполагают, что в результате ионы  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Te}^+$ ,  $\text{Al}^+$  приобретают энергию  $E_0 = 40 \pm 5$  эВ, а для ионов  $\text{O}^+$  и  $\text{C}^+$  она составляет  $60 \pm 3$  эВ.

Не менее важной характеристикой ионной компоненты лазерной плазмы является пространственное распределение ионов плазмы на поздних стадиях ее разлета.

Для снятия угловых распределений ионов была использована камера их источника, в которой при изменении угла нормали плоскости мишени (вольфрама или алюминия) относительно ионно-оптической оси масс-анализатора угол падения излучения лазера не изменяется. Чтобы исключить влияние кратеров на угловые распределения ионов, образец перемещался по оси  $Z$  в собственной плоскости с помощью плунжера вакуумного шлюза (см. рис. 1).

Угловые распределения ионов  $W^+$  и  $Al^+$  изучали при различных энергиях ионов и  $q = 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 4,а). Были также изучены угловые распределения ионов с энергией  $E \leq 300$  эВ при различных плотностях потока (рис. 4,б).

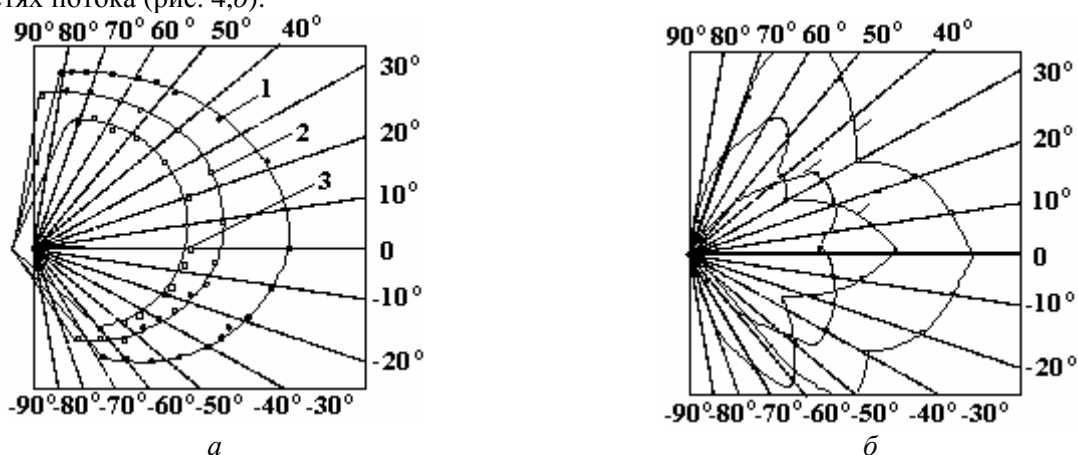


Рис. 4. Угловое распределение ионов  $W^+$ . (а) при различных энергиях ионов, эВ: 1 –  $\leq 300$ ; 2 –  $\leq 200$ ; 3 –  $\leq 100$ ; (б) при различных плотностях потока излучения, Вт/см<sup>2</sup>: 1 –  $10^9$ ; 2 –  $10^8$ ; 3 –  $10^7$

Как видно из рис. 4,а, угловое распределение ионов с энергией от 100 до 300 эВ изотропно в пределах углов, в которых регистрируются ионы при всех значениях плотности потока излучения лазера. При плотности потока  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> ионы с энергией больше 250–300 эВ (рис. 4,б) имеют анизотропное угловое распределение: при этом для ионов с энергией более 300 эВ наблюдаются характерные выбросы по направлениям, отличным от нормали. Угловое распределение ионов с максимальной энергией имеет вид лепестка, вытянутого по нормали. Чем больше энергия, тем в меньшем телесном угле происходит разлет.

Исследование выброса материала при воздействии лазерного излучения показывает, что он происходит преимущественно в направлении, перпендикулярном мишени вне зависимости от направления лазерного луча. Угловое распределение выброшенного материала приблизительно описывается зависимостью  $\cos \theta$ , где  $\theta$  – угол, отсчитываемый от нормали к облучаемой поверхности [16]. При измерении углового распределения ионов с вольфрамовой мишени при облучении рубиновым лазером, работающим в режиме модулированной добротности, был получен закон распределения, близкий к  $\cos^2 \theta$  [13].

