

Макроскопический размерный эффект состава и свойств покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом при индуцированном соосаждении: механизм формирования и следствия

А. И. Дикусар^{a,b,*}, С. С. Белевский^a

^aИнститут прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, 3300, Молдова

*e-mail: aidikusar@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2022

После доработки 13.02.2023

Принята к публикации 17.02.2023

На примере получения сплавов Co-W показано, что наблюдаемые особенности индуцированного соосаждения, включающие макроскопический размерный эффект состава и свойств, а также нанокристалличность, являются следствием того, что индуцирующий агент (комплекс металла-осадителя) представляет собой полимерный комплекс с высокой молекулярной массой. В условиях высокой токовой нагрузки на электролит это приводит к электрохимическому участию молекул воды, образованию поверхностных оксид-гидроксидных слоев, наводороживанию и увеличению концентрации вольфрама в сплаве (следствие «побочной» реакции выделения водорода, подщелачивания и полимеризации индуцирующего агента). При масштабном переносе от лабораторных тестов к промышленной технологии, наряду с поддержанием обычных для электрохимического материаловедения параметров, наличие макроскопического размерного эффекта (зависимости состава и свойств от площади поверхности электроосаждения) требует соблюдения постоянства токовой нагрузки на электролит (объемной плотности тока).

Ключевые слова: электроосаждение, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, индуцированное соосаждение, размерные эффекты, электрохимические покрытия

УДК 66.017

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.01>

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к методам электрохимического получения покрытий на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) обусловлен их высокой микротвердостью, коррозионной стойкостью, каталитическими свойствами в реакции выделения водорода, возможностью управления магнитными свойствами [1–3]. Известны методы их получения в виде тонких пленок и квазиодномерных структур (нанотрубок, нанопроволок, наностержней) [4, 5]. Однако до настоящего времени механизм получения покрытий подобного рода является предметом дискуссий [1, 2, 6, 7]. В [1] получение таких сплавов было отнесено к категории аномального электроосаждения, поскольку классические электрохимические методы управления составом (а также свойствами) неприменимы к процессам получения таких покрытий. В [8] электроосаждение подобного рода было определено как «индуцированное соосаждение» (induced codosition) (комплекс металла группы железа

«индуцирует» осаждение тугоплавкого металла в сплав). Все известные к настоящему времени механизмы этих процессов можно разделить на две группы: осаждение из смешанного комплекса, образующегося в растворе [1, 9], либо взаимодействие интермедиатов (частично восстановленных комплексов металлов группы железа и тугоплавкого металла) на электродной поверхности (см. [2] и ссылки в этом обзоре, а также [7, 10–12]).

Во многих работах эти процессы рассматриваются как каталитические ([11–14] и др.), причем роль катализатора могут играть восстановленный индуцирующий агент (металл-осадитель) [13], комплекс индуцирующего агента [11–12] либо осажденный сплав, который является катализатором восстановления водорода [14]. Часть работ в качестве определяющей рассматривает побочную реакцию выделения водорода (см. [2]). Поскольку получение сплава, как правило, сопровождается этой реакцией, выход по току сплава может быть меньше 100%, причем существенно, а экспериментально доказано, что получение сплава с высоким

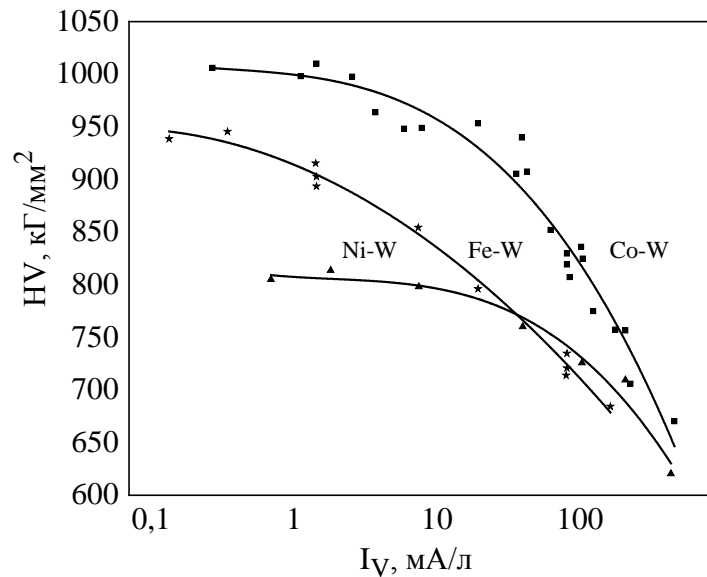


Рис. 1. Влияние объемной плотности тока на микротвердость поверхности покрытий [17].

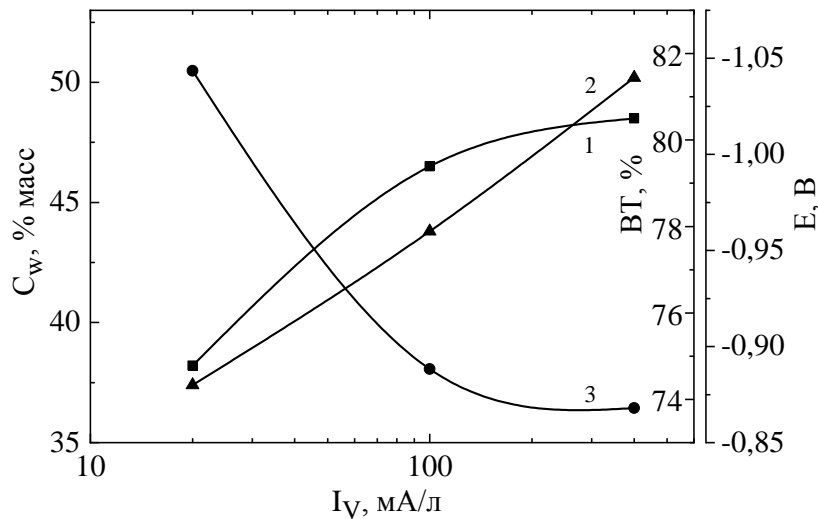


Рис. 2. Влияние объемной плотности тока при электроосаждении Co-W покрытий плотностью тока 2 А/дм² из цитратного электролита на концентрацию W в сплаве (1), потенциал (2) и выход по току (3) [23].

содержанием тугоплавкого металла имеет место в сочетании с низким выходом по току [15].

К существенным, безусловно, связанным с механизмом осаждения особенностям покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, следует также отнести макроскопические размерные эффекты их состава и свойств [16–23]. Они заключаются в том, что при фиксированном составе электролита, его объеме, pH и температуре осаждения, плотности тока (потенциале) состав получаемых покрытий, а также их свойства зависят от площади поверхности, на которую осаждается сплав. Следует подчеркнуть, что эффект наблюдается не только при поддержании плотности тока электроосаждения постоянной [16, 18–22], но и при постоянном потенциале [17, 23]. В [23] показано, что природа формирования может быть различной.

Как продемонстрировано в [16–21] и обобщено в [22], факт образования поверхностных оксид-гидроксидных слоев и наводоро-

живание поверхности, размеры, структура, состав и концентрация которых зависят от объемной плотности тока (ОПТ) (мА/л), приводит к уменьшению микротвердости поверхности (рис. 1). Следует подчеркнуть, что ОПТ можно рассматривать также как токовую нагрузку на электролит. В условиях фиксированной плотности тока электроосаждения рост ОПТ приводит к снижению микротвердости. В то же время наличие окисленной поверхности приводит к повышению коррозионной стойкости. Следовательно, повышение ОПТ, то есть токовой нагрузки на электролит, при фиксированной плотности тока электроосаждения и постоянном объеме ванны равносильно повышению площади электроосаждения, что вызывает снижение плотности тока коррозии полученной таким образом поверхности [21].

Показано также, что при поддержании плотности тока постоянной рост токовой нагрузки на

Таблица 1. Состав электролита и температура электроосаждения

Состав	Концентрация (моль/л),
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,2
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,2
H ₃ BO ₃	0,65
Лимонная к-та C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	0,04
Цитрат натрия Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O	0,25
pH	6,8
Температура °C	80

электролит приводит к росту величины потенциала, снижению выхода по току и увеличению содержания вольфрама в сплаве (рис. 2). Иными словами, при фиксированной плотности тока электроосаждения потенциал, выход по току и состав покрытий зависят от площади поверхности электрода [23]. Решение этой проблемы представляет собой одну из основных задач электрохимической технологии – масштабного переноса от лабораторных испытаний к промышленной технологии, причем как в сторону увеличения поверхности, так и ее уменьшения, например, при микрообработке. При этом ОПТ (мА/л) можно рассматривать в качестве количественного показателя токовой нагрузки на электролит.

Таким образом, в настоящее время можно говорить, по крайней мере, о двух типах макроскопических размерных эффектов покрытий, получаемых при индуцированном соосаждении: 1) влиянии размеров поверхности (объемной плотности тока) на состав и свойства поверхностного слоя, и 2) изменении соотношения компонентов сплава (металла-осадителя и тугоплавкого металла) в его объеме. При этом увеличение объемной плотности тока по-разному влияет, например, на микротвердость. Если в первом случае рост ОПТ приводит к уменьшению микротвердости, то во втором имеет место увеличение концентрации тугоплавкого металла в сплаве, что должно приводить к повышению микротвердости.

Однако наблюдаемые эффекты никак не следуют из известных к настоящему времени механизмов индуцированного соосаждения [1, 2, 6, 7, 11–14]. Не исключено, что причиной этого является тот факт, что все эти механизмы являются электрохимическими, не учитывающими в должной мере состав и структуру комплексов, являющихся составными частями электролитических ванн, из которых осуществляется процесс. Вместе с тем в ряде более ранних работ [9, 24, 25] было показано, что в состав растворов входят фракции комплексов с высокой молекулярной массой, превышающей молекулярную массу витамина В₁₂, а из [21]

следовало, что подобные структуры агломератов комплексов удобно описывать математическими моделями характерными для фрактальных систем.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию влияния токовой нагрузки на электролит и свойства покрытий, получаемых индуцированным соосаждением (на примере осаждения Co-W сплавов из цитратного раствора), с целью определения природы их формирования и, как следствие, разработке методов управления составом и свойствами. При этом следует подчеркнуть, что сам факт подобного влияния наблюдается только для индуцированного соосаждения сплавов металлов группы железа с вольфрамом [16–23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже приводятся результаты исследования состава Co-W покрытий, электроосажденных из цитратного электролита при различных условиях индуцированного соосаждения, а также результаты изменений состава электролита в процессе электроосаждения. Состав и температура ванны приведены в табл. 1.

Электроосаждение проводили в гальваностатических условиях при различных плотностях тока от 1 до 5 А/дм², а также в потенциостатических условиях при потенциалах – 0,7 и – 1,1 В (нас. Ag/AgCl электрода сравнения) (потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT302N). Покрытия получали как в условиях естественной конвекции, так и при наличии перемешивания магнитной мешалкой. Ряд экспериментов проводился с применением платинового вращающегося дискового электрода (ВДЭ) диаметром 3 мм. Перед измерениями его поверхность подвергали анодно-катодной обработке в 35%-й азотной кислоте: анодная – при потенциале +1 В до снижения величины анодного тока менее 0,0002 А; катодная – при потенциале – 0,2 В до достижения пикового значения (и последующего начала снижения) катодного тока восстановления. Поскольку, как уже отмечено выше, свойства и состав зависят от

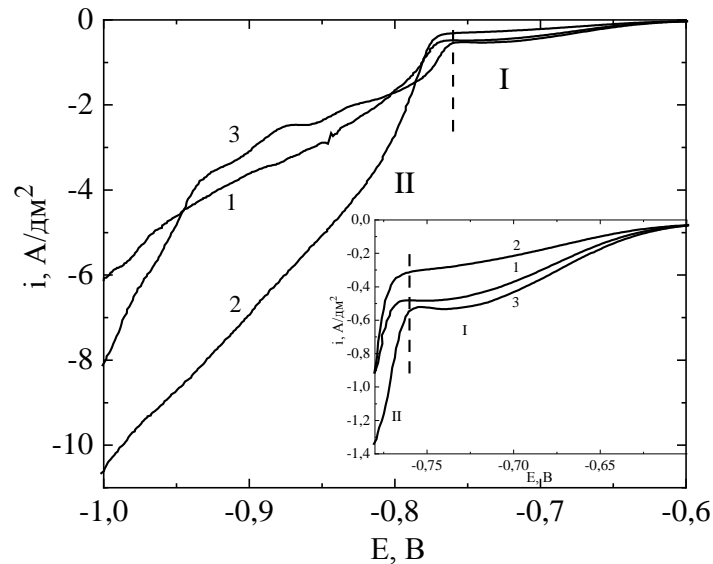


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (10 мВ/с), полученные при 80 °С в цитратном электролите индуцированного соосаждения сплава С-W на вращающемся с частотой (об/мин) 200 (1) и 2000 (2) дисковом электроде, а также на проволочном платиновом электроде при естественной конвекции (3).

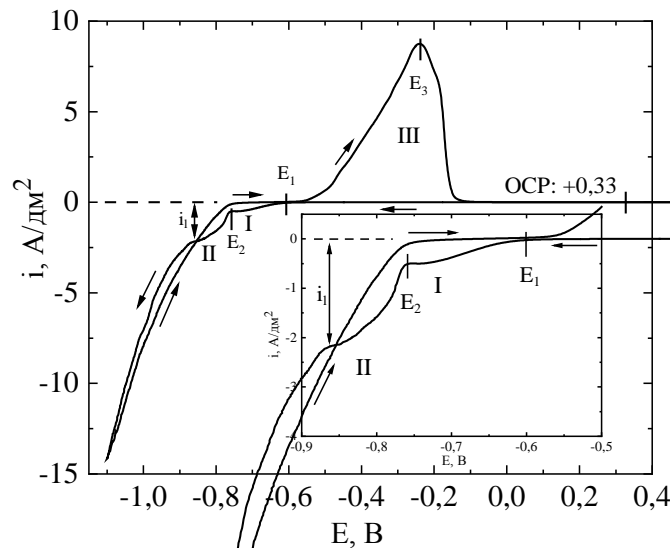


Рис. 4. Кривые ЦВА, полученные при естественной конвекции на платиновом проволочном электроде в цитратном электролите при 80 °С и скорости сканирования 10 мВ/с.

объемной плотности тока (I/V), ее варьировали от 20 до 400 мА/л изменением площади поверхности электроосаждения в пределах 0,5–8 см² и объема электролита от 50 мл до 1 л. Осаждение проводили на медные подложки, на которые предварительно наносили никелевый подслоя из электролита никелирования при плотности тока 30 мА/см² в течение 60 с. Толщина подслоя составляла ~ 0,5 мкм. Электроосаждение в описанных выше условиях проводили без разделения анодного и катодного пространств с применением нерастворимых графитовых анодов.

Предварительно для определения условий электроосаждения – растворения поверхностных слоев регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) на Pt электроде в трехэлектродной ячейке (вспомогательный платиновый электрод 1 см², электрод сравнения – нас.

Ag/AgCl электрод) при температуре 80 °С и скорости развертки потенциала 10 мВ/с. С использованием ВДЭ регистрировали поляризационные кривые при различных скоростях вращения, а с целью изучения структуры образующихся поверхностных слоев применяли метод спектроскопии электрохимического импеданса.

Состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом (X-Calibur-Xenometrix). В использованном варианте метода определялись только тяжелые элементы (Co, W, Cu и Ni (элементы подложки)). Как правило, вследствие достаточно высокой толщины покрытий (~ 20–70 мкм) регистрировались только концентрации (масс) Co и W.

Поскольку, как указывалась ранее [19–21], одной из причин макроскопического размерного эффекта состава и свойств получаемых покрытий

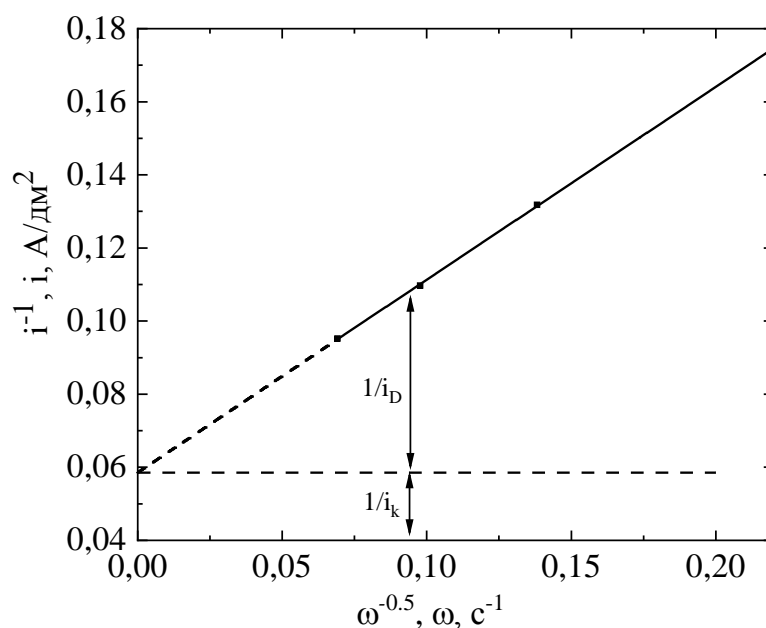


Рис. 5. Зависимость плотности тока от частоты вращения диска при потенциале $-1,0$ В в координатах Коутцецкого–Левича.