Отметим, что в многочисленных экспериментах, проведенных для различных значений плотностей потока излучения, зарядности, энергии ионов (при неизменности угла падения излучения на мишень), наблюдается симметрия углового распределения ионов относительно нормали к плоскости образца.

На энергетических распределениях, снятых при угле 0, 30 и 60 градусов к нормали отмечено наличие нескольких максимумов. Максимальная энергия уменьшается с увеличением угла регистрации.

Интерпретировать наблюдаемые угловые распределения энергии ионов можно, используя модели ускорения ионов в электрическом поле, возникающем на границе разлетающейся плазмы и рекомбинации. Кроме того, необходимо учесть, что разлет ионов происходит в определенном телесном угле, который тем меньше, чем выше энергия. Это означает, что рекомбинация ионов с энергией  $E_{\max}$  дает вклад в угловые распределения ионов с меньшей энергией, чем ионов с большей.

С другой стороны, роль рекомбинации проявляется еще и в том, что почти при любых углах медленные ионы не регистрируются, а энергетический спектр начинается с некоторого минимального значения  $E_{\min}(z)$ . Рекомбинация же ускоренных ионов приводит к появлению нескольких минимумов на энергетических спектрах.

Нами исследованы также угловые и энергетические распределения ионов с различными зарядами. Эксперименты показали, что разлет ионов происходит в телесном угле тем меньшем, чем выше зарядность. Результаты эти являются предварительными, поэтому не приведены в данной статье. Здесь же отметим, что анизотропия, наблюдаемая на рис. 4,б, как нам кажется, вызвана еще и разлетом ионов более высоких зарядностей в направлении нормали к мишени.

## Заключение

В результате проведения экспериментов можно отметить следующее. Угловые распределения ионов с энергией от 100 до 400 эВ изотропны в пределах, которые регистрируются независимо от интенсивности лазерного излучения. При плотностях потока  $10^8$ – $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> в угловом распределении наблюдается анизотропия с двумя минимумами, обусловленными рекомбинацией ионов при разлете. При всех плотностях потока и углах лазерного излучения наблюдается симметрия распределения относительно нормали к поверхности.

На энергетическом распределении, снятом при разных углах, уменьшается  $E_{\max}$  с увеличением угла. Характер энергетического распределения ионов лазерной плазмы объясняется процессами ускорения ионов как в согласованном поле, так и в процессе газодинамического расширения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. Белоусов В.И. Современная лазерно-плазменная масс-спектрометрия // Журнал аналит. химии, 1984. Т. 39. № 5. С. 909–927.
3. Рамендик Г.И. Перспективы развития теории элементного масс-спектрометрического анализа неорганических веществ // Журнал аналит. химии. 1991. Т. 46. В. 9. С. 1681–1685.
4. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И., Сильнов С.М. и др. Кинетика образования ионов при лазерном масс-спектрометрическом анализе // Журнал аналит. химии. 1996. Т. 51. В. 6. С. 1197–1204.
5. Быковский Ю.А., Басов Т.Д., Белоусов В.И. О разрешающей способности и правильности масс-спектрального анализа твердых тел лазерно-плазменными источниками ионов // Журнал аналит. химии, 1995. Т. 50. № 11. С. 2090.
6. Борискин А.И., Брюханов А.С., Быковский Ю.А. и др. О возможности безэталонного анализа твердых тел лазерным масс-спектрометрическим методом // Приборы и системы управления. 1983. № 1. С. 26.
7. Нуриев К.З. Относительная чувствительность элементов при искровом масс-спектрометрическом анализе твердых тел // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 80–83.
8. Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии // Журнал аналит. химии. 1991. Т. 46. В. 2. С. 241.
9. Либих Ф., Рамендик Г.И., Блохин А.Г. и др. Исследование аналитических характеристик масс-спектрометра ЭМАЛ-2 с лазерным источником ионов // Журнал аналит. химии. 1987. № 10. С. 1783.
10. Рамендик Г.И., Крючкова О.И., Кавладзе М.Ш. Масс-спектрометрическое исследование лазерной плазмы // Журнал аналит. химии. 1983. Т. 38. № 10. С. 1749.
11. Нурубейли З.К., Нуриев К.З., Нурубейли Т.К. Времяпролетный масс-спектрометр для исследования диэлектриков, подвергшихся воздействию электрического разряда // Проблемы энергетики, 2005. № 2. С. 60–65.
12. Нуриев З.К. О механизме выхода вторичных ионов в эмиссионный масс-спектрометр // Известия НАН Азербайджана, серия физико-математических и технических наук. 2004. Т. XXIV. № 5. С. 138–144.
13. Mendel C.W., Olsen J.N. Charge – separation electric fields in laser plasmas // Rev. Lett. 1985. Vol. 44. P. 859–866.
14. Анисимов С.И., Иманс Я.А., Ходько Ю.В. и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1990.
15. Быковский Ю.А. и др. Электростатическое ускорение ионов в лазерной плазме // ЖТФ. 1973. Т. 43. С. 2540–2547.
16. Gilmour A.S., Giozi F.A. The use of the quadropole mass-spectrometer for laser surface studies – Paper 60 presented at 23<sup>th</sup> Annual Conference on Mass-spectrometry and Allied Topics. – S. Louis MO, 1985. May 16-21. P. 153–161.