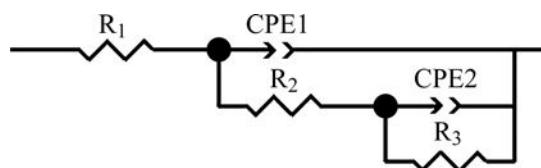
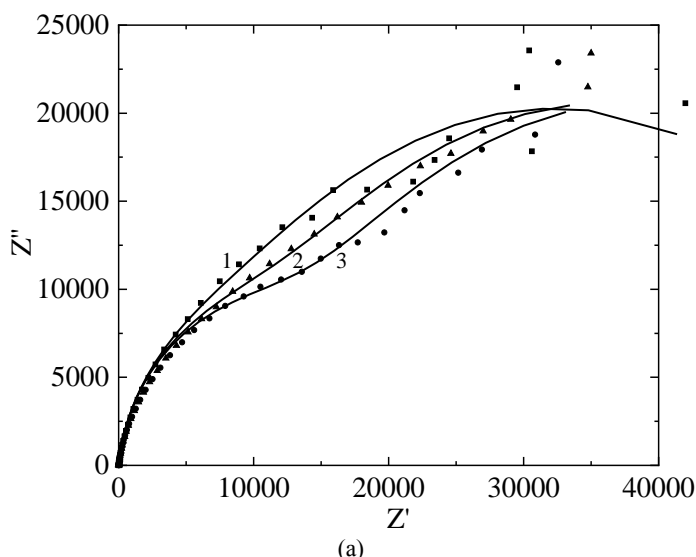


Рис. 6. Годографы спектров электрохимического импеданса, полученные на ВДЭ (об/мин) при естественной конвекции (1), 200 (2) и 2000 (3) в исследуемом электролите при стационарном потенциале после выдержки электрода при $-0,7$ В в течение 10 мин (а) и соответствующая эквивалентная схема (б).

является скорость изменения объемной концентрации комплекса металла-осадителя, в процессе электроосаждения регистрировали спектр пропускания исследуемого цитратного электролита (спектрофотометр Spesord M40).

С учетом концентраций тяжелых элементов определяли выход по току (измерением массы покрытий). Время осаждения и в гальваностатических, и в потенциостатических условиях составляло 0,5–1,5 часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродные процессы и структура поверхности

На поляризационной кривой электровосстановления, полученной при исследовании

электролита, можно выделить две характерные области, которые обозначим как I и II (рис. 3). Электродные процессы, протекающие в этих областях, кардинально различаются в зависимости от гидродинамических условий процесса. Если в области II наблюдается увеличение плотности тока с ростом скорости вращения, то в области I имеет место аномальное снижение плотности тока при увеличении частоты вращения ВДЭ. Следует отметить, что аналогичное снижение наблюдалось также при восстановлении цитратного комплекса железа [26] (в электролите без вольфрамата). Причины такого эффекта требуют дальнейшего детального изучения.

Очевидно, что область потенциалов I является областью, предшествующей осаждению сплава,

поскольку он (сплав) при этих потенциалах не образуется (отсутствие анодного пика растворения на ЦВА при сканировании до потенциала $-0,76$ В). Как следует из результатов, представленных на рис. 3 и 4, сплав образуется при катодном потенциале, превышающем $-0,76$ В (E_2 на рис. 4). Именно при достижении этого потенциала имеет место рост плотности тока (соответствующий восстановлению цитрата кобальта (II)), а на ЦВА наблюдается характерный пик анодного растворения при потенциале E_3 (рис. 4), чего не наблюдается при потенциалах, соответствующих I.

Область II является областью смешанной кинетики, а кинетический ток составляет существенную долю общего тока (рис. 5). Это, в свою очередь, означает, что корректный анализ требует учета не только видимой, но и истинной поверхности при расчете плотности тока.

Как следует из [26] (на примере получения сплавов Fe-W), в области потенциалов I имеет место восстановление вольфрамат-иона до некоторой промежуточной степени окисления, причем степень окисления, что вполне вероятно, зависит от потенциала. Оксид-гидроксидные, вольфрамсодержащие слои, ответственные за наблюдаемые результаты, получены следующим образом: при потенциале $-0,7$ В осуществляли осаждение в течение 10 минут. После чего при стационарном потенциале регистрировали спектр электрохимического импеданса. На рис. 6 приведены годографы спектров, полученные при различных скоростях вращения ВДЭ. В качестве эквивалентной схемы при аппроксимации данных применяли схему, ранее использованную в [27] для процесса электроосаждения сплава Co-W из цитратного раствора (рис. 6б). Эта схема предполагает наличие емкости (СРЕ1) двойного слоя, суммарного сопротивления (R_2) пористого оксидно-гидроксидного слоя и электролита в порах данного слоя, емкости (СРЕ2) сформированной, протекающим на поверхности оксидно-гидроксидного слоя, процессом (вероятнее всего, адсорбции) и, соответствующего ему, сопротивления переносу заряда (R_3) (рис. 6б). Следует отметить, что: а) емкость СРЕ1 с точностью $\pm 2,5\%$ не зависит от скорости вращения диска (0–2000 об/мин), что вполне естественно для обычных размеров двойного слоя; б) величина емкости СРЕ1 ($\approx 87 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) минимум в 1,5 раза выше стандартных значений двойного электрического слоя ($20\text{--}60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Что касается области разделения зарядов СРЕ2, ее емкость: а) в несколько раз превышает значение СРЕ1, б) зависит от скорости перемешивания, увеличиваясь с ростом последней (табл. 2). Это означает, что данная

область имеет размеры настолько большие, что на ее величину влияют касательные напряжения гидродинамического пограничного слоя. Кроме того, с увеличением скорости перемешивания увеличивается сопротивление R_3 , следствием чего является снижение плотности тока при росте скорости вращения ВДЭ (рис. 3). Поскольку эквивалентная схема (рис. 6б) предполагает наличие адсорбционного слоя на электродной поверхности [27], следует принять, что адсорбированный комплекс – это комплекс с высокой молекулярной массой.

Ранее отмечалось, что влияние объемной плотности тока, то есть величины токовой нагрузки на электролит, на состав и свойства покрытий является следствием высокой скорости изменения концентрации комплекса металла-осадителя (комплекса металла группы железа) (см., например, [22]). А это, в свою очередь, происходит тогда, когда аналитическая концентрация металла группы железа значительно выше концентрации комплекса. То есть необходимо принять, что комплекс металла-осадителя – это «полимерподобная» трехмерная структура с высокой молекулярной массой. Ранее в [28, 29] было показано, что цитратные комплексы железа в нейтральной и щелочной среде (при $\text{pH} > 4$) образуют полимеры с молекулярной массой $\sim 2 \times 10^5$. Отмечено также, что это линейная, цепочечная структура [28, 29]. И при молярной концентрации сульфата кобальта, равной 0,2 (см. табл. 1), молярная концентрация комплекса будет равна $\sim 1,5 \times 10^{-4}$. При такой концентрации индуцирующего агента должно иметь место влияние токовой нагрузки на электролит, причем тем в большей степени, чем выше площадь поверхности осаждения, потому что при ее увеличении растет токовая нагрузка.

Кажется разумным предположить, что это характерно и для цитратов Со. Стоит учесть, что порядок приготовления электролита является стимулирующим фактором для формирования полимеров со структурой, указанной в [28, 29]: вольфрамат натрия (кристаллический или растворенный) добавляется в раствор последним компонентом и при смешивании/растворении вызывает сильное локальное подщелачивание, приводящее к формированию нерастворимого гидроксида кобальта (наблюдается визуально), который в дальнейшем во времени переходит в растворимую форму – цитратные комплексы или коллоидные частицы. Подобным стимулирующим фактором выступает и подщелачивание приэлектродного пространства в процессе индуцированного соосаждения сплава. Роль различных фракций цитратного электролита для

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы

Частота вращения (об/мин)	R1, Ом·см ²	CPE1-T, мкФ/см ²	CPE1-P	R2, кОм·см ²	CPE2-T, мкФ/см ²	CPE2-P	R3, кОм·см ²
0	0,96	87,7	0,92	1,34	274,5	0,8	2,8
200	0,96	89,1	0,92	1,34	406,0	0,8	3,2
2000	0,96	84,9	0,92	1,34	541,8	0,8	3,4

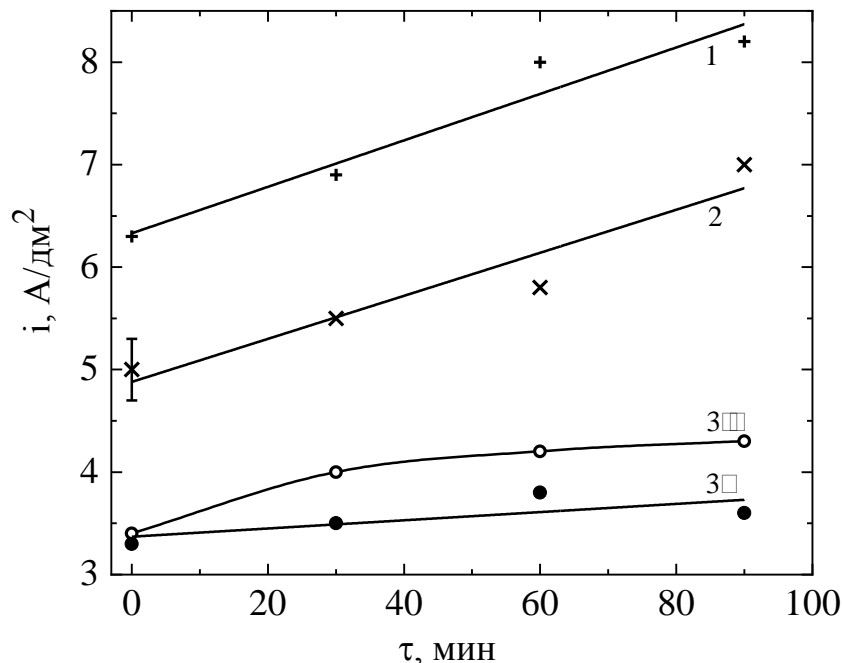


Рис. 7. Изменение во времени плотности тока, рассчитанного на видимую поверхность при потенциале $-1,1$ В для электродов площадью (см²) 1 (1), 2 (2), 5 (3) при естественной конвекции (1, 2, 3') и при перемешивании (3'').

получения сплавов Co-W (высоко- и низкомолекулярной) [24, 25] будет рассмотрена ниже.

Таким образом, аномальное влияние гидродинамики на емкость (CPE2 – область разделения зарядов) в области потенциалов, предшествующих области получения сплава, а также снижение плотности тока при увеличении скорости перемешивания являются следствием адсорбции на электродной поверхности комплексов с высокой молекулярной массой (Co-цитрат и Co-W-цитрат).

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ КАК СЛЕДСТВИЕ СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛА-ОСАДИТЕЛЯ

Обнаруженные и исследованные ранее макроскопические размерные эффекты химического состава и свойств поверхностей (влияние размеров поверхности электроосаждения на состав и свойства) были получены при индуцированном соосаждении в гальваностатических условиях [16–23]. Но они проявляются и при поддержании постоянного потенциала (рис. 7). Причина наблюдаемого эффекта (снижения плотности тока при увеличении площади поверхности) обусловлена смешанной кинетикой процесса

электроосаждения, в соответствии с которой плотность тока, рассчитанная на видимую поверхность, должна снижаться при увеличении поверхности, поскольку плотность кинетического тока определяется ее истинной, а не видимой поверхностью. Так, например, при коэффициенте шероховатости ~ 10 увеличение видимой поверхности в 5 раз приводит к увеличению ее истинной поверхности в 50 раз. Но поскольку регистрируемый ток является смешанным диффузионно-кинетическим, то при длительном электролизе (~ 1 час) плотность тока в расчете на видимую поверхность снизилась только \sim вдвое (см. результаты для площадей поверхности в 1 и 5 см², рис. 7). Следует отметить, что подобное снижение наблюдается при относительно длительном электролизе, в течение которого получается слой осадка порядка 15 мкм. В начальный момент времени регистрируемые значения тока совпадают, что следует из сравнения токов при отсутствии и при наличии перемешивания (на рис. 7 при $\tau = 0$ для всех поверхностей показаны установившиеся значения плотностей тока). Феномен проявления влияния объемных свойств электролита только во времени следует также из факта, что поляри-

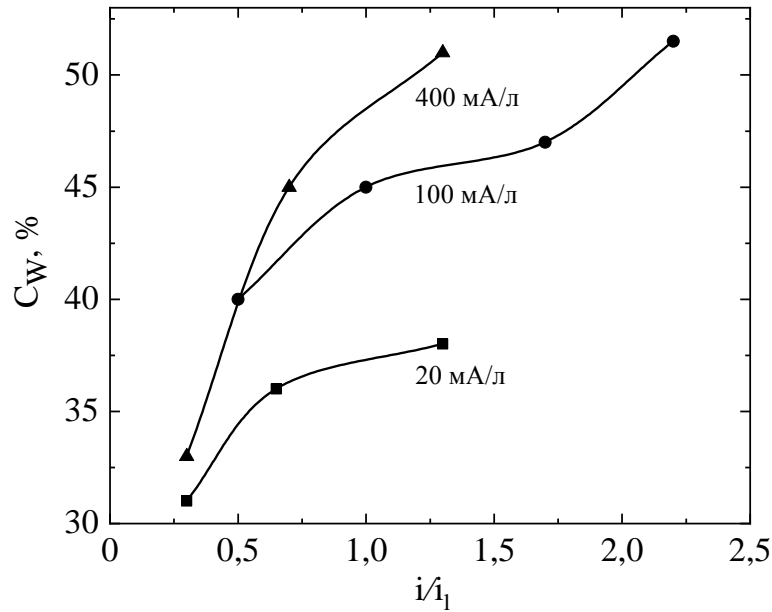


Рис. 8. Зависимость концентрации W в сплаве от отношения плотности тока к предельной плотности i_1 при различных значениях объемной плотности тока.

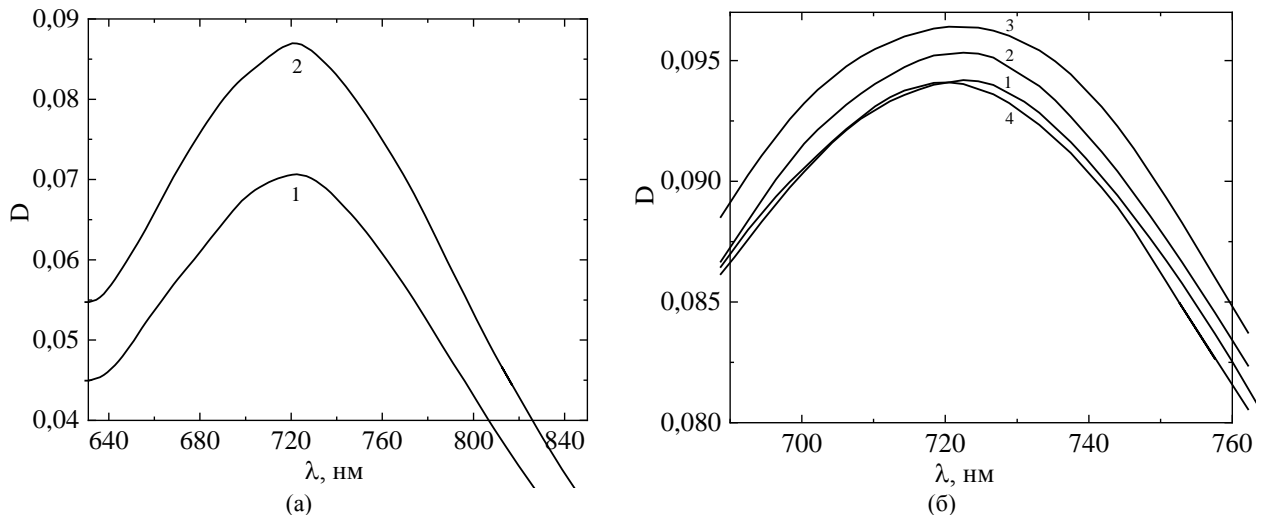


Рис. 9. Спектры поглощения раствора: (а) – исходного (1) и после степени эксплуатации 1,8 А час/л (2); (б) – до электроосаждения (1), после потенциостатического (-1,1 В) электроосаждения в течение 15 мин на поверхность площадью (см²) 1 (2) и 5 (3), а также после электроосаждения и выдержки электролита в течение суток (4).