Поступила 29.08.06

## Summary

The distribution of ions of tungsten and aluminum on angular and initial energy parameters upon intrusion of laser plasma into vacuum is studied in the article. It is shown that the angular distribution is isotropic upon density of the flow of laser irradiation as far as  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, but increase of the latter leads to appearance of maximums. The energetic distribution on determined angles has a difference of experimental and theoretical results, conditioned by additional acceleration of ions via two mechanisms.

Э.М. Годжаев, А. М. Магеррамов\*, С.С. Османова,  
М.А. Нуриев\*, Э.А. Аллахяров

## ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TlInSe_2$

*Азербайджанский технический университет,  
пр. Г. Джавида, 25, AZ1000, г. Баку, Республика Азербайджан  
\*Институт радиационных проблем,  
ул. Ф. Агаева, 9, Az 1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

### Введение

Получение полимерных композиций с особыми электрофизическими, электретыными, сенсорными, тензочувствительными и т.п. свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, от формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. Характер агрегации частиц наполнителя, условия кристаллизации и ряд других факторов изменяют морфологию полимерной матрицы, и в результате получаемые на их основе композиционные материалы приобретают уникальные свойства, что и приводит к возрастанию возможностей их практического применения. Особый интерес представляют электроактивные (электретыные, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, ферроэлектрические, фотовольтаические и т.п.) полимерные композитные материалы типа полимер-металлосодержащие, полимер-металлооксидные, полимер-полимерные, полимер-сегнетокерамические, полимер-наночастицами, полимер-фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и с полимер-полупроводниковыми наполнителями [1–3].

В зависимости от природы полимерной матрицы и типа наполнителя применяются разные способы получения электроактивного состояния, а для изучения особенностей стабилизации зарядов используются разные диэлектрические и электрофизические методы.

Многочисленные экспериментальные данные убедительно показывают, что электроактивные свойства гетерогенной системы полимер-наполнитель в основном определяются зарядовым состоянием фаз и особенностями структуры и межфазового взаимодействия, распределения поляризованности в композите [5, 6]. Управление процессом накопления и релаксации заряда в полимерных композитах под действием коронного разряда на воздухе имеет большой научно-практический интерес для выяснения взаимосвязи параметров поляризации с особенностями структуры и межфазового взаимодействия.

Выбор полиэтилена (ПЭ) высокой плотности в качестве связующего обусловлен хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала и тем, что ПЭ в ориентированном состоянии проявляет стабильность электретыного эффекта с эффективной поверхностной плотностью заряда равной  $10^{-5} - 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>. А выбор в качестве наполнителя  $TlInSe_2$  связан, с одной стороны, изучением его взаимодействий с полимерами в качестве нуклеирующего агента, а с другой стороны, возможностью создания гибких электроактивных элементов с произвольной конфигурацией. Следует отметить, что  $TlInSe_2$  обладает высокой фото- и тензочувствительностью, переключающими свойствами с памятью и т.д. [7–10]. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем полимер-полупроводник, особенности межфазных явлений, наличие эффектов перколяции и образование объемных зарядов при поляризационных процессах в этих системах.

### Экспериментальная часть

Из порошков ПЭ и полупроводника  $TlInSe_2$  путем механического смешивания компонентов получают гомогенную смесь, из которой в дальнейшем методом горячего прессования получают пленки толщиной 100–150 мкм. Поляризацию образцов в системе игла-плоскость проводи-

ли путем воздействия коронного разряда при напряжении 6 кВ в течение 5 минут. Расстояние между поляризующими электродами (игла-плоскость) составляло  $U_k \sim 10$  мм. Электретную разность потенциалов измеряли бесконтактным компенсационным методом [4], поверхностную плотность зарядов  $\sigma$  определяли по формуле

$$\sigma = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U_k}{d},$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость композита;  $d$  – толщина пленки.

Спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) снимались стандартным способом [5, 11]. Образцы композиций помещались между двумя закороченными через электрометрический усилитель У5-11 электродами в обогреваемую измерительную ячейку [5]. Запись ТСД в диапазоне температур 293-543К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью  $\approx 2,5$  градуса К/мин.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана зависимость поверхностной плотности заряда  $\sigma$  от содержания наполнителя  $\phi$  для композитов ПЭ +  $\text{TlInSe}_2$ . Как видно, зависимость имеет экстремальный характер; с увеличением содержания наполнителя  $\phi$  до 3–5 об.% значение  $\sigma$  возрастает, а его дальнейшее увеличение приводит к снижению величины  $\sigma$ .

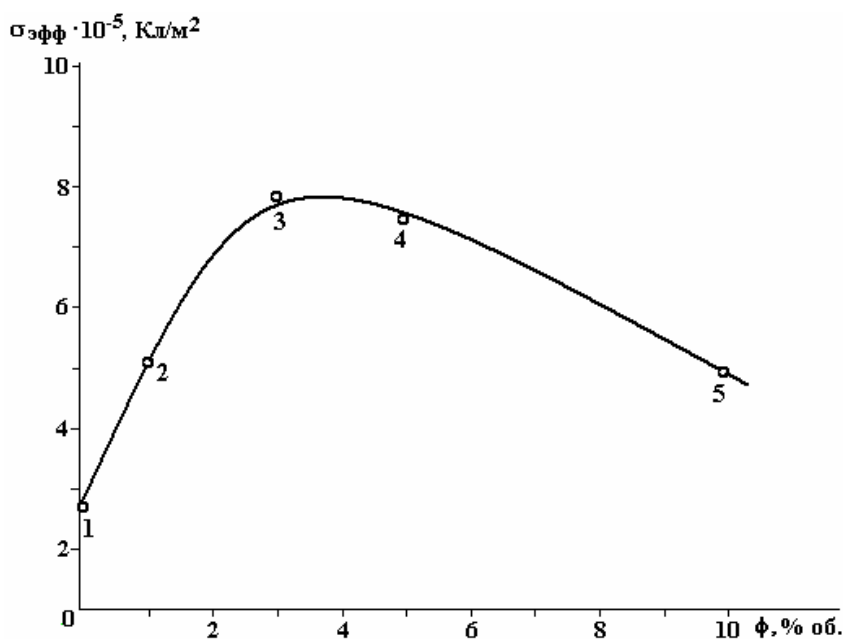


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности заряда короноэлектретов из полимерной композиции ПЭНП+х об.%  $\text{TlInSe}_2$  (где х: 1–0; 2–1; 3–3; 4–5; 5–10) от объемного содержания наполнителя

Такая зависимость наблюдалась в ряде работ при изучении влияний разных наполнителей на электретные свойства композиций на основе ПЭ [6, 7] и является общей закономерностью для полимерных композитов [1, 6]. Природа формирования электретного состояния в этих композитах обусловлена, по мнению ряда авторов [1, 5, 6], поляризационными явлениями, а также электрофизическими процессами, происходящими на межфазной границе полимерной матрицы с наполнителем. С увеличением количества наполнителя увеличивается эффективная поверхность межфазной границы, образуются новые центры для стабилизации зарядов, возрастает межслоевая поляризация, которая и приводит к увеличению поверхностной плотности электретных зарядов. При определенных значениях содержания наполнителя его частицы создают агломераты, и интегральная поверхность межфазной границы уменьшается, что и сопровождается уменьшением значения поверхностной плотности заряда.