зационные кривые, регистрируемые в электролите разного объема (рис. 3), совпадают.

Влияние на измеряемую величину перемешивания и ее рост во времени являются свидетельством диффузионно-кинетического характера тока (кинетического, поскольку во времени увеличивается шероховатость, а следовательно, истинная поверхность).

На рис. 8 приведены зависимости концентрации вольфрама в покрытии, полученные при электролизе в течение 1,5 часа, для гальваностатического электроосаждения. Они получены из растворов различного объема (от 50 мл до 1 л), плотностей тока от 0,85 до 5 А/дм², площадей поверхности от 0,5 до 8 см² и представлены в виде зависимости от i/i_1 (i_1 – плотность предельного тока) (см. рис. 4). В условиях

естественной конвекции при температуре 80 °С величина i_1 принимала значение 2,3 А/дм² (рис. 4). Видно, что концентрация в сплаве увеличивается как с ростом поверхностной плотности тока, так и ОПТ (рис. 8), достигая почти 55% по массе.

Величина ОПТ определяет скорость изменения концентрации металла-осадителя. Действительно, в соответствии с законом Фарадея она имеет вид:

$$\Delta C / \tau = \eta EI / V = \eta E_i S / V, \quad (1)$$

где I – ток; V – объем электролита; E – электрохимический эквивалент; η – выход по току; i – плотность тока; S – площадь поверхности; ΔC – разница концентраций; τ – время.

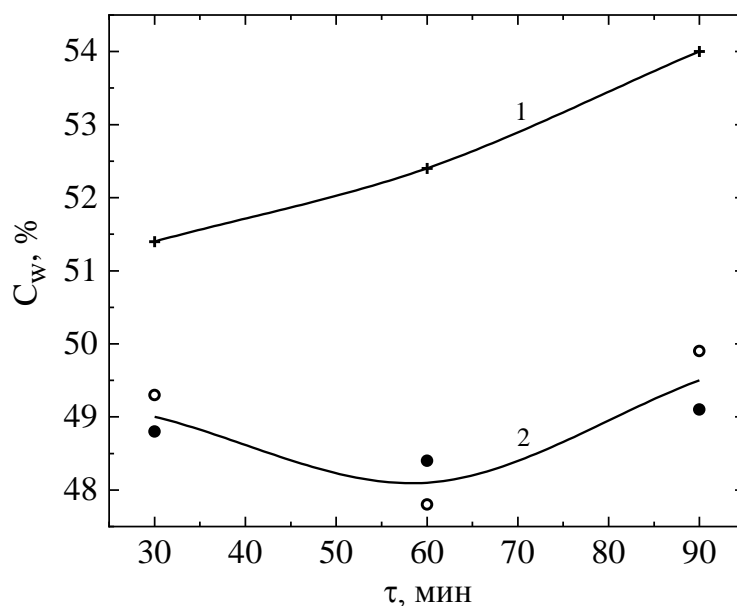


Рис. 10. Временные зависимости концентрации W в сплаве при потенциостатическом электроосаждении ($-1,1$ В) на электроды площадью (см^2) 1 (1) и 5 (2) как при перемешивании, так и естественной конвекции (2).

Изменение же концентрации комплекса металла-осадителя, являющегося индуцирующим агентом, является функцией времени:

$$\Delta C = \eta E_i S \tau / V. \quad (2)$$

При выполнении (1), (2) концентрация металла-осадителя в объеме электролита должна уменьшаться с ростом ОПТ, времени и площади поверхности.

На рис. 9а показаны оптические спектры поглощения в видимой области с максимумом поглощения при $\lambda = 730$ нм для исходного раствора (спектр 1) и после эксплуатации электролита 1,8 А·час/л (спектр 2). Как видно, для раствора после длительной его эксплуатации оптическая плотность увеличивается, что является следствием роста концентрации низкомолекулярной фракции электролита. На рис. 9б представлены аналогичные спектры поглощения до обработки (1) и после электроосаждения при $-1,1$ В в потенциостатических условиях в течение 15 мин на площади 1 см^2 (2) и 5 см^2 (3), а также при выдержке проработанного электролита в течение суток после электроосаждения (4). Видно, что: а) в процессе электролиза наблюдаются изменения состава электролита; б) эти изменения тем выше, чем больше площадь поверхности; в) после выдержки электролита в течение нескольких суток после электролиза оптические свойства раствора восстанавливаются, возвращаются в исходное состояние.

Следует обратить внимание, что и в этом случае оптическая плотность раствора в процессе электролиза увеличивается, а не уменьшается. При постоянстве аналитической

концентрации (в пределах времени осаждения единичного покрытия) увеличение концентрации низкомолекулярной формы является следствием уменьшения концентрации полимерного комплекса, которая со временем возвращается (приближается) к исходному значению (рис. 9б).

Увеличение концентрации низкомолекулярной фракции может быть исключительно следствием уменьшения концентрации комплекса металла-осадителя, представляющего собой комплекс с высокой молекулярной массой (его разрушения при выполнении функции катализатора на составляющие). Кроме того, процесс перехода низкомолекулярный продукт \leftrightarrow высокомолекулярный медленный.

Таким образом, полученные результаты являются еще одним свидетельством того, что комплекс металла-осадителя является комплексом с высокой молекулярной массой, который, являясь катализатором восстановления вольфрама в сплав, разрушается, переходя в низкомолекулярный продукт. Наблюдается и обратный переход, который, как будет показано ниже, зависит от рН, однако в условиях описываемых экспериментов это крайне медленный процесс.

В соответствии с (1), (2) изменение объемной концентрации комплекса металла-осадителя должно зависеть как от площади поверхности, так и от времени, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 10 и 11. Наблюдаемые колебания концентрации W в сплаве не могут быть ошибкой эксперимента, поскольку они регулярно повторялись в разных опытах и характеризовались низким разбросом значений концентрации тугоплавкого компо-

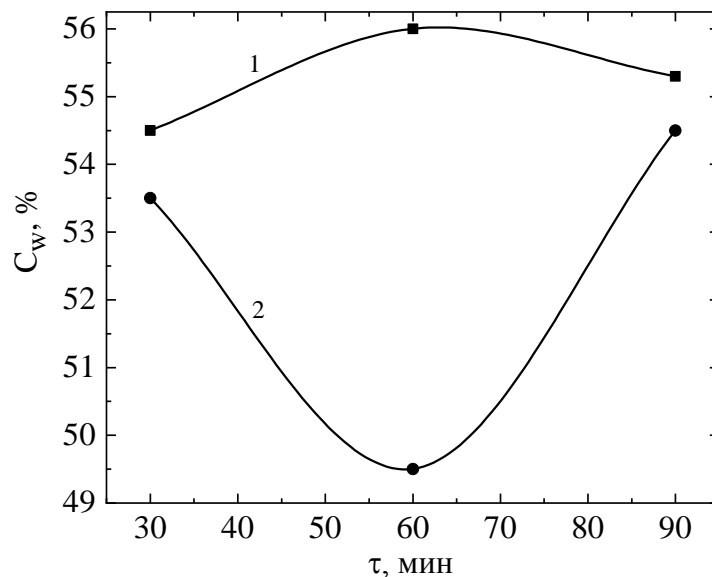


Рис. 11. Временная зависимость концентрации W в сплаве при потенциостатическом электроосаждении (-1,1 В) для электролита, проработавшего 1,8 А·час/л (1) и исходного (2).

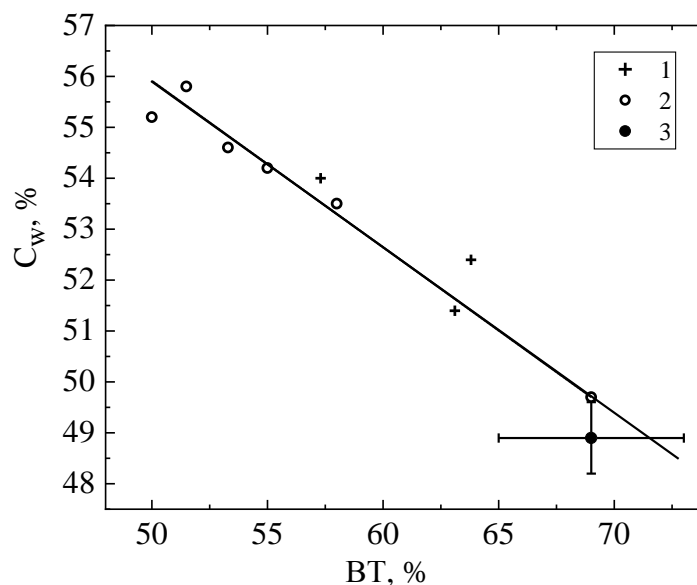


Рис. 12. Зависимость концентрации W в сплаве от выхода по току при потенциостатическом осаждении (-1,1 В) на электроды площадью поверхности (см²) 1 (1), 2 (2) и 5 (3) для различного времени электроосаждения.

нента как при наличии перемешивания раствора, так и в его *отсутствии*.

Следует обратить внимание, что при уменьшении объемной концентрации индуцирующего агента концентрация W в покрытии не уменьшается, а растет или имеет колебательный характер (рис. 10 и 11). Кроме того, она увеличивается при длительной проработке электролита (рис. 9а и 11). Совокупность представленных результатов можно объяснить, если предположить наличие нескольких источников (путей) поступления W в сплав: а) через непрерывное (в течение всего процесса электроосаждения) образование интермедиата, формируемого на стадии I (рис. 3 и 4); б) при восстановлении на стадии II из Co-W-цитратного полимерного комплекса, образующегося в растворе. Более того, вероятно, соотношение W и Co в этом

комплексе смещается при длительной эксплуатации электролита в сторону увеличения содержания W. Это предположение представляется вполне естественным, поскольку в сплаве содержание Co (в атомных %) больше 70, то есть именно в таком соотношении компоненты переходят в сплав, увеличивая концентрацию W в растворе и, как следствие, в покрытии. Результаты детального исследования колебательного характера концентраций компонентов в сплаве будут представлены в отдельном сообщении.

Влияние побочной реакции выделения водорода на состав покрытий

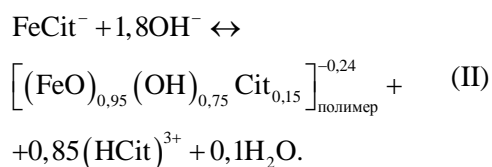
На основе более ранних работ (см. [13, 30–33], а также обзор [2]) и по

результатам экспериментов, представленных в настоящей работе, можно сделать вывод о существенном влиянии побочной реакции выделения водорода на концентрацию W (или вообще тугоплавкого металла) в сплаве при индуцированном соосаждении. На рис. 12 приведена зависимость концентрации W от выхода по току сплава при электроосаждении в потенциостатическом режиме ($-1,1$ В) для различных площадей поверхности и различных времен/длительностей осаждения (результаты для электрода с площадью поверхности 5 см^2 получены как при естественной конвекции, так и при перемешивании). Имеет место единая зависимость для существенно различающихся условий эксперимента. Качественно это подтверждается результатами гальваностатического эксперимента (рис. 2), в соответствии с которым концентрация W в покрытии увеличивается с уменьшением выхода по току, то есть при увеличении доли побочной реакции выделения водорода. Поскольку реакция выделения водорода



сопровождается подщелачиванием, логично предположить, что именно подщелачивание приэлектродной области электролита вызывает увеличение концентрации тугоплавкого компонента сплава. Ранее это было отмечено, в частности, в работах [26, 27].

При этом следует принять во внимание, что повышение рН приводит к полимеризации цитратного комплекса металла-осадителя. Применительно к цитратному комплексу Со полимеризация имеет место при $\text{pH} > 5$ [34], а для аналогичного комплекса Fe – при $\text{pH} > 4$ [29]. Как показано в [29], полимеризация цитрата Fe происходит в соответствии с реакцией:



Согласно же [25] на основе разделения цитратных комплексов кобальта с применением гель-фильтрации установлено, что сплав получается только при наличии в электролите высокомолекулярного компонента. Следовательно, металл-осадитель является ядром полимерного цитратного комплекса.

Результаты настоящего эксперимента позволяют ответить на вопрос о роли реакций (I) и (II) в формировании макроскопического размерного эффекта, в частности, влияния объемной плотности при гальваностатическом электроосаждении на содержание тугоплавкого металла

в покрытии. Поскольку концентрация комплекса-полимера существенно ниже его аналитической концентрации, при высокой скорости ее изменения (то есть больших I_v) снижается предельная плотность тока i_l , так как она определяется объемной концентрацией комплекса-полимера, потенциал смещается в катодном направлении (см. рис. 2), что увеличивает долю побочной реакции, приводит к уменьшению выхода по току основного процесса и увеличению доли реакции (I). Это, в свою очередь, приводит к локальному повышению рН, смещению равновесия в сторону полимеризации комплекса (аналог реакции (II)) и, как следствие, росту концентрации W в сплаве (рис. 12), поскольку согласно [25] сплав образуется только при наличии в электролите высокомолекулярного компонента.

Одновременно можно заключить, что роль реакции (I) состоит не в том, что водород является восстановителем интермедиатов металла группы железа и тугоплавкого металла, а в локальном изменении рН, обеспечивающем формирование катализатора – полимерного цитратного комплекса металла-осадителя.

Необходимо отметить, что получающееся наноструктурированное покрытие (при достаточно высоких концентрациях W в сплаве) представляет собой набор ламелей цепочечного полимера, описанного в [35, раздел 2.1.8], размером ~ 8 нм (рис. 13). Согласно [35] такие структуры получаются при кристаллизации полимеров из растворов, что лишнее подчеркивает принципиальную особенность сплавообразования при индуцированном соосаждении металлов группы железа с вольфрамом, то есть полимерный характер комплекса индуцирующего агента.

ЕДИНАЯ ПРИРОДА МАКРОСКОПИЧЕСКОГО РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Макроскопический размерный эффект (зависимость состава и свойств покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, от площади поверхности) проявляется по-разному, что дает основания говорить о разных его типах (формах) (см. рис. 1 и 2). Во-первых, он проявляется, как изменение состава поверхностного слоя и микротвердости (рис. 1). Другой вид его состоит в изменении состава покрытия в объеме (рис. 2). При этом объемная плотность тока (или площадь поверхности при фиксированных поверхностной плотности тока и объеме электролита) различным образом влияет на состав, а следовательно, и

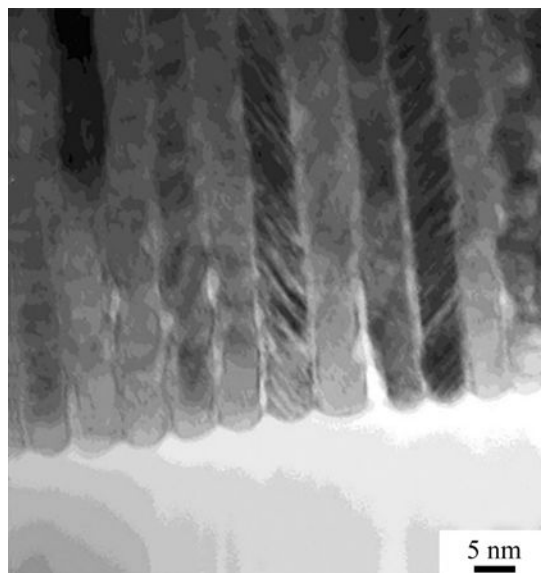


Рис. 13. Наноструктура Co-W покрытия из глюконатной ванны [36].

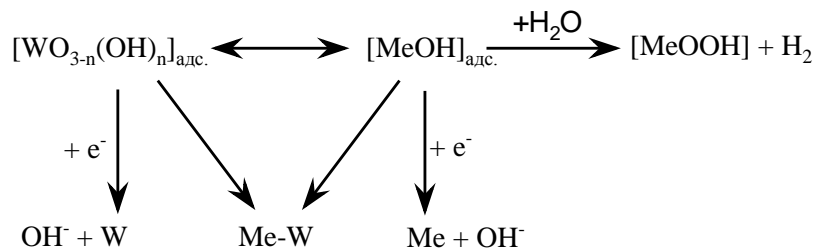


Рис. 14. Схема формирования сплава и образования поверхностных слоев.

свойства. В первом случае ее увеличение приводит к снижению микротвердости (рис. 1), а во втором – к росту концентрации W в покрытии (рис. 2) и, следовательно, увеличению микротвердости.

Как показано в [21], первая форма эффекта обусловлена особенностями нанонуклеации, а именно включением при определенных условиях реакции взаимодействия интермедиата с молекулами растворителя (воды) (рис. 14). Схема на рис. 14 представляет собой заключительную стадию общего процесса. Образование интермедиатов происходит на ранних стадиях. На стадии I (рис. 3) образуется «вольфрамовый кластер» (термин из [7]) (промежуточный продукт восстановления вольфрама, один из вариантов которого (т.н. «вольфрамовая синь») условно представлен на рис. 14). При достижении потенциала $-0,76$ В происходит: а) восстановление цитратного комплекса Co, промежуточный продукт восстановления которого (т.н. «железный кластер» [7]) взаимодействует с интермедиатом вольфрама («вольфрамового кластера») на электродной поверхности; б) восстановление Co-W-цитратного комплекса. Степени заполнения поверхности вышеуказанными процессами определяют соотношение компонентов в сплаве (путем формирования концентрации вольфрама в сплаве). Но при высокой

скорости уменьшения концентрации индуцирующего агента и (или) Co-W-цитратного комплекса (высокой I_v) возникает альтернатива, следствием чего будет включение в реакцию растворителя (воды) (рис. 14). Это приводит к образованию поверхностного оксид-гидроксидного слоя и наводороживанию металлической фазы, и, как следствие, к снижению измеряемой микротвердости. Совершенно очевидно, что этот процесс является следствием уменьшения поверхностной концентрации полимерного комплекса вследствие роста объемной плотности тока (см. (1)).

В то же время снижение объемной концентрации металла-осадителя при поддержании постоянной плотности тока осаждения приводит к сдвигу потенциала в катодном направлении, включению в процесс реакции (I), локальному повышению pH, ускорению полимеризации комплекса металла-осадителя и, как следствие, увеличению концентрации W в покрытии (рис. 2). Как показано в [37] на примере электроосаждения Fe-W сплавов из цитрат-глюколятного электролита, увеличение концентрации вольфрама приводит к изменению структуры сплава из-за образования не только твердых растворов, но и интерметаллидов. Кроме того, именно уменьшение поверхностной концентрации комплекса металла-осадителя

ведет к уменьшению размеров зародышей при образовании новой фазы, что приводит к нанокристалличности поверхности, а, следовательно, повышению микротвердости [21]. Увеличение концентрации W в покрытии сопровождается переходом от кристаллической структуры к нанокристаллической (см., например, [38], а также [35]). Иными словами, получение нанокристаллических покрытий при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами является следствием полимерной формы комплекса металла-осадителя. Полимерная форма комплекса, очевидно, является также причиной того, что описание особенностей нанонуклеации из этих электролитов удастся осуществить, если принять, что они обладают свойствами фразктальности [21]. При этом следует учитывать, что концентрация W в покрытии зависит не только от ОПТ, но и от поверхностной плотности тока i (рис. 8).

ВЫВОДЫ

1. Представленные выше результаты показывают, что принципиальной особенностью комплекса индуцирующего агента (в условиях описываемых экспериментов цитратного комплекса кобальта) является его полимерный характер (линейная структура с молекулярной массой $\sim 2 \times 10^5$).

2. Его восстановление с образованием сплава приводит к формированию нанокристаллической структуры (вытянутые перпендикулярно поверхности ламели со средним размером ~ 8 нм).

3. Образование подобной структуры происходит вследствие взаимодействия индуцирующего агента с продуктом восстановления W (высокомолекулярного W комплекса, образующегося при потенциалах, предшествующих восстановлению Co-W комплекса). То, что это тоже высокомолекулярный комплекс, свидетельствуют результаты анализа спектров электрохимического импеданса (область разделения зарядов подвергается воздействию касательных напряжений гидродинамического пограничного слоя).

4. При постоянстве аналитической концентрации комплекса металла-осадителя вследствие образования полимера с высокой молекулярной массой снижение его молярной концентрации приводит к высокой токовой нагрузке на электролит, следствием чего является наличие макроскопического размерного эффекта состава и свойств получающихся сплавов (влияния площади поверхности осаждения на состав и свойства).

5. Наблюдаемые макроскопические размерные эффекты могут быть различных видов: а) изменения свойств поверхности вследствие образования оксид-гидроксидных слоев и ее наводороживания; б) влияния объемной плотности тока на соотношение концентраций W и металла группы железа в сплаве.

6. Основным требованием (условием) масштабного переноса от лабораторных испытаний к промышленной технологии при получении покрытий металлов группы железа с вольфрамом является, наряду со стандартными для любого процесса электрохимического материаловедения условиями осаждения, необходимость поддержания постоянной токовой нагрузки на электролит (объемной плотности тока).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование финансировалось в рамках H2020, инновационная программа MSCA RISE-2017 (№ 778357), проект ANCD (Moldova) 20.80009.5007 Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and elaboration of their base, а также за счет бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т. Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N. and Gileadi, E., Induced codeposition of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Modern Aspects Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
2. Tsyntaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron-group metals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491. <http://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
3. Yarpontseva, Yu.S., Dikumar, A.I. and Kyblanovskii, V.S., Study of the composition, corrosion and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 330. <https://doi.org/10.3103/S1068375514040139>
4. Cesiulis, H., Tsyntaru, N., Podlaha, E.J., Li, D., et al., Electrodeposition of iron-group alloys into nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties, *CNANO*, 2018, vol. 15, p. 84. <http://dx.doi.org/10.2174/1573413714666180410154104>
5. Maliar, T., Cesiulis, H. and Podlaha, E.J., Coupled electrodeposition of Fe-Co-W alloys thin films and

- nanowires, *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, p. 542. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00542>
6. Красиков, А.В., Красиков, В.Л., Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита, *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2016, № 36, с. 12. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12>
 7. Krasikov, A.V. and Krasikov, V.L., Mechanism of induced codeposition of alloys and some single refractory metals, *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, 2016, № 37, с. 8. <http://dx.doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8>
 8. Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*. New York, Academic, 1963. 734 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-07892-9>
 9. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. and Dikusar, A.I., Anomalous electrodeposition of Co-W coatings from citrate electrolyte due to the formation multinuclear heterometallic complexes in the solution, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 1, p. 97. <https://doi.org/10.3103/S1068375512010036>
 10. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. I. Experimental investigation of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 885. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>
 11. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. II. Mathematic modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
 12. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1672. <https://doi.org/10.1149/1.1837658>
 13. Holt, M.L. and Vaaler, L.E., Electrolytic reduction of aqueous tungsten solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1948, vol. 94, p. 50. <https://doi.org/10.1149/1.2773824>
 14. Fukushima, H., Akiyama, T. and Akagi, S., Role of iron group metals in the induced codeposition of molybdenum from aqueous solution, *Trans. Japan Institute Metal.* 1979, vol. 20, p. 358. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.20.358>
 15. Sun, S. and Podlaha, E.J., Electrodeposition of Mo-rich MoNi alloys from an aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 159, D 1. <https://doi.org/10.1149/2.091202jes>
 16. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsynysaru, N.I. and Dikusar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings, produced from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 2, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
 17. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yahova, E.A. and Dikusar, A.I., Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co-W coatings electrodeposited from concentrated boron-gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040085>
 18. Silkin, S.A., Gotekyay, A.V., Tsynysaru, N.I. and Dikusar, A.I., Electrodeposition of alloys of the iron-group metals with tungsten from citrate and gluconate solutions. Size effect of microhardness, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 7. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
 19. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A. and Dikusar, A.I., Macroscopic size effect of the microhardness of electrodeposited iron-group metal – tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-coatings impurities, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
 20. Belevskii, S.S., Danilchuk, V.V., Gotelyak, A.V., Lelis, M., et al., Electrodeposition of Fe-W coatings from citrate bath. Impact of anode material, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010020>
 21. Baranov, S.A. and Dikusar, A.I., Kinetics of electrochemical nanonucleation during induced codeposition of iron group metals with refractory metals (W, Mo, Re), *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2022, vol. 58, no. 5, p. 429. <https://doi.org/10.3103/S1068375522050027>
 22. Myrzak, V., Gotelyak, A.V. and Dikusar, A.I., Size effects in the surface properties of electrodeposited alloys between iron-group metals and tungsten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 409. <https://doi.org/10.3103/S1068375521040128>
 23. Белевский, С.С., Готеляк, А.В., Ивашку, С.Х., Коваленко, К.В., и др., Анодное растворение поверхностных слоев как метод повышения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом, получаемых индуцированным соосаждением, ЖПХ (в печати).
 24. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P., Zgardan I.M., et al., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings. Part I. Composition and electrochemical activity of components, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 4, p. 350. <https://doi.org/10.3103/S1068375516040049>
 25. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P. and Dikusar, A.I., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings. Part II. Electrochemical activity of separation products and their role in process manufacturing alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 5, p. 420. <https://doi.org/10.3103/S1068375516050057>
 26. Belevskii, S., Silkin, S., Tsynysaru, N., Cesiulis, H. and Dikusar, A., The influence of sodium tungstate concentrations on the electrode reactions at iron-tungsten alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, 981-1. <https://doi.org/10.3390/coatings11080981>
 27. Belevskii, S.S., Cesiulis, H., Tsynysaru, N.I. and Dikusar, A.I., The role of mass transfer in the formation of the composition and structure of CoW

- coatings electrodeposited from citrate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 6, p. 570. <https://doi.org/10.3103/S1068375510060050>
28. Spiro, T.G., Pape, L. and Saltman, P., The hydrolytic polymerization of ferric citrate I. The chemistry of polymer, *JACS*, 1967, vol. 89, p. 5555. <https://doi.org/10.1021/ja00998a008>
29. Spiro, T.G., Bates, G. and Saltman, P., The hydrolytic polymerization of ferric citrate II. The influence of excess citrate, *JACS*, 1967, vol. 89, p. 5559. <https://doi.org/10.1021/ja00998a009>
30. Clark, E. and Leitzke, H.H., The mechanism of the tungsten alloy plating process, *J. Electrochem. Soc.*, 1952, vol. 99, p. 245. <https://doi.org/10.1149/1.2779712>
31. Ernst, D.W., Amile, R.F. and Holt, M.L.J. Electrodeposition of Molybdenum alloys from aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, 461. <https://doi.org/10.1149/1.2430124>
32. Ernst, D.W. and Holt, M.L., Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, vol. 105, p. 686. <https://doi.org/10.1149/1.2428691>
33. Oue, S., Nakano, U., Kobayashi, S. and Fukushima, H., Structure and codeposition behavior of Ni-W alloys electrodeposited from ammoniacal citrate solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. D17. <https://doi.org/10.1149/1.3006389>
34. Belevskii, S.S., Yuchchenko, S.P. and Dikusar, A.I., Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics. I. Co electrodeposition, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 6, p. 446. <https://doi.org/10.3103/S1068375509060027>
35. Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta materiala*, 2000, vol. 48, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)
36. Weston, D.P., Gill, S.P.A., Fay, M., Harris, S.J., et al., Nanostructure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate base, *Surf. Coat. Techn.*, 2013, vol. 236, p. 75. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.031>
37. Nicolenco, A., Tsyntaru, N., Fornell J., Pellicer, E., et al., Mapping of magnetic and mechanical properties of Fe-W alloys electrodeposited from Fe (III)-based glycolate-citrate bath, *Mater. Design*, 2018, vol. 139, p. 429. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.011>
38. Nicolenco, A., Tsyntaru, N. and Cesiulis, H., Fe(III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 9, p. D 590. <https://doi.org/10.1149/2.1001709jes>

Summary

Using the example of obtaining Co-W alloys it is shown that the observed features of the induced co-deposition, including the macroscopic dimensional effect of composition and properties, as well as nanocrystallinity, are a consequence of the fact that the inducing agent (a metal-precipitator complex) is a polymer complex with a high molecular weight. Under conditions with a high current load on the electrolyte, water molecules participate in the electrode process. This leads to the formation of the surface oxide-hydroxide layers and hydrogenation, as well as to an increase in the concentration of tungsten in the alloy due to a “side” reaction of hydrogen release, alkalization and polymerization of the inducing agent. At a large-scale transfer from laboratory tests to industrial technology, along with maintaining the usual electrochemical parameters, the presence of a macroscopic dimensional effect (dependence of composition and properties on the surface area of electrodeposition) requires to maintain a constant current load on the electrolyte (volumetric current density).

Keywords: electrodeposition, alloys of iron group metals with tungsten, induced co-deposition, dimensional effects, electrochemical coatings

Разработка и создание нового класса варизонных структур на основе кремния с участием атомов Zn и Se

Н. Ф. Зикриллаев*, О. Б. Турсунов**, Г. А. Кушиев***

Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент, 100095, Узбекистан,
*e-mail: zikrillaev@mail.ru, **e-mail: orzubek.tursunov@yandex.ru, ***e-mail: gkushiyev@inbox.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021

После доработки 26.05.2022

Принята к публикации 03.06.2022

Возможность формирования структур типа соединений между халькогенидами и металлами переходной группы в кристаллической решетке кремния относится к актуальным задачам электроники. Показано, что в определенных технологических условиях формируется достаточная концентрация элементарных ячеек, которая приводит к изменению зонной структуры самого кремния, то есть получаются микро- и наноразмерные включения в кремнии с прямозонной структурой. Представлены возможности создания на основе таких материалов принципиально нового класса фотоэлементов с расширенной областью спектральной чувствительности, а также светоизлучающих приборов, светодиодов и лазеров на их основе.

Ключевые слова: кремний, фотоприемники, взаимодействия, нанокластеры, варизонная структура, элементарная ячейка, растворимость, селен, цинк

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.16>

ВВЕДЕНИЕ

Возможность широкого и успешного применения структур типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ в электронике для светоизлучающих диодов и люминесцентных материалов обусловлена образованием твердых химических соединений между элементами II и IV, а также II и VI групп периодической таблицы Менделеева. Такие соединения в основном получают из жидких сплавов и в редких случаях из парогазовой фазы. Среди элементов II и VI групп известны в основном соединения между Cd, Zn, Hg и S, Se, Te, которые образуют устойчивые комплексы между собой в различных комбинациях [1–5]. Установлены термодинамические и технологические условия формирования бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Получение таких материалов, хотя и требует энергетической технологии, но выход годной продукции составляет 50–60%, то есть отсутствует воспроизводимая технология получения бинарных соединений. Формирование бинарных соединений и создание варизонных структур на матрице кремния с участием элементов II (Zn) и VI (Se) групп методом диффузионной технологии представляет большой практический интерес, так как в таких варизонных структурах ширина запрещенной зоны изменяется в пределах $E_g = 2,67 \div 1,12$ эВ. Получение подобных материалов позволяет создать новые фотоприемники, работающие в широкой области спектра УФ-, видимого и ИК-диапазона излучения, а также фотоэлементов

с повышенной эффективностью. В данной работе предлагается очень оригинальный и новый способ легирования кремния одновременно атомами цинка (Zn) и селена (Se) [6]. Взаимодействия примесных атомов между собой в кристаллической решетке представляют особый научный и практический интерес. Благодаря таким взаимодействиям примесных атомов между собой стимулируется формирование различных видов моноатомных нано- и микрокластеров, позволяющих создавать объемные наноструктурированные полупроводниковые материалы, которые практически невозможно получить другими технологическими методами. А кластеры примесных атомов с различной природой (электронейтральные, магнитные, многозарядные и т.д.) позволяют получить материалы с уникальными электрофизическими параметрами и функциональными возможностями [7].

Исследование взаимодействия элементов II и VI группы в решетке кремния представляет большой интерес. Так, во-первых, в результате таких взаимодействий можно формировать бинарные нанокластеры с различным составом, структурой и природой, во-вторых, благодаря очень высокой растворимости элементов II и VI групп ($N \geq 10^{15} \div 10^{17}$ см⁻³) возможно создание бинарных кластеров с достаточно высокой концентрацией, которые могут существенно влиять на энергетическую структуру кремния. Наконец, в-третьих, из-за довольно низкого

коэффициента диффузии этих элементов в кремнии ($D \sim 10^{-8} \div 10^{-11}$ см²/с) удастся сформировать бинарные кластеры как при поверхностной области, так и в объеме кристалла с необходимой толщиной.

Цель данной работы – изучение взаимодействия атомов селена (Se) и цинка (Zn) в кремнии при последовательной диффузии этих примесей [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование электронейтральных молекул между атомами цинка и селена в кремнии создает новые интегральные бинарные элементарные ячейки типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ (рис. 1). Формирование таких элементарных ячеек, во-первых, не нарушает тетраэдрическую химическую связь в решетке кремния, а во-вторых, новые элементарные ячейки будут обладать частично ионной (~25%) и ковалентной связью (~75%). Физические свойства и энергетические параметры полученных элементарных ячеек типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ будут отличаться от параметров элементарной ячейки кремния, а также от элементарных ячеек бинарного соединения типа ZnSe.

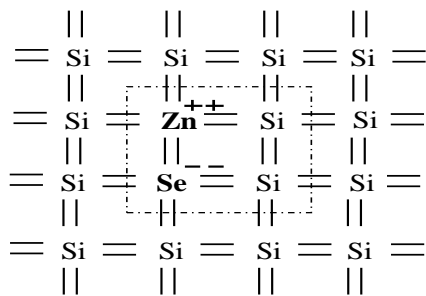


Рис. 1. Образование бинарных элементарных ячеек $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ в кремнии с ионно-ковалентной связью.