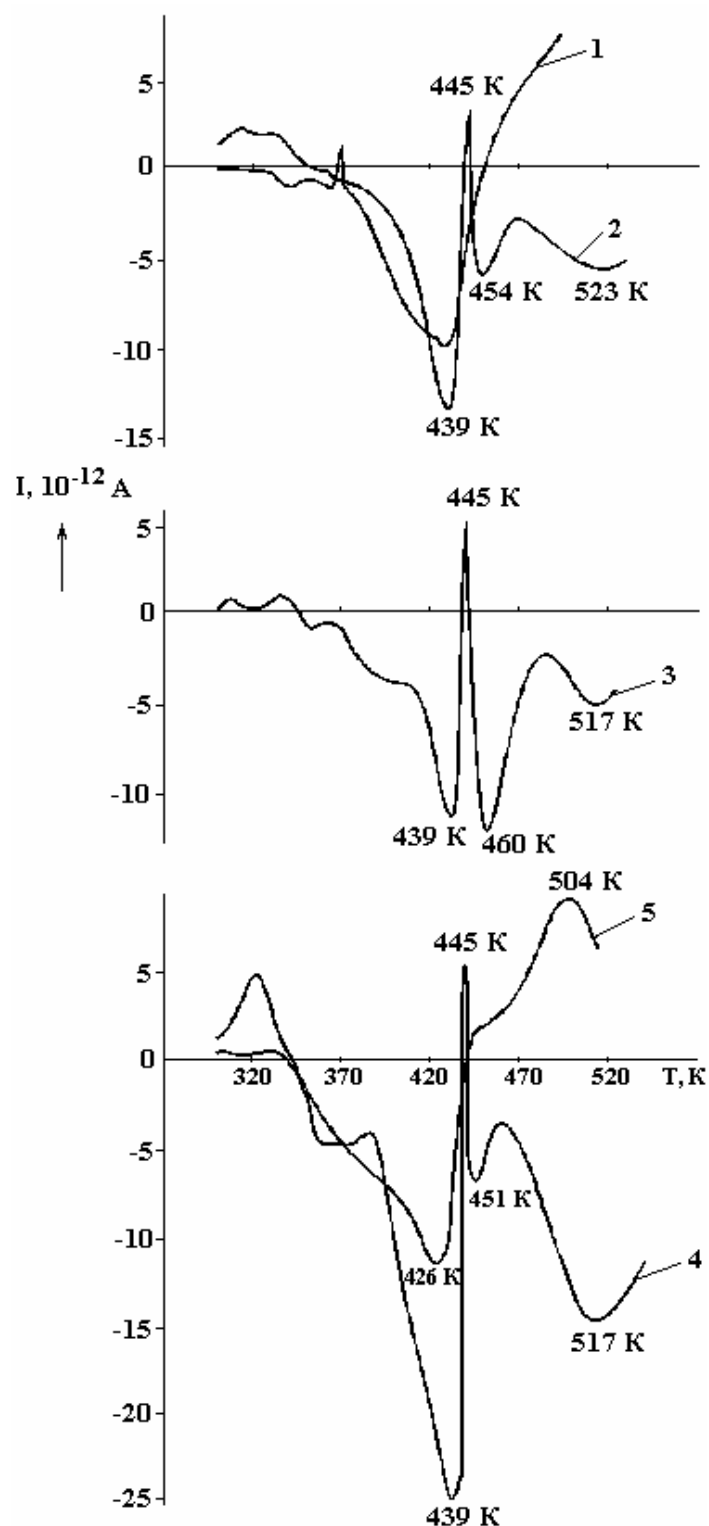


Рис. 2. Спектры термостимулированной деполяризации композиций ПЭНП+  $x$  об.%  $\text{TlInSe}_2$ , где  $x$ : 1 – 0; 2 – ; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

На рис. 2 приведены спектры ТСД для ПЭ (кривая 1) и для образцов ПЭ+  $\text{TlInSe}_2$  с различным содержанием наполнителя (кривые 2, 3, 4, 5). Характерным для этих спектров является то, что на кривых ТСД образцов композиций с содержанием наполнителя 1, 3, 5 об.% наблюдается четкий инверсионный узкий пик при температуре 445 К. Кроме того, наблюдается высокотемпературный широкий пик в области температур 500–520 К. Эти же составы имеют три идентичных максимума. Температурное расположение первого максимума соответствует 432–439 К, второго – 450–460 К, третьего – 517–523 К. Образцы композиций, содержащие 10 об.%  $\text{TlInSe}_2$ , имеют два максимума с проти-

воположными знаками накопленного заряда (гомозаряд и гетерозаряд). Первый максимум при 426 К соответствует по температуре первому максимуму других композитов и исходного полимера, а второй максимум по температуре ближе к третьему максимуму композитов.

Анализируя спектры ТСД, можно отметить, что введение наполнителя 1–5 об.% в полимер приводит к появлению более глубоких центров захвата носителей. При этом увеличиваются число ловушек инжектированных зарядов при коронировании (увеличение интенсивности и площади соответствующего максимума) и глубина их залегания (температурное положение смещается в высокотемпературную область).