Как показали результаты исследования, при таких условиях легирования и взаимодействия между ионами Zn^- и Se^{++} существенно увеличивается растворимость этих примесных атомов в кремнии, которая может достигать до $N = 10^{19}$ см⁻³, что приводит к формированию почти столько же элементарных бинарных ячеек типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ [9–12]. Такая концентрация элементарных ячеек служит причиной образования нанокластеров, расстояние между которыми составляет $d = 60$ Å, то есть 6 нанометров. Это стимулирует формирование нанокластеров ZnSe в матрице кремния (рис. 2). Размер образующихся нанокластеров типа ZnSe в зависимости от условий легирования может составлять от нескольких до сотен нанометров [13]. Таким образом, в приповерхностной области кремния появляется практически чистая элементарная ячейка типа ZnSe, с такими же

энергетическими параметрами, как и у чистых бинарных кристаллов. Однако электрофизические параметры и структура такой ячейки будут отличаться от основной, так как нанокластеры ZnSe находятся в решетке кремния, с достаточно большой концентрацией типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ нейтральных молекул, которые обладают своими электрофизическими параметрами [14–16].

Таким образом, на основе нового технологического решения были получены варизонная структура – нанокластеры ZnSe, затем бинарные элементарные ячейки типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ и далее кремний, легированный атомами цинка. Зонная структура полученной варизонной структуры представлена на рис. 3 [17].

Как показали спектральные зависимости фотопроводимости, полученные варизонные структуры типа ZnSe действительно обладают не только более широкой областью спектральной чувствительности, но и их фоточувствительность в исследуемой области спектра существенно больше, чем у исходного кремния [18].

Из анализа результатов можно с уверенностью сказать, что, управляя технологическим процессом диффузии, можно будет получить новые варизонные структуры, которые позволят создавать принципиально новый класс фотоприемников, а также высокоэффективных фотоэлементов [19].

Для получения материалов типа Si_2ZnSe использовались промышленные монокристаллы кремния марки КДБ-0,5 в кварцевых ампулах (вакуум – 10–6 мм рт. ст.), в которых были смешаны порошкообразные Zn и Se, чтобы масса диффузиантов была одинаковой и составляла порядка $N \sim 10^{19}$ см⁻³ относительно кремния ($N \sim 5 \times 10^{19}$ см⁻³). Условия диффузии были выбраны таким образом, чтобы сначала атомы селена осаждались на поверхность кремния и диффундировали на определенную глубину, затем начиналась диффузия атомов Zn [8–9]. Как известно из литературных данных, коэффициент диффузии атомов Se в кремнии почти на 2 порядка меньше, чем коэффициент диффузии атомов Zn, что позволило получить материал с равномерным распределением в объеме кремния [20–23]. Диффузия проводилась из газовой фазы в интервале температур $T = 1473$ К. После диффузии при $T = 1473$ К в интервале от $t = 15$ минут до 1 часа формируется гетероструктура, имеющая следующие слои: приповерхностная область ($d = 1,5 \div 3$ мкм), обогащенная атомами селена и цинка с практически одинаковой концентрацией примесных атомов, затем область ($d \geq 3$ мкм) с низкой концентрацией примесей относительно основного атома кремния, далее

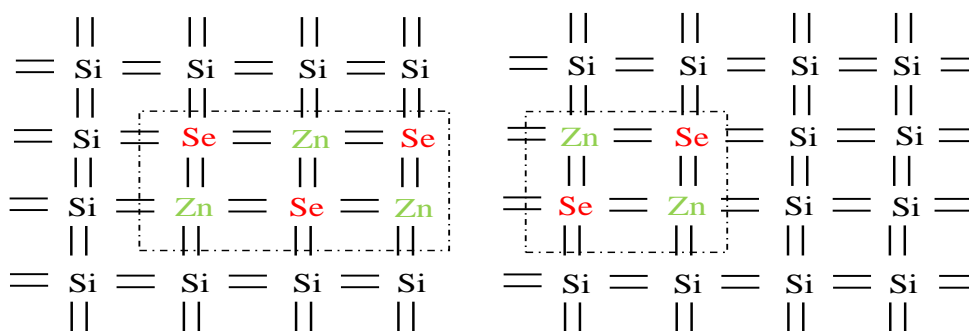


Рис. 2. Структура Si с бинарными соединениями атомов Zn и Se.

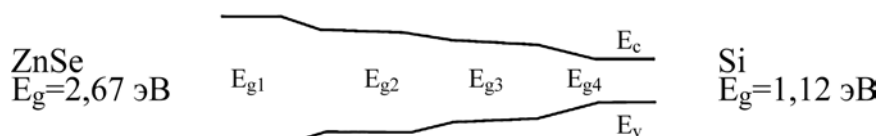


Рис. 3. Варизонная структура кремния, легированного атомами цинка и селена.

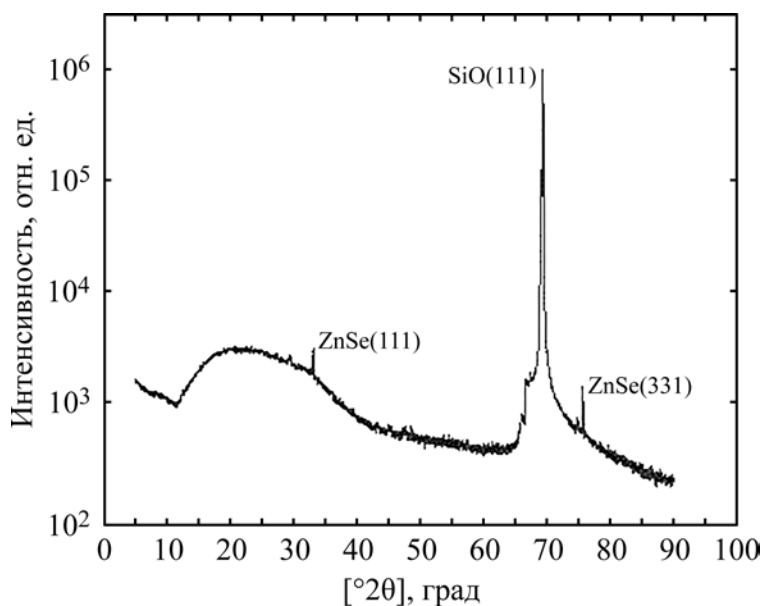


Рис. 4. Рентгенограмма $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ структуры после диффузии при $T = 1473 \text{ K}$, $t = 2 \text{ ч}$ на поверхности кремния.

область ($d > 5 \text{ мкм}$), которая состоит в основном из примесных атомов цинка с атомами кремния [24].

Затем образцы подвергались термоотжигу в интервале температур $T = 850\text{--}900 \text{ K}$ в течение $t = 1\text{--}3$ часов, такой отжиг стимулировал взаимодействие между атомами Zn с Se. В результате такого взаимодействия атомы селена и цинка занимают соседние узлы решетки кремния и образуют электронейтральные молекулы типа $\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$. При этом атомы цинка не действуют как двойная акцепторная примесь, а атомы селена – как двойная донорная примесь, то есть эти примесные атомы в запрещенной зоне не создают никаких энергетических уровней [25].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования элементного состава полученных структур на основе бинарных соединений типа ZnSe можно увидеть по глубине

на анализаторе Jeol JSM 5910 LV-Japan: кремний на поверхности действительно образует бинарные соединения ZnSe (рис. 5). В этом поверхностном слое электрофизические свойства (концентрация носителей заряда, подвижность и величина ширины запрещенной зоны) были почти одинаковыми с параметрами чистых бинарных соединений ZnSe. С увеличением глубины концентрация бинарных соединений уменьшается и комплексы переходят к следующим нейтральным соединениям типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$. Результаты исследования рентгенограммы на установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение=0,15418 нм) показали уменьшение концентрации примесных атомов цинка и селена относительно поверхности (рис. 4). Снятие с поверхности образцов осуществлялось послойно химическим травлением шагом 0,5 мкм. Полученные экспериментальные результаты невозможно объяснить взаимной компенсацией донорных (селен) и акцепторных

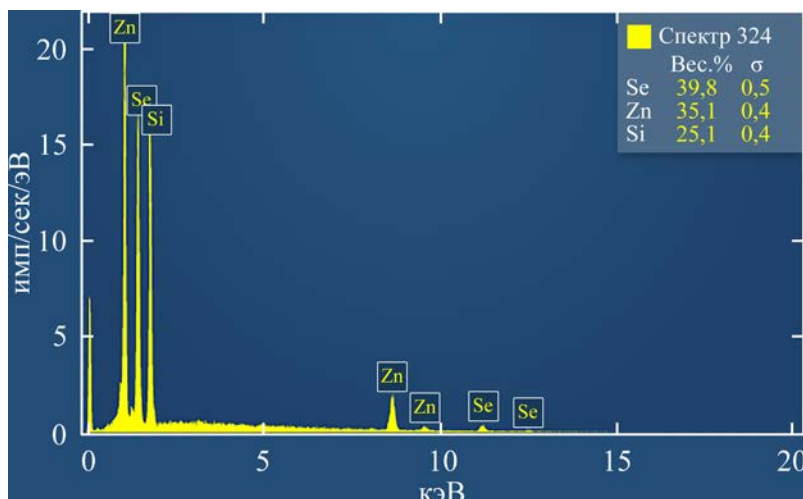


Рис. 5. Результаты рентгеновского микроанализа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ структуры после диффузии при $T = 1473 \text{ K}$, $t = 2 \text{ ч}$ на поверхности кремния.

(цинк) примесных атомов, так как при этом атомы селена и цинка в решетке кремния распределены хаотически и пространственно разделены. Анализ полученных результатов исследования соответствовал результатам теоретических расчетов, что подтверждает в действительности возможность получения гетероэпитаксиальных структур в матрице кремния с управлением концентрациями примесных атомов цинка и селена. Так как при образовании комплексов, во-первых, существенно уменьшается концентрация носителей заряда как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, то есть степень дефектности кристалла уменьшается. Во-вторых, при этом электрические потенциалы, создаваемые вокруг каждого иона, экранируются между собой, что опять приводит к понижению степени дефектности кристалла. Все эти факторы стимулируют образование комплексов $[\text{Se}^{++}\text{Zn}^-]$. Нами показано получение варизонных структур за счет образования бинарных нейтральных соединений типа ZnSe в решетке кремния, которые позволяют управлять шириной запрещенной зоны таких структур с помощью дополнительного термоотжига (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования показал, что формирование достаточной концентрации таких элементарных ячеек приводит к изменению зонной структуры самого кремния, то есть образуются гетеропереходы за счет микро- и наноразмерных бинарных соединений в кремнии типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ с прямозонной структурой. Это означает, что на основе таких материалов можно создать новый класс фотоэлементов с расширенной областью спектральной чувствительности, а также фотоприемники, светодиоды и лазеры в электронике. Это открывает новое

научное и практические направление современной электроники и оптоэлектроники, которое позволит получать варизонные структуры в матрице кремния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саидов, А.С., Усмонов, Ш.Н., Каланов, М.У., Амонов, К.А., Выращивание пленок твердого раствора $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0,01$) и исследование их структурных и фотоэлектрических свойств, *Альтернативная энергетика и экология*, 2013, № 15 (137), с. 41.
2. Бахадырханов, М.К., Абдурахманов, Б.А., Физико-технологические основы формирования кластеров примесных атомов в кремнии, *Докл. АН РУз*, 2013, № 3, с. 29.
3. Saidov, A.S., Razzakov, A., Risaeva, V. and Koshchanov, E., Liquid-phase epitaxy of solid solutions $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, *Minerals Chem. Phys.*, 2001, vol. 68, p. 1.
4. Саидов, А.С., Усмонов, Ш.Н., Холиков, К.Т., Сапаров, Д., Получение и исследование непрерывного твердого раствора $(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$, *Письма в ЖТФ*, 2007, т. 33, вып. 16, с. 59.
5. Усмонов, Ш.Н., Саидов, А.С., Лейдерман, А.Ю., Сапаров, Д., и др., Возможность получения пленок $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{Si}_2)_x$ на кремниевых подложках методом жидкофазной эпитаксии, *ФТП*, 2009, т. 43, вып. 8, с. 1131.
6. Саидов, М.С., Кремниевые твердые растворы и возможности их применения в каскадных солнечных элементах, *Гелиотехника*, 1997, № 5–6, с. 57.
7. Coleman, P.D., Freeman, J., Morkoc, H., Hess, K., et al., Demonstration of a new oscillator based on real space transfer in heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 40, no. 6, p. 493.

8. Саидов, А.С., Кошчанов, Э.А., Раззаков, А.Ш., О возможности улучшения структурного совершенства новых гетеропар $\text{GaAs}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $\text{Ge}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $\text{GaP}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $\text{Si}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, *Письма в ЖТФ*, 1998, т. 24, вып. 2, с. 12.
9. Tursunov, O.B., Fundamental management (E_g , μ band structure) silicon is a new direction in the field of semiconductor materials, *European Science Review*, 2022, № 3–4, с. 37.
10. Михайлов, А.И., Митин, А.В., Экспериментальное исследование спектра колебаний тока в длинных высокоомных планарно-эпитаксиальных структурах арсенида галлия в условиях засветки, *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*, 2011, т. 14, № 4, с. 87.
11. Гавриленко, В.И., Грехов, А.М., Корбутяк, Д.В., Литовченко, В.Г., *Оптические свойства полупроводников: справочник*. Киев: Наукова думка, 1987. 607 с.
12. Морозова, Н.К., Кузнецов, В.А., Рыжиков, В.Д., Галстян, В.Г. и др., *Селенид цинка. Получение и оптические свойства*. М.: Наука, 1992. 92 с.
13. Корепанов, В.И., *Импульсный люминесцентный анализ*. Томск: Изд. Томского политехнич. унив., 2008. 131 с.
14. Морозова, Н.К., Мидерос, Д.А., Влияние Te на самоактивированное свечение ZnSe , *Изв. вузов. Электроника*, 2007, № 3, с. 12.
15. Морозова, Н.К., Мидерос, Д.А., Гавришук, Е.М., Галстян, В.Г., Роль фоновых примесей O и Cu в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории пересекющихся зон, *ФТП*, 2008, т. 42, № 2, с. 131.
16. Fedorov, V.V., Mirov, S.B., Gallian, A., Vadikov, D.V., et al., 3.77–5.05- μm Tunable solid-state lasers based on Fe^{2+} -doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures, *IEEE J. Quant. Electron.*, 2006, vol. 42, no. 9, p. 907.
17. Sorokina, I.T., Sorokin, E., Mirov, S.B., Fedorov, V.V., et al., *Optics Lett.*, 2002, vol. 27, p. 1040.
18. Бахадырханов, М.К., Исамов, С.Б., Илиев, Х.М., Тачилин, С.А. и др., Фотоэлементы с расширенной спектральной чувствительностью на основе кремния с нановаризонными структурами, *Гелиотехника*, 2014, № 2, с. 3.
19. Бахадырханов, М.К., Зикриллаев, Н.Ф., Исамов, С.Б., Ковешников, С.В., *Фотоэлектрические явления в кремнии с многозарядными нанокластерами*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019. 276 с.
20. Бахадырханов, М.К., Зикриллаев, Н.Ф., Аюпов, К.С., Оптимальные условия легирования для получения кремния с собственной проводимостью, *Приборы. Технология, оборудование и новые материалы*, 2018, № 11 (221), с. 40.
21. Бахадырханов, М.К., Исамов С.Б., ИК фотоприемники, работающие при наличии фонового освещения, *ЖТФ*, 2016, т. 86, вып. 3, с. 140.
22. Бахадырханов, М.К., Илиев, Х.М., Мавлонов, Г.Х., Мамаджанов Х., и др., Особенности электрических и фотоэлектрических свойств кремния с многозарядными кластерами примесных атомов, *Тезисы докладов 2-й между. научн. конф. «Физика и физическое образование»*, Бишкек, 2008, с. 33.
23. Казанский, А.Г., Мелл, Х., Тербуков, Е.И., Форш, П.А., Влияние температуры на фотопроводимость и кинетику ее спада в микрокристаллическом кремнии, *ФТП*, 2001, т. 35, вып. 8, с. 991.
24. Trumbore, F.A., Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon, *Bell Syst. Techn. J.*, 1960, vol. 39, p. 205.
25. Borisenko, V.E., S.G. Yudin, S.G., Steady-state solubility of substitutional impurities in silicon, *Phys. stat. sol. (a)*, 1987, vol. 101, p. 123.

Summary

A possibility of the formation of structures such as compounds of elements between chalcogenides and the transition group of metals in the crystal lattice of silicon is studied. This is an urgent problem in electronics. It is shown that, under certain technological conditions, a sufficient concentration of unit cells is formed, which leads to a change in the band structure of silicon itself, i.e. a micro- and nanoscale inclusion in silicon with a direct-gap structure is obtained. The possibilities of creating a fundamentally new class of photocells with an extended spectral sensitivity region, as well as light-emitting devices, light-emitting diodes and lasers based on them are shown.

Keywords: silicon, photodetectors, interactions, nanoclusters, graded-gap structure, unit cell, solubility, selenium, zinc

Модель потока наносреды, очищающей пространство электроэрозии от частиц

В. С. Деева, С. М. Слободян*, В. С. Тетерин

Томский политехнический университет, г. Томск, 634050, Россия,
*e-mail: sm-sms@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2022

После доработки 20.02.2023

Принята к публикации 27.02.2023

Предложена и изучена модель изменения в динамике физических свойств и структуры однородной среды промежутка «анод–катод» («swcnt–поверхность») из-за влияния стохастической эмиссии в случайный промежуток частиц эрозии при их выносе средой из зоны электрической эрозии при выполнении микро- и нано–отверстий в материале. Учтено влияние на свойства совокупного потока динамики движения инструмента (swcnt–электрода), ориентации пространства эрозии и выноса частиц, а также меняющейся плотности однородной среды потока. Выявлены изменения свойств и параметров совокупного потока среды при выносе ее частиц эрозии от угла ориентации пространства эрозии. Верификация методами практики и теории подобия показала удовлетворительное соответствие результатов моделирования, численного эксперимента и натуральных экспериментов, проведенных другими исследователями.

Ключевые слова: частица, динамика, очистка, случайная среда, зона эрозии, нанотрубка

УДК 537.528:621.9.048:534

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.21>

ВВЕДЕНИЕ

Современные микро-, нано- и атомного масштаба технологии предъявляют все более высокие требования к устройствам молекулярной электроники на основе тонкого атомного размера слоя. Многие поверхностные и электронные свойства очень сильно зависят от ориентации материала. Промышленное развитие нуждается в дешевом, высокой точности, неразрушающем и быстром анализе в различных условиях ориентации микро- и наноразмерного инструмента в пространстве «swcnt–электрод–поверхность».

Более трех десятилетий [1–5] активно проводятся широкомасштабные и достаточно глубокие исследования по поиску и созданию различных форм и состава, не только чисто углеродных наноструктур (нанотрубки, фуллерены, графен и т.п.), но и самых разнообразных композиций на их основе [3–4, 6–11]. Простые и сложные одно-, двух- и трехмерные (1D, 2D, 3D) наноразмерные структуры благодаря своим поистине уникальным физическим и химическим свойствам (механическим, электрическим, оптическим и др.) формируют огромный интерес исследователей к совершенствованию элементной базы во многих отраслях науки и промышленности, в том числе, в области микроэлектроники, оптики, микробиологии, медицины, создания уникальных новых материалов, компо-

зитов, радиопрозрачных структур и т.д. [10–15]. Несмотря на известный прогресс в получении разнообразных углеродных наноструктур, достигнутый в научных лабораториях, их производство в промышленных условиях требует развития ряда смежных технологий, в том числе, наноэрозионных, для улучшения процесса создания завершенных изделий. Кроме того, свойства наноразмерных объектов, в частности, в области наноэлектроники, находятся в сильной зависимости от особенностей атомной структуры тонких слоев [10–11, 13–15]. Потому эффективное использование атомного масштаба наноструктур для любых технологий и приложений невозможно без обеспечения контроля свойств на этапе создания их структуры в процессе синтеза [9–11, 14–19].

Значительная часть исследовательских работ в данных областях направлена на установление эмпирических связей между структурой наноразмерного масштаба синтезируемых объектов и параметрами обеспечения процесса их синтеза. Следует отметить, что такой подход не всегда дает полное понимание проявляемых изменений рассматриваемого процесса, а получаемые в исследовании эмпирические зависимости характеризуются часто узкой областью применимости. Именно эти обстоятельства требуют создания моделей и анализа механизмов структурных преобразований в технологии процессов, которые осуществляются с использованием

различных наноструктур, и разработки предсказательной теоретической модели формирования процессов сопровождающих электронную обработку материалов на основе эрозионных нанотехнологий [3, 10–12, 20–25].

Развитие и усложнение наноразмерных технологий повышает интерес к решению проблем электроэрозионного формирования ниш и отверстий малого диаметра [23–27]. Современные нанотехнологии предъявляют все более высокие требования к устройствам атомной и молекулярной электроники на основе ультратонких пленок атомного размера слоя или их естественных и искусственных многослойных сборок – паллетов микро-, нано- и атомного масштаба. При производстве изделий наноразмерной и молекулярной электроники необходимый диаметр отверстий и ниш соизмерим с долями нанометра [2–5]. Создание отверстий–ниш в наноразмерных проводниках и размещение в таких нишах отдельных элементов цепей, несомненно, служит повышению плотности интеграции схем. Качество получаемых при этом ниш и отверстий зависит от степени засорения среды промежутка «электрод–поверхность» продуктами эрозии из активной зоны обработки. Потому изучение проблемы снижения влияния на сигнал электроэрозионного воздействия степени засорения продуктами эрозии среды промежутка [20–25] весьма важно для повышения качества сверления отверстий и формирования ниш.

Это обуславливает решение задачи установления математической закономерности изменения свойств потока среды, очищающей зону промежутка электроэрозионного воздействия на материал от частиц эрозии в зависимости от особенностей потока среды и инструмента обработки, которое является насущной необходимостью для практики нанотехнологий [3, 14, 20].

Важно отметить, что реально процессы оригинальных и действующих макро-, микро- и наноразмерной технологий, например, с использованием однослойной углеродной нанотрубки – swcnt (single-walled carbon nanotube) для электрической эрозии, не являются, строго говоря, детерминированными процессами. Эти процессы, практически все без исключения по своей физической природе являются случайными. Потому они должны быть представлены как вероятностные процессы с соответствующими закономерностями, например, с равномерно распределенными параметрами. Именно поэтому проявление особенностей процессов макро-, микро-, нано- и атомного масштабов электрической эрозии

объективнее оценивать через статистические параметры и зависимости, в частности, через изменения параметров под влиянием какого-либо выбранного действующего фактора или совокупности выбранных факторов.

Для совершенствования существующих методов и средств повышения производительности электроэрозионного воздействия и действующих в теории и практике показателей эффективности технологий с точки зрения анализа влияния основных условий сохранения и повышения их конкурентоспособности, рассмотрим возможность оценки исследования процесса электрической эрозии как фактора изменения физических свойств и структуры исходно однородной среды диэлектрического промежутка «анод–катод» («swcnt-электрод–поверхность») в реальных условиях стохастической эмиссии в этот случайный динамический промежуток частиц эрозии при выносе их средой промежутка из электроэрозионной зоны воздействия на материал [18–22, 26, 27].

Наличие указанных проблем определяет интерес к изучению и оценке возможностей способов формирования сигналов электроэрозионного воздействия для улучшения качества и точности формообразования и удаления частиц эрозии при прошивке атомного масштаба отверстий.

Цель работы – разработка метода оценки и исследование возможности создания математической модели преобразования свойств среды и процесса электрической эрозии, учитывающей действие актов стохастической эмиссии частиц эрозии на случайный процесс эрозии в промежутке «анод–катод» («swcnt-электрод–поверхность») и динамику выноса частиц эрозии средой промежутка из активной эрозионной зоны воздействия на материал в системе эрозионного действия типа прошивки отверстий и ниш в зависимости от ориентации электрода.

Соотношения и закономерности изменения плотности среды выноса частиц эрозии из промежутка эрозионной зоны воздействия определяют условия реализации метода косвенного контроля параметров текущего поведения процесса электроэрозии. Заметим, что ниже в работе изменением плотности среды совокупно учитывается факт того, что материал электродов так же подвержен воздействию в динамике протекания «абляционного» характера процесса эрозии.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Во многих опубликованных в печати работах, например в [20–21, 28–30], пространство

промежутка «анод–катод» электрической эрозионной зоны воздействия на материал ограничено двумя поверхностями: поверхностью активного электрода – анод (в нашем случае, стенками углеродной трубки-«cnt») и поверхностью обрабатываемого материала, являющегося катодом. Материал катода служит источником эмиссии частиц эрозии. Форма и размер в потоке частиц электроэрозии – случайны. Их разброс лежит в широком интервале физических представлений: от классической малой частицы – электрона до отдельных субформ абляционного характера разрушения структуры катода как части поверхности материала. В пространстве промежутка зоны активного действия электроэрозии присутствует диэлектрическая среда, которая разделяет эти электроды: «cnt» (анод) – инструмент и катод – материал электроэрозионного воздействия. Электромагнитные силы эрозионной зоны активного воздействия отрывают фрагменты от поверхности материала. При этом пространство промежутка «swcnt–поверхность» динамически изменяется. Эти изменения влияют на структуру и состав среды, заполняющей промежуток «swcnt–поверхность» зоны действия эрозии. Это обусловлено, в первую очередь, абляцией фрагментов материала и их эмиссией в промежуток области «swcnt–поверхность». Именно поэтому составу и структуре среды в промежутке зоны действия эрозии между электродами «swcnt–электрод–поверхность» присущи сильные случайные временные и пространственные изменения в динамике протекания процесса эрозии [20, 30].

Динамика перемешивания составляющих основу среды в зоне эрозии (газовой, жидкостной и частиц) и их вымывание потоком движения обуславливают быструю смену в зоне эрозии этих компонентов. Таким образом, среда в пространстве зоны эрозии – это смесь сред: основной (жидкостной, газовой), которая заполняет промежуток и случайной концентрации частиц эрозии материала – многомасштабных дискретных включений в исходно однородной основной среде.

Эмиссия частиц эрозии в исходно однородную среду промежутка «swcnt–электрод–поверхность» при неполном их удалении из активной зоны ослабляет электроэрозионное воздействие на материал, ухудшает точность формообразования, снижая скорость прошивки отверстий. Именно поэтому улучшение эффективного удаления из промежутка «swcnt–электрод–поверхность» частиц эрозии, как фактора сильного ухудшения условий формирования разряда в активной зоне абляционного

характера эрозии, является насущной необходимостью.

Для поиска путей и средств повышения качества эрозионного воздействия и улучшения показателей эффективности технологии, рассмотрим возможность применения вероятностного подхода и оценки характеристик случайного состава среды, которая заполняет промежуток «swcnt–электрод–поверхность» для удаления частиц эрозии в микро- и наноразмерной системе электроэрозионного действия с электродом из углеродной нанотрубки и улучшения качества и точности образования форм при прошивке отверстий.

Необходимо и очень важно отметить, что при проведении работ по созданию нанотехнологий в различных приложениях весьма часто возникает, неразрешенная пока, из-за многих трудностей на практике проблема контроля в реальном времени динамических процессов в наноразмерной и атомного масштаба зонах электроэрозии. Для получения достоверной информации о ходе многих физических и других типов технологических процессов обычно применяют разного рода датчики [13, 15, 31–34], преобразующие одну физическую величину, которая функционально связана с процессом, в другую, более удобную для использования в практике оценивания и метрологии наблюдаемого процесса. Заметим, что существует весьма великое множество конструкций и физических принципов работы датчиков – преобразователей информации одного вида в другой [1–10], причем самых различных по своей физической природе элементов для диагностики параметров и состояния наблюдаемых процессов, в том числе, с высокой устойчивостью работы в условиях агрессивных сред. Часто обратимые свойства датчиков – преобразователей информации одного вида в другой позволяют использовать их в качестве вторичных преобразователей информации в измерительных системах [2–6] именно для контроля и управления весьма сложными процессами и технологиями. Однако соразмерное атомам пространство случайно изменяющейся динамической зоны электрической эрозии физически не позволяет размещать датчики прямого контроля процесса эрозии [20, 33]. Кроме того, следует подчеркнуть, что эта зона воздействия, сопоставимая с размерами атомов материала обработки, практически не доступна для применения известных дистанционных методов прямого контроля процесса эрозии, из-за наличия в зоне динамической среды очистки от частиц эрозии.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОД РЕШЕНИЯ

В постановке задачи исследования и ее решении в излагаемой работе случайность действия фактора эмиссии частиц эрозии в исходно однородную диэлектрическую среду промежутка «swcnt-электрод–поверхность» и влияние других природных факторов действия эрозионной технологии в среде промежутка «swcnt-электрод–поверхность», в частности, пространственная неустойчивость «swcnt-электрода» [33–35], учитываются совокупно. В созданной математической модели, что принципиально важно для оценки износа инструмента, так же совокупно учитывается тот факт, что электроды «анод–катод» («swcnt-электрод–поверхность»), которые подвергаются локальному, хотя и кратковременно, весьма интенсивному электродинамическому и термическому воздействию в принципе могут давать относительно малый вклад в поток частиц эрозии.

Реализация многих технологических процессов обработки материалов в области микро-, нано- и атомного размера технологий, в большинстве случаев промышленной практики, базируется на применении высокой точности широкого спектра различия средств типа атомных силовых микроскопов, являющихся основой инструментария систем зондовой микроскопии [2–4, 37, 39–44]. Впервые результаты экспериментального исследования применения углеродной нанотрубки для апробации возможности электроискрового воздействия на поверхность материала были приведены в [42]. Подобного типа обобщенная структура фрагмента такой системы для рассматриваемой нанотехнологии иллюстративно представлена на рис. 1. Различия устройств не являются предметом исследования, поэтому обширный материал описания систем и устройств обеспечения нанотехнологий в данной работе не приводим, чтобы не затенять сущность основного материала статьи.

Чтобы обеспечить наглядность оценки возможностей исследуемого метода, мы рассматриваем электроэрозионное динамическое воздействие на материал в контексте применения основных статистически средних параметров и характеристик исходно однородной среды, частиц эрозии материала, случайного изменения параметров промежутка «swcnt-электрод–поверхность» и других параметров зоны обработки материала инструментом эрозионной технологии. Эмиссия частиц эрозии (с проводящими электрический ток свойствами)

в очень малое пространство промежутка «swcnt-электрод–поверхность» с исходно однородной диэлектрической средой, окружающей зону активного эрозионного действия на материал, достаточно резко и случайно во времени и пространстве может менять заданные диэлектрические свойства среды в пространстве промежутка «swcnt-электрод–поверхность» (рис. 1). Подобные случайные неконтролируемые и весьма существенные изменения свойств промежутка «swcnt-электрод–поверхность» как зоны активной эрозии материала являются сильным препятствием для создания условий оптимального режима формирования электрического разряда в пространстве промежутка «swcnt-электрод–поверхность». Электрический разряд в пространстве промежутка «swcnt-электрод–поверхность» является физически основным фундаментальным элементом действия эрозионной деструкции материала. Используемые в данной работе, методы исследования и решения задачи улучшения эвакуации продуктов эрозии из зоны деструкции, основаны на фундаментальных положениях статистической физики, теории случайных процессов, электроэрозионного способа воздействия и основ теории подобия, с учетом случайности действия многих факторов, в том числе, эмиссии частиц эрозии и, как следствие, случайного процесса их эвакуации из зоны обработки материала.

Следует заметить, что применить известные, хорошо апробированные и освоенные оптические или акустические прямые методы наблюдения и контроля [31, 32] или инструментарий прямого контроля [34] эрозионного воздействия непосредственно в активной зоне нано- и атомного масштаба физического действия разряда, особенно для микро- и нанотехники, на уровне существующих в настоящее время технологий, весьма и весьма затруднительно [29, 30, 34, 42–44].

Основное внимание в проводимом ниже исследовании уделено динамике и аспектам изменения под действием случайной эмиссии частиц эрозии статистически средних характеристик исходно однородной среды в пространстве промежутка зоны взаимодействия «swcnt-электрод–поверхность материала». Выявленные эффекты и полученные экспериментально закономерности связаны с вариацией динамического баланса среды в пространстве промежутка активной зоны действия эрозии, управление параметрами которой будет способствовать улучшению эффективности выноса термически активных, проводящих электрический ток, компонентов частиц эрозии материала обработки из электроэрозионной зоны

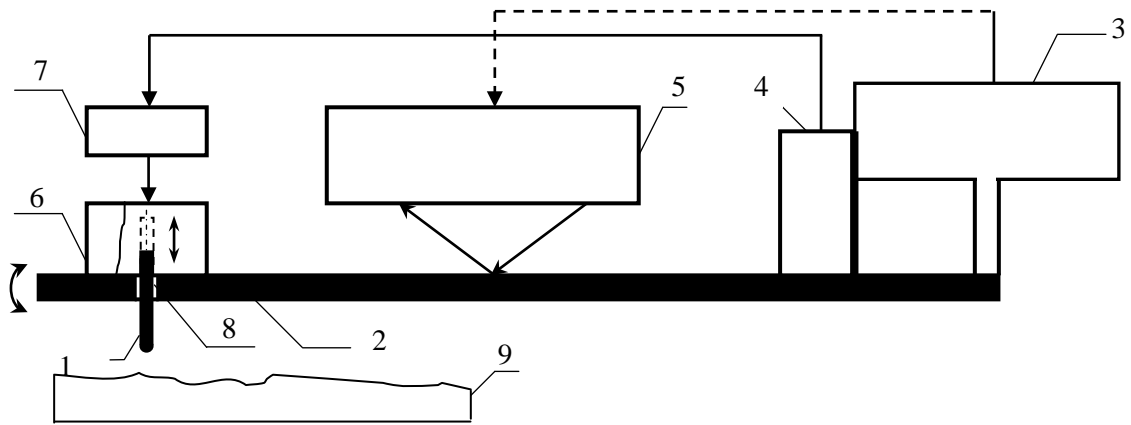


Рис. 1. Упрощенная схема фрагмента устройства: 1 – рабочий элемент – углеродная нанотрубка; 2 – консоль; 3 – держатель – опорная часть; 4 – датчик частоты собственных колебаний консоли 2; 5 – оптический датчик движения консоли 2; 6 – привод рабочего элемента 1; 7 – блок формирования сигнала рассогласования положения нанотрубки 1; 8 – проходной канала нанотрубки 1 в окрестности свободного конца консоли 2; 9 – поверхность обработки.