Природу появления инверсионного пика при температуре 445 К на фоне большого основного пика в области 432–455 К можно объяснить следующим образом: при электретировании в процессе действия коронного разряда образуется объемный заряд и в поле объемных зарядов (ОЗ), на границах частиц  $\text{TlInSe}_2$  и полимера образуется межфазная поляризация (МП) [12]. Направление этой поляризации противоположно полю объемных зарядов. В этом случае, при деполяризации в спектрах ТСД наблюдаются инверсионные токи, обусловленные МП. Предложенное нами объяснение образования инверсионного пика в некотором смысле согласуется с эффектом Максвелла-Вагнера, согласно которому накопление зарядов на неоднородных материалах (в нашем случае композитах) обусловлено разницей проводимости в аморфных и кристаллических фазах. При электризации такого материала носители будут или собираться вблизи данной межфазной границы, или, наоборот, уходить с нее в зависимости от того, какой из двух токов проводимости больше. Различие в локальных токах проводимости приводят также к диссипации зарядов при снятии токов ТСД, так как в этом случае токи текут уже в противоположном направлении. Следует отметить, что данный максимум в большей степени связан с релаксацией зарядов на поверхностях частиц  $\text{TlInSe}_2$ , так как с увеличением содержания наполнителя в композициях величина пика возрастает.

Эффекты инверсии знака тока ТСД наблюдались также для других электроактивных диэлектриков, электретов и полимерных композитов [13]. Однако трактовка этих явлений и по настоящее время остается дискуссионной. В зависимости от температурного положения инверсионного пика, состояния поверхности, природы полимерной матрицы и наполнителя, природы поляризации и других факторов наблюдаемые токи с обратным знаком на кривых ТСД связываются также с переориентацией диполей, существующих в полимере.

По нашему мнению, максимумы при температурах 432–439 К и 450–460 К имеют одинаковую природу, то есть они являются частью одного и того же максимума, связанные с  $\alpha$ -релаксацией в ПЭ. Наблюдаемая инверсия в узком интервале температур, по нашему мнению, является результатом уменьшения проводимости  $\text{TlInSe}_2$  при реполяризации объемных зарядов в МП в поле ОЗ. Будем полагать, что на температурное положение  $\alpha$ -релаксационного процесса может повлиять объемное содержание  $\text{TlInSe}_2$  в композите.

Третий высокотемпературный максимум при 517–523 К, возможно, связан с возрастанием собственной проводимости наполнителя, так как величина пика возрастает с увеличением содержания наполнителя в композиции.

Для количественной оценки толщины межфазного слоя в гетерогенных полимерных композициях в ряде случаев пользуются представлением об образовании двойного слоя (такой точки зрения широко придерживаются в примесных полупроводниках, где различие проводимости приводит к образованию двойного слоя).

В полимерных смесях и композитах толщину межфазного слоя можно оценить по формуле

$$d_i^2 = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0kT}{n \cdot e^2},$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрические проницаемости каждой фазы;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $n$  – концентрация носителей заряда (для полимерных диэлектриков  $n = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ );  $e$  – заряд электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. Расчеты значений  $d_i$  по данной формуле показывают, что она составляет порядка 0,4–1,2 мкм.

#### **Заключение**

Таким образом, результаты исследования особенностей токов ТСД электретных пленок на основе образцов композиций ПЭНП+ $\text{TlInSe}_2$ , закристаллизованных в условиях закалки при 273 К, показывают, что на кривых ТСД наблюдаются ряды пиков деполяризации в областях температур, от-

носящихся к высвобождению зарядов из ловушек, связанных как отдельными компонентами (ПЭ и  $\text{TlInSe}_2$ ), так и образовавшейся межфазной поляризацией в поле объемных зарядов. При температуре 445 К на кривых ТСД образцов композиций обнаруживается инверсионный пик с полушириной 3–5 К. В спектрах ТСД на электретных композициях с  $\text{TlInSe}_2$  при температурах 515–520 К обнаруживается деполяризационный пик, связанный с новым центром (ловушек) стабилизации электретных зарядов.