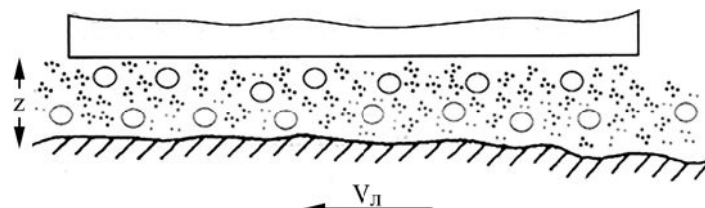


Рис. 2. Иллюстрация фрагмента потока сечения промежутка эрозии «swcnt-электрод–поверхность» при обработке материала: z – случайная мера пространства электрического разряда, движения совокупного потока эмиссии частиц эрозии и промежутка «swcnt-электрод–поверхность» зоны действия эрозии; v_n – скорость движения среды, которая выносит термически активные, проводящие электрический ток, компоненты частиц эрозии, в среднем равная $v_n = v_{ef}$ – линейной скорости движения частиц в пространстве промежутка (в продольном направлении рисунка).

действия разряда. Это важно для очистки от частиц эрозии – дискретных включений среды пространства активной эрозионной зоны действия, ведущей к установлению наиболее близкого к идеальному состоянию среды промежутка «swcnt-электрод–поверхность».

Отметим, что решение проблемы управления параметрами среды и пространства зоны действия эрозии, в общем случае, носит характер комплексного исследования. Комплексирование исследований при решении такого рода задач на практике проводится очень редко из-за большой сложности в организации плана такого эксперимента. Имеющиеся в настоящее время в научных публикациях, знания и данные о динамике поведения и вариациях изменения состава частиц эрозии и исходно однородной среды, окружающей зону эрозионного действия «swcnt-электрод–поверхность», а также о форме и размерной статистике дискретных включений, динамически активных компонентов основных концентраций частиц материала в зоне эрозии, и других параметрах, требующих большей полноты информации, весьма ограничены. Потому следует согласиться с утверждением автора работы [30], что «они носят отрывочный характер», особенно в части микро-, нано- и атомных размерных технологий [35].

Используем [28, 29] для обобщенного подхода к исследованию физических процессов в системах эрозионной деструкции плотно упакованной дискретной структуры конденсированных сред и материала тел. За основу модели эрозионного разрушения материала тел в промежутке «swcnt-электрод–поверхность» активной зоны действия эрозии примем динамическую модель [13, 34]. Несмотря на обилие работ [1–8, 20–30] по эрозионной деструкции материала тел в пространстве «swcnt-электрод–поверхность» активной зоны действия эрозии разрушения, мало публикаций с анализом динамики и кинетики этого, недоступного для прямого наблюдения в реальном времени, вероятностного эрозионного пространства. Математическая модель этого процесса необходима не только для получения оценки живучести инструмента «swcnt-электрод–поверхность» эрозионной системы. Модель, несомненно, необходима и в плане исследования особенности эрозионного действия с широким спектром номенклатуры сред и материалов, которые применяют в технологиях деструкции плотно упакованной дискретной структуры конденсированных сред, что весьма актуально для машиностроения и общей теории физики и управления действием эрозии.

Ниже принимаем следующие исходные положения (рис. 1 и 2). Пространство промежутка электроэрозионной деструкции плотно упакованной структуры материала конденсированных тел и область их взаимодействия в стационарном установившемся режиме – в среднем статистически постоянны. Крайне редкими актами разрушения боковых поверхностей инструмента «swcnt-электрод–поверхность» и неустойчивостью инструмента при его движении внутри активной зоны действия электроэрозионного разрушения материала из-за слабого влияния на практике в соответствующих ситуациях можно пренебречь. В основу предлагаемого подхода так же положим, что все, без исключения, используемые ниже, параметры являются статистически средними в классе принятых распределений случайных значений рассматриваемых величин.

В условиях сделанных выше исходных предположений удельный объем частиц деструкции слоя эрозии плотно упакованной структуры материала в зоне действия разряда через поперечное сечение промежутка «swcnt-электрод–поверхность» в единицу времени равен произведению v_{ef} – средней линейной скорости движения частиц в пространстве промежутка (в продольном направлении) на s_{ef} – площадь поперечного сечения пространства промежутка: $V_{ef} = s_{ef} v_{ef} t$. (Промежуток «swcnt-электрод–поверхность» является 3D-пространством движения совокупного потока эмиссии дискретных частиц эрозии разного масштаба, виртуально равномерно распределенных в пространстве потока исходно однородной среды, которая выносит термически активные, проводящие электрический ток, компоненты частиц эрозии материала обработки из эрозионной зоны действия электрического разряда.). Обозначим (x, y, z, t) – переменные в системе координат пространства движения совокупного с частицами потока и Δt – интервал времени оценки скорости. Тогда статистически средняя скорость движения потока и частиц эрозии в пространстве активной зоны действия разряда в условиях случайной динамики взаимодействия в системе координат переменных (x, y, z) определится проекциями статистически среднего вектора его скорости $v_{ef}(x, y, z, t)$. Характер изменения координат проекций статистически среднего вектора скорости $v_{ef}(x, y, z, t)$ движения совокупного потока среды, выносящей частицы эрозии, имеет вид:

$$\left\{ \begin{aligned} v_x(t) &= [x_i(t + \Delta t) - x_i(t)] / \Delta t; \\ v_y(t) &= [y_i(t + \Delta t) - y_i(t)] / \Delta t; \\ v_z(t) &= [z_i(t + \Delta t) - z_i(t)] / \Delta t. \end{aligned} \right\}.$$

Процесс электроэрозионной деструкции материала обработки это достаточно длительная по времени процедура. Время исполнения заданной траектории эрозионного разрушения по линии движения инструмента «swcnt-электрод–поверхность» пропорционально отношению $V_{\Sigma fe}$ – объема материала, подлежащего эрозионному разрушению на траектории движения электрода, и обратно пропорционально произведению $\langle n_{fe} \rangle$ – (интенсивности) среднему числу потока частиц эрозии в единицу времени, функционально связанному со средним размером отдельных частиц эрозии – разрушения структуры материала, определяемого геометрией и размерами частиц эрозии, на $\langle V_{ife} \rangle$ – статистически средний объем i – частиц эрозии из объема разрушения структуры материала в пространстве траектории взаимодействия «swcnt-электрод–поверхность»:

$$t_w = V_{\Sigma fe} / \langle n_{fe} \rangle \langle V_{ife} \rangle.$$

Из-за случайности результата физического воздействия последовательности электрических разрядов на структуру материала предельно ясно, что $\langle n_{fe} \rangle$ – среднее число (интенсивность) отдельных частиц эрозии – элементов разрушения структуры материала, которые эмитируют в исходно однородный поток среды V_f для выноса частиц эрозии, функционально обусловлено особенностями геометрии частиц. Иначе говоря, среднее число частиц эрозии, их размер и форма являются коррелированными, функционально связанными, величинами. Форма и размер, а так же интенсивность – среднее число частиц эрозии в единицу времени имеют много вариантов своего образования и как параметры совокупного потока среды они – многомасштабны. В общем, величина $\langle V_{ife} \rangle$ – статистически среднего объема частиц эрозии, вполне естественно, зависящего от условий режима эрозионного воздействия и свойств материала обработки, может быть определена при использовании основы интегрального исчисления [12, 28, 29, 34]:

$$\langle V_{ife} \rangle = \iiint_{(xyz)} V_{ife} dx dy dz = \int_{(v)} V_{ife} dV.$$

Исходя из этого $\langle n_{fe} \rangle$ – статистически среднее число частиц эрозии в исходно однородном потоке объема V_f – среды выноса частиц эрозии найдется как некоторое статистически среднее число фрагментов разрушения в объеме совокупного потока. Закономерность изменения $\langle n_{fe} \rangle$ – статистически среднего числа частиц эрозии в потоке в единицу времени определит отношение: $\langle n_{fe} \rangle = V_f / \langle V_{ife} \rangle$. В зависимости от значения $\langle n_{fe} \rangle$ – статистически среднего числа

частиц эрозии в потоке объема V_f среды будет изменяться параметр $\langle \rho_f \rangle$ – статистически среднее значение физической плотности среды объема V_f совокупного потока, который выносит из зоны воздействия электрического разряда эти частицы эрозии.

Если перейти к оценке массы совокупного потока среды выноса частиц эрозии, а именно, к определению закономерности изменения во времени параметра интенсивности выноса массы потоком с учетом $\langle n_{fe} \rangle$ – статистически среднего числа частиц эрозии в потоке объема V_f среды проходящего со скоростью v_{ef} , через s_{ef} – поперечное сечение активной зоны промежутка эрозии и выноса частиц эрозии в единицах массы, то значение совокупной массы потока, выносимой с частицами эрозии, будет равно произведению объема потока V_f среды с частицами эрозии на $\langle \rho_f \rangle$ – статистически среднее значение плотности материала разрушения, распределенного по объему V_f среды совокупного потока, $m_f(t) = \langle \rho_f \rangle s_{ef} v_{ef} t$ или в единицу времени: $m_f(t=1c) = \sum \langle V_f \rangle \langle \rho_f \rangle v_{ef} (1c)$.

Примем, что: $\langle \rho_{ff} \rangle = f(\langle \rho_{ef} \rangle)$ – плотность среды совокупного потока выноса частиц эрозии является функцией $\langle \rho_{ef} \rangle$ – статистически среднего значения плотности материала эрозионной обработки, распределенного по объему V_f среды потока в пространстве зоны активной эрозии: $\langle \rho_{ff} \rangle = f(\langle \rho_{ef} \rangle)$. В частном случае, при малом объеме потока среды выноса и высокой плотности материала обработки в предельном приближении получим: $\langle \rho_{ff} \rangle \approx \langle \rho_{ef} \rangle$. На начальном этапе (при $t \sim 0$) процесса электрической эрозии это тождество может не выполняться, например на временном интервале недостижения условий стационарности процесса развитой эрозии.

Обратим внимание на некоторые особенности потока среды в активной зоне эрозии. Одним из основ классической механики является положение, согласно которому считается, что масса – величина аддитивная, то есть, масса любой механической системы из k элементов является суммой m_i масс всех i -элементов ($i = 0, 1, 2, \dots, k$), образующих эту систему: $m(k) = \sum m_i$. Иначе говоря, статистически среднее значение массы среды совокупного потока выноса частиц эрозии является суммой $\langle m_{ff} \rangle$ – статистически среднего значения массы среды исходно однородного потока и $\langle m_{ef} \rangle$ – статистически среднего значения массы частиц эрозии, которые находятся в объеме этой среды,

выносящей данные частицы эрозии: $\langle m_f(t) \rangle = \langle m_{ff} \rangle + \langle m_{ef} \rangle$.

Статистически средние значения массы исходного потока среды $\langle m_{ff} \rangle$ и $\langle m_{ef} \rangle$ – массы частиц эрозии равномерно распределенной в совокупном потоке находятся усреднением (интегрированием) по всему объему совокупного потока среды V_f и в диапазоне вариаций $\langle n_{fe} \rangle$ – числа и размеров V_{ef} частиц эрозии. Учитывается, что $\langle \rho_{ef} \rangle$ – средняя плотность частиц эрозии в совокупном потоке среды определяется отношением массы частиц эрозии к их объему: $\langle \rho_{ef} \rangle = \langle m_{ef} \rangle / \langle V_{ef} \rangle$.

При нестационарной динамике движения потока среды и частиц деструкции неоднородной структуры материала электроэрозионной обработки указанные выше параметры частиц эрозии и совокупного потока среды выноса частиц эрозии из активной зоны не остаются постоянными. Они – функции времени и координат. Нестационарная динамика процесса может приводить к изменениям $\langle \rho \rangle$ – физической плотности виртуально равномерного распределения массы потока дискретных частиц эрозии по сечению выходного совокупного потока среды с течением времени. Учитывая задачу исследования – создание модели стационарного совокупного потока, примем указанные выше параметры частиц эрозии и совокупного потока среды выноса частиц эрозии из пространства зоны эрозии в виде статистически средних центрированных значений ($\langle \dots \rangle, \langle \dots \rangle, \langle \dots \rangle$) параметров установившегося процесса деструкции материала. Постоянство статистически средних характеристик потока частиц эрозии по сечению совокупного потока среды с течением времени в поперечных сечениях пространства активной зоны обработки соответствует условию стационарности совокупного случайного потока среды с частицами эрозии. Иначе говоря, стационарность установившегося состояния процесса электрической эрозии материала приводит к соблюдению условия постоянства уравнения неразрывности совокупного потока среды с частицами эрозии:

$$\begin{aligned} \langle m_f(t) \rangle &= \langle m_{ff}(t) \rangle = \text{const} \text{ или} \\ \langle m_f(t) \rangle &= \langle m_{ff}(t) \rangle + \\ &+ \langle m_{ef}(t) \rangle = \langle m_{eff}(t) \rangle = \text{const}. \end{aligned}$$

Представленные уравнения взаимосвязи справедливы в стационарном движении совокупного потока среды с частицами эрозии, не имеющем притока или отбора частиц в пространстве движения на пути выноса частиц эрозии из активной зоны обработки материала. Таким

образом, получается, что при деструкции однородной структуры материала на частицы эрозии однородной дисперсности (эмиссия частиц эрозии в поток, выносящей их среды, есть изоморфный поток) уравнение неразрывности упрощается:

$$\langle m_{eff}(t) \rangle = \langle \rho_{eff}(t) \rangle \langle V_{eff}(t) \rangle \langle v_{eff}(t) \rangle = \text{const.}$$

Потому оно может быть сведено к условию постоянства объемной плотности и массы потока совокупного однородного с частицами эрозии материала в любом сечении пространства активной зоны. Частицы поверхностного слоя материала обработки, увлекаемые давлением движения среды, последовательно выносятся потоком среды из случайного пространства активной зоны эрозии, одновременно служащей каналом транспортного переноса частиц эрозии.

Оценку динамики движения совместного с частицами эрозии материала потока среды (при его движении в пространстве зоны эрозии) произведем составлением уравнения баланса совокупного потока среды с виртуально равномерно распределенной в пространстве потока массой частиц эрозии. При равномерной плотности распределения в среде потока и динамике эмиссии частиц в пространстве зоны эрозии уравнение баланса совокупного с частицами эрозии потока среды в оценках расхода массы $m = \sum m_i$, ($i = 1, 2, 3, \dots, k$) примет вид:

$$m = m_{0f} + m_{uf} z,$$

где m_{0f} – объемная масса потока частиц среды, выносящего частицы эрозии из пространства активной зоны эрозии (в начальном сечении притока частиц эрозии материала в среду потока); m_{uf} – удельный приток частиц эрозии в интервале i -го сечения потока (в единицах массы частиц потока в единицу времени на единицу размера пространства); z – продольная координата – расстояние от начала притока в поток среды частиц эрозии до текущего сечения их выноса из пространства зоны эрозии. Уравнение баланса стационарного установившегося потока среды с частицами эрозии материала запишется аналогично виду, приведенному выше: $m = m_{0f} + m_{ufs} z$.

Здесь m_{ufs} – удельный объемный приток (отток) частиц в единицу времени на единицу размера пространства активной зоны эрозии (интенсивность выходного потока частиц эрозии материала), если точнее, то массы объема материала из активной зоны эрозии.

Когда на пути движения инструмента при адгезии к поверхности материала частиц эрозии могут находиться частицы от предыдущего цикла

деструкции (назовём этот поток частиц транзитным), тогда уравнение непрерывности примет вид:

$$m = m_{0f} + m_t z_t + m_{ufs} z = m_{0f} + m_{ufs} [(z_t + z) / 2],$$

где z_t – координата положения транзитной частицы в направлении движения потока.