Наполнители  $\text{TlInSe}_2$  с  $p$ -проводимостью и дисперсностью 50–63 мкм в композициях с полиэтиленом играют роль структурообразователя в росте степени кристалличности и в изменении надмолекулярной структуры полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Galikhanov M.F., Ereemeev D.A., Deberdeev R.Y. Elektret in Compounds of Polystyrene with Aerosil. // Russian Journal of Appl. Chem. 2003. V.76. № 10. P. 1651–1654.
2. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потанов В.К. и др. Наноконпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
3. Sessler G.M. Gros B. and evolution of modern electret research // Brazilian Journal of Physics. 1999. V. 29. № 2. P. 220–225.
4. Электреты / Под ред. Г. Сеслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
5. Луцкейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
6. Маггеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001, 327 с.
7. Гусейнов Г.Д., Абдуллаев Г.Б. Пьезофоторезистивный эффект на монокристаллах  $\text{TlInSe}_2$  // ДАН СССР, сер. Физика. 1973. Т. 208. № 5. С. 1052–1054.
8. Годжаев Э.М., Гюльмамедов К.Д. Особенности вольт-амперной характеристики сплавов системы  $\text{TlInX}_2\text{-TlSmX}_2$  // Изв. РАН «Неорганические материалы». 2002. Т. 38. № 12. С. 416–421.
9. Годжаев Э.М., Халилов Х.С., Халилова Х.С., Гусейнов М.А., Сулейманова А.М. Пьезоэлектрические свойства кристаллов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}_2$  // Инженерно-физический журнал. 2003. Т. 76. № 2. С. 76–79.
10. Годжаев Э.М., Рагимов Р.С., Рустамов В.Д. Оптические переключатели на основе монокристаллов  $\text{TlInSe}_2$  / XVIII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектрическим приборам ночного видения. Москва, 25–28 мая 2004 г. С. 110–111.
11. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991, 248 с.
12. Ошмяк В.Г., Тимак С.Г., Шамаев М.Ю. Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя // Высокомолекуляр. соед. Сер.А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1689–1698.
13. Magerramov A.M., Sherman M.Y., O.D. Lesnykh., Kovchagin A.G., Turyshev B.I. The of Polarization and Piezoelektrik Properties of a Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene copolymer. Polymer Science, Ser. A. Vol. 40. № 6. 1998. P. 590–595.

Поступила 02.10.06

## Summary

In work with application of a method thermoactivation spectroscopy [11] spectra of currents of thermostimulated depolarization for composite coronelectret PELD+ $\phi$ vol.% $\text{TlInSe}_2$  are received and investigated them electret properties and a charging condition.



---

## ИНФОРМАЦИЯ

---

5-я международная конференция  
**“ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА  
И ВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ”  
(ВОМ-2007)**

Донецк, 21-25 мая 2007 г.

*Организаторы:*

**МЕЖДУНАРОДНАЯ АССОЦИАЦИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ НАУЧНЫЙ И КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ**  
по перспективам перехода к водородной экономике  
**ПОСТОЯННО ДЕЙСТВУЮЩИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ**  
по водородной обработке материалов

\*

**ОРГАНИЗАЦИЯ ИНДУСТРИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ ООН**  
**МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР ПО ВОДОРОДНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ**  
UNIDO-ICNET

\*

**ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

\*

*Генеральное направление ВОМ-конференций* – водородная экономика и материалы: эффективность и безопасность современных водородоемких производств и проблемы перехода к водородной цивилизации будущего.

*Конкретные задачи ВОМ-конференций* – организовывать широкий обмен информацией и личное общение представителей водородного сообщества стран СНГ и мирового водородного движения, что инициирует новое видение

- проблем перехода к водородной экономике и долгосрочных задач выявления бифуркационных точек на пути к водородной цивилизации,
- задач и путей решения современных производственных проблем, связанных с водородной деградацией материалов, обостряющихся в связи с истечением сроков проектной службы конструкций, коммуникаций и аппаратов многих водородоемких и водородоопасных производств в странах СНГ,
- перспективных задач ближайшего будущего в области физики, химии и физической химии систем водород–конденсированное вещество, в области водородной, термической и пластической обработок конструкционных и функциональных материалов для обеспечения безопасности и эффективности их использования в промышленности, на транспорте и в быту в период коммерциализации водородной экономики.

Узнать больше о ВОМ-конференциях Вы можете, посетив в Интернете портал “Hydrogen Community”, его адрес:

**<http://donntu.edu.ua/hydrogen-community/>**

или в специальных выпусках международного журнала “The International Journal of Hydrogen Energy” (1997, Vol.22, No. 2/3; 1999, Vol.24, No. 9; 2002, Vol.27, No. 7-8; 2006, Vol.31, No.2).

**Адрес для переписки:**

Гольцов Виктор Алексеевич

Котельва Раиса Васильевна

председатель оргкомитета ВОМ-2007

главный ученый секретарь оргкомитета

ДонНТУ, ул.Артема,58, г.Донецк, Украина, 83000

**E-mail: [goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua](mailto:goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua)**

**VII международная научная школа-семинар**  
**“Импульсные процессы в механике сплошных сред”**,  
**XIII международная научная школа-семинар**  
**“Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”**

В третьей декаде августа 2007 года Институтом импульсных процессов и технологий НАН Украины совместно с другими институтами Украины и России будут проведены VII международная научная школа-семинар “Импульсные процессы в механике сплошных сред” и XIII международная научная школа-семинар “Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”. Школы-семинары состоятся на базе одного из пансионатов, расположенных на берегу Черного моря (пос.Коблево Николаевской области).

**Научные направления школ-семинаров**

**VII школа-семинар:**

1. Физические и математические модели сплошных и многофазных сред.
2. Нестационарные волновые процессы в сплошных и многофазных средах.
3. Взаимодействие гидродинамических возмущений с пространственными деформируемыми телами.
4. Физико-механические свойства и структура среды, подверженной импульсному гидродинамическому воздействию.
5. Импульсные источники и технологии.

**XIII школа-семинар:**

1. Физика электрических и оптических разрядов в конденсированных средах.
2. Физика электрического взрыва проводников.
3. Физические свойства плотной неидеальной низкотемпературной плазмы.
4. Физические свойства конденсированной среды, подверженной воздействию импульсных электромагнитных полей.
5. Диагностика воздействия интенсивных потоков энергии на вещество.
6. Перспективные источники и средства генерации высоких плотностей энергии.

Приглашаем всех заинтересованных ученых и специалистов принять участие в работе указанных мероприятий и выступить с докладами.

Тезисы докладов объемом до 3 страниц, оформленные в соответствии с требованиями оргкомитета, принимаются до 15 апреля 2007 г. Стоимость опубликования тезисов одного доклада - эквивалент 10 долларов США на день перечисления. Материалы школ-семинаров будут опубликованы к их началу. Рабочий язык школ-семинаров – русский.

С более подробной информацией о школах-семинарах, в том числе о требованиях к оформлению и подаче тезисов докладов, банковских реквизитах можно ознакомиться на веб-сайте ИИПТ НАН Украины [www.iipt.com.ua](http://www.iipt.com.ua) .

**Адрес оргкомитета:**

**Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины**  
**просп.Октябрьский, 43а**  
**г.Николаев, Украина, 54018**  
**тел.(0512) 22-41-19; (0512) 49-62-09; (0512) 49-62-26**  
**e-mail: [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)**

**Рабочий оргкомитет**

**Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
Институт прикладной физики АН Республики Молдова  
Московское физическое общество  
Объединенное физическое общество РФ – Владимирское региональное  
отделение**

## **Информационное сообщение**

**29.06. – 02.07. 2007 г.**

**В Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова  
будет проходить очередная конференция  
«Долгоживущие плазменные образования и малоизученные  
формы естественных электрических разрядов в атмосфере».**

Принимаются заявки на доклады по следующим направлениям:

1. Шаровая молния: статистическая обработка описаний наблюдений в естественных условиях; экспериментальное и теоретическое моделирование.
2. Описания экспериментов по получению долгоживущих плазменных образований в лабораторных условиях.
3. Экспериментальное и теоретическое исследование свойств эрозионной плазмы.
4. Малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере (огни Св. Эльма, четочная молния, плоская молния и т.п.).

Тезисы издаваться не будут. Отобранные оргкомитетом доклады будут опубликованы в журнале «Электронная обработка материалов».

Заявки с названиями докладов, краткими (10-15 строк) аннотациями и фамилиями авторов присылать по электронной почте: [grig@uniyar.ac.ru](mailto:grig@uniyar.ac.ru), [shir@uniyar.ac.ru](mailto:shir@uniyar.ac.ru) или почтой по адресу: Россия. 150000. Ярославль, ул. Советская, 14, ЯрГУ им. П.Г. Демидова Григорьеву Александру Ивановичу.

Проживание в гостинице, в комнатах на два и на три человека. Предварительная оплата брони обязательна.

Более подробную информацию можно найти на сайте:  
[http://www.uniyar.ac.ru/~grig/BI\\_conference](http://www.uniyar.ac.ru/~grig/BI_conference)