Для полноценного учета особенностей динамики эрозии материала в математической модели, кроме уравнения неразрывности потока, полезно уравнение баланса энергии потока частиц эрозии. Процесс физической деструкции структуры материала обработки на элементарные частицы эрозии в некоторой степени равносильно выполнению работы отрыва частицы материала, перемещению ее в пространство зоны эрозии и затем движением совокупного потока среды выдворению за ее пределы.

По классическому определению потенциальная работа это работа по перемещению частицы из одной в другую область координат, то есть, из слоя поверхности через пространство активной зоны эрозии за его пределы. Иначе говоря, изменение энергии частицы эрозии, осуществленное путем передачи частице движения, это и есть работа, совершенная над частицами эрозии материала. Передача энергии происходит в форме силового динамического воздействия на данную частицу.

Если совокупный поток среды с частицами эрозии материала через пространство активной зоны эрозии считать движением с равными векторами скорости всех k частей потока, то элементарная работа δA движения dz составит:

$$\delta A = F \times z d \text{ или } \delta A = \sum F_i \times dz = F_k dz,$$

где ($i = 1, 2, 3, \dots, k$).

В стационарном движении сила, действующая на отдельную частицу и совокупный поток частиц $F_i = F_k = \text{const}$, тогда: $A = F \times z$. Сила, действующая на поток, потенциальная, так как выполняемая ею работа по перемещению частиц эрозии зависит только от начального и конечного положений частицы в пространстве зоны эрозии. Мерой движения потока частиц эрозии служит кинетическая энергия, измеряемая работой, которую может совершить поток частиц при его торможении до полной остановки. Эта мера определяется известной формулой: $w_k = m \times v^2 / 2$. Если считать совокупный поток среды с виртуально равномерно распределенной массой частиц эрозии, то для его энергии можно записать: $w_{ke} = 0,5 \int_{(V)} \rho \times v^2 \times dV = 0,5 \int_{(m)} v^2 \times dm$, где dm – масса виртуально отдельной i частицы; dV , ρ и v – объем, плотность и модуль вектора

скорости совокупного потока среды и частиц эрозии; m и V – масса и объем потока среды с частицами. Таким образом, энергия совокупного потока с равномерно распределенной массой движущихся частиц эрозии в пространстве активной зоны равна: $w_{kf} = w_{ke} = m \times v^2 / 2$.

Потенциальная энергия частиц потока dw_{ke} , подобно некоторой силовой функции U , характеризует потенциальное поле потока частиц и связана с ней равенством $dw_{ke} = -dU$ или $w_{ke} = -U + C$, где C – постоянная интегрирования. Учтем действие основных факторов при стационарном движении совокупного потока среды с равномерно распределенной массой частиц эрозии в пространстве потока. Тогда для элементарной работы получим следующее уравнение:

$$\delta w = \delta A_1 + d(v^2 / 2) + g \times dz + \delta A_2,$$

где δA_1 – удельная эффективная работа, передаваемая телам внешней системы (в сечении потока $\delta A_1 \cong 0$). Второе слагаемое $d(v^2/2)$ связано с изменением кинетической энергии; третье слагаемое $g \times dz$ – с потенциальной энергией ($g = 9,807 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения частиц в потоке под влиянием сил земного тяготения). Четвертое слагаемое δA_2 это необратимые превращения работы:

$$\delta A_2 = \left[R_v (0,5v^2) / l_{ef} \right] dz,$$

где $l_{ef} = 2\sqrt{(xy/\pi)}$ – эффективный размер сечения совокупного потока среды с частицами эрозии находится из тождества прямоугольного и круглого сечений потока $\pi D^2/4 = xy$; R_v – сопротивление среды потока движению частиц в пространстве активной зоны эрозии; x и y – размеры потока в плоскости образования потока частиц эрозии (для круглой формы $l_{ef} = D$ – его диаметру); z – координата текущего сечения потока среды с частицами эрозии, отсчитываемая от начала его формирования при эмиссии (от плоскости отрыва частиц эрозии от материала обработки).

Из выражения для δw видим, что работа и кинетическая энергия совокупного потока с частицами эрозии расходуются: на преодоление трения в среде движения – сопротивление среды активной зоны эрозии, на движение – изменение своего положения в потоке и на изменение скорости потока среды с частицами. Таким образом, уравнение баланса энергии элементарной частицы эрозии, которая образовалась при деструкции материала, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} -\delta w &= k_f d(v^2 / 2) + g \times dz + \left[R_v (0,5v^2) / l_{ef} \right] \times dz = \\ &= k_f d(v^2 / 2) + \left[g + R_v (v^2) / 2l_{ef} \right] \times dz. \end{aligned}$$

В левой части уравнения стоит выражение удельной потенциальной работы потока среды с частицами при движении в пространстве зоны эрозии. Обратим внимание, что знак минус отражает не приращение, а наоборот, указывает на процесс диссипации энергии в пространстве активной зоны эрозии. Это уравнение наглядно характеризует динамику движения потока среды с равномерно распределенной массой частиц деструкции в зоне эрозии материала обработки [17–19].

Уравнение удельной энергии приводится к простому дифференциальному виду для потока:

$$\begin{aligned} < \rho_f >^{-1} \times dw + k_f d(v^2 / 2) + \\ &+ \left(g + R_v (v^2) / 2l_{ef} \right) \times dz = 0. \end{aligned}$$

Для ламинарного типа движения совокупного потока среды с частицами эрозии $k_f = 2$, для турбулентного типа $k_f = 1,1$. Первое слагаемое в уравнении – удельная работа движения потока среды с частицами в активной зоне эрозии; второе – работа на изменение скорости потока среды с частицами, то есть, его кинетической энергии; третье – удельная работа на преодоление сопротивления пространства активной зоны эрозии движению совокупного потока с частицами. Это дифференциальное уравнение является уравнением баланса энергии потока среды с равномерно распределенной в среде потока массой частиц эрозии для установившегося стационарного процесса деструкции материала в активной зоне эрозии.

При горизонтальном движении совокупного потока: $g = 0$. Тогда получим уравнение баланса энергии для горизонтального движения совокупного потока среды с частицами следующего вида:

$$< \rho_f >^{-1} \times dw + k_f d(v^2 / 2) + \left[R_v (v^2) / 2l_{ef} \right] \times dz = 0.$$

При постоянной скорости движения $v \equiv \text{const}$ оно принимает простой вид:

$$< \rho_f >^{-1} \times dw + \left[R_v (v^2) / 2l_{ef} \right] \times dz = 0.$$

Уравнения стационарного движения потока среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве активной зоны эрозии сведем в систему:

уравнение динамики движения:

$$\begin{aligned} < \rho_f >^{-1} \times dw + k_f d(v^2/2) + \\ + \left[g + R_v(v^2)/2l_{ef} \right] \times dz = 0; \end{aligned}$$

уравнение баланса массы потока частиц – уравнение его неразрывности:

$\langle m_{eff}(t) \rangle = \langle \rho_{eff}(t) \rangle \langle V_{eff}(t) \rangle \langle v_{eff}(t) \rangle = \text{const}$ и уравнение состояния, если считать поток среды с равномерно распределенной в среде потока массой частиц эрозии (виртуально однофазная система) как идеальный газ, то можно принять за основу уравнение Клапейрона–Менделеева для произвольной массы потока

$$p = \rho \times \eta_p R_p T.$$

Решая полученную выше систему уравнений, сведем ее к одному уравнению – обыкновенному дифференциальному уравнению с разделяющимися переменными:

$$\begin{aligned} - \langle \rho \rangle \times \eta_p R_p T v^{-2} d(v^2) + k_f d(v^2) + \\ + (2g + R_v(v^2)/l_{ef}) \times dz = 0. \end{aligned}$$

ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования аспектов движения потока среды с виртуально равномерно распределенной массой частиц в пространстве активной зоны эрозии возьмем за основу полученное выше уравнение. Изучение поведения установившегося стационарного движения потока среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве активной зоны эрозии проведем в изотермических условиях, то есть, при постоянной температуре среды активной зоны эрозии. Влияние отклонения пространства потока и зоны эрозии, например, от горизонтали, связано с наличием зависимости гравитационной компоненты движения среды с равномерно распределенной в среде потока массой частиц эрозии от α – угла отклонения пространства активной зоны эрозии от горизонтали:

$$\begin{aligned} - \langle \rho \rangle \times \eta_p R_p T v^{-2} d(v^2) + k_f d(v^2) + \\ + (2g \times \cos \alpha + R_v v^2 / l_{ef}) dz. \end{aligned}$$

При горизонтальной ориентации пространства активной зоны эрозии $\alpha = 0$ и $\cos \alpha = 1$. Поэтому, когда $\cos(\alpha = 0) = 1$, имеет место проявление наибольшего влияния горизонтальной компоненты уравнения: $2g \times \cos \alpha \times dz$. При вертикальной ориентации пространства эрозии: $\alpha = 90^\circ$ и $\cos \alpha = 0$. Сила тяготения (гравитация) направляет поток частиц среды вдоль вертикали пространства активной зоны эрозии. В случае вертикального движения совокупного потока среды и частиц эрозии множи-

тель $\cos \alpha = 0$ и горизонтальная компонента в уравнении теряют свое влияние: $2g \times 0 \times dz = 0$.

Для горизонтальной ориентации пространства активной зоны эрозии уравнение стационарного движения потока среды с виртуально равномерно распределенной массой частиц в пространстве активной зоны эрозии, с учетом действия силы, определяемой уравнением Клапейрона $p = \langle \rho \rangle \times \eta_p R_p T$ – давления среды потока движения, приводится к частному виду

$$\begin{aligned} - \langle \rho \rangle \times \eta_p R_p T v^{-2} d(v^2) + k_f d(v^2) + \\ + \left[2g + R_v(v^2)/l_{ef} \right] \times dz = 0. \end{aligned}$$

Приводя к единообразию подобные члены в этом выражении установившегося стационарного движения среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве зоны эрозии, получим уравнение:

$$\begin{aligned} \left[-\eta_p R_p T v^{-2} d(v^2) \right] / v^2 (2g + R_v v^2 / l_{ef}) + \\ + \left[k_f d(v^2) \right] / (2g + R_v v^2 / l_{ef}) + dz = 0. \end{aligned} \quad (A)$$

Считая, что в момент деструкции материала ($z=0$) частица эрозии приобретает скорость v_0 , а в области второй внешней границы пространства активной зоны эрозии ($z = 1$) (граница выноса потока) – v_1 , проведем интегрирование уравнения в этом ($v_0 \dots v_1$) диапазоне изменения скорости потока среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве активной зоны эрозии.

Результат интегрирования уравнения (A) принимает следующее выражение:

$$\begin{aligned} \ln \left\{ \left[\left(2g \times \cos \alpha / (v_1)^2 l_z \right) + (R_v / l_{ef}) \right] / \right. \\ \left. \left[\left(2g \times \cos \alpha / ((v_0)^2 l_z) + (R_v / l_{ef}) \right) \right] \right\} = \\ = - (2g \times (\cos \alpha) / \eta_p R_p T) \left\{ 1 + (k_f l_{ef} / R_v l_z) \right\} \\ \ln \left[\left(2l_{ef} g \times \cos \alpha + (v_1)^2 R_v l_z \right) / \left(2l_{ef} g \times \cos \alpha + (v_0)^2 R_v l_z \right) \right]. \end{aligned}$$

Обозначим теперь: $a = 2g \times (\cos \alpha) / \eta_p R_p T$ – коэффициент, значение которого зависит от α – угла ориентации пространства активной зоны эрозии, определяющего ориентацию вектора движения совокупного потока среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве активной зоны эрозии и

$$b = \left\{ 1 + (k_f l_{ef} / R_v l_z) \ln \left[\left(2l_{ef} g \times \cos \alpha + (v_1)^2 R_v l_z \right) / \left(2l_{ef} g \times \cos \alpha + (v_0)^2 R_v l_z \right) \right] \right\}$$

– коэффициент, значение которого зависит от динамики изменения скорости движения потока среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве l_z активной зоны эрозии, от физических свойств среды совокупного потока и ориентации вектора направления его

Таблица. Изменение коэффициента a , от α – угла ориентации пространства зоны эрозии, определяющего ориентацию вектора движения совокупного потока среды

Угол α , град	0	10	20	$\pi/6 = 30$	40	45	50	55	60	70	80	$\pi/2 = 90$
a , отн.ед	1	0,984	0,94	0,866	0,766	0,7	0,64	0,57	0,5	0,34	0,17	0

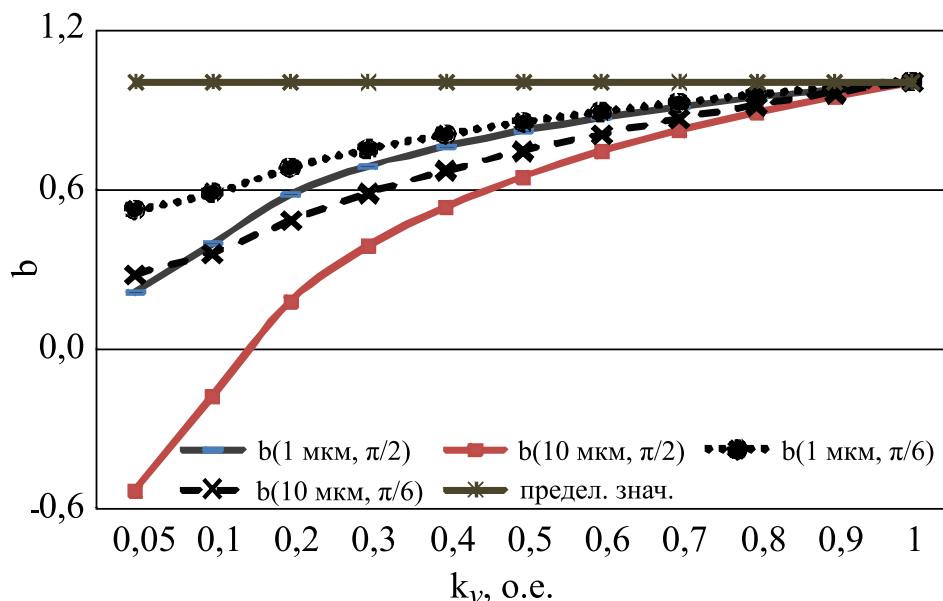


Рис. 3. Поведение параметра b уравнения движения частиц эрозии в совокупном потоке среды для углов ($\pi/2 = 90^\circ$; $\pi/6 = 30^\circ$) ориентации вектора направления движения и двух значений (1 мкм; 10 мкм) длины интервала l_z выноса частиц эрозии (при $l_{ef}/R_v l_z \ll 10$) в зависимости от величины соотношения ($k_v = v_0/v_1$), отражающего изменение скорости выноса частиц эрозии материала.

движения. Примерный характер изменения коэффициента a , от α – угла ориентации пространства зоны эрозии, определяющего ориентацию вектора движения совокупного потока среды, для некоторых выборочных значений приведен в таблице.

При горизонтальном движении совокупного потока среды выноса частиц эрозии $\alpha = 0$ и величина косинуса принимает максимальное, равное единице, значение: $\cos \alpha = 1$. Другими словами, в этом случае преобладает влияние сил гравитации на движение среды совокупного с частицами эрозии потока и значение коэффициента b определит следующее соотношение:

$$b = \left\{ 1 + \left(k_f l_{ef} / R_v l_z \right) \ln \left[(v_1)^2 / (v_0)^2 \right] \right\} \text{ или}$$

$$b = \left\{ 1 + 2 \left(k_f l_{ef} / R_v l_z \right) \ln \left[(v_1) / (v_0) \right] \right\}.$$

Для близких значений начальной и конечной скоростей движения частиц эрозии в потоке среды ($k_v = v_0/v_1 \rightarrow 1$) в интервале l_z выноса частиц эрозии, когда $v_1 \cong v_0$, то есть, при постоянной скорости движения частиц эрозии с момента ее отрыва от материала до ее выхода из пространства активной зоны эрозии, коэффициент b равен единице: $b = 1$. Причем, в этом случае, он будет равен единице независимо от l_z размера пространства зоны электрической эрозии, типа и температуры среды, благодаря фундамен-

тальности понятия, что логарифм единицы равен нулю: $\ln 1 = 0$.

На рис. 3 приведены закономерности изменения параметра b уравнения движения частиц эрозии в совокупном потоке среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве l_z зоны эрозии для углов ($\pi/2 = 90^\circ$; $\pi/6 = 30^\circ$) ориентации вектора направления движения потока и двух значений (1 мкм; 10 мкм) длины интервала l_z выноса частиц эрозии (при соблюдении условия $l_{ef}/R_v l_z \ll 10$), которые получены в результате моделирования поведения уравнения движения совокупного потока среды с равномерно распределенной массой частиц в зоне эрозии.

Зависимости, приведенные на рис. 3, полученные на основе изложенной выше модели микро- и нано- масштаба электрической эрозии, находятся в хорошем статистическом соответствии при верификации с результатами данных, получаемых по теории подобия [34, 36] с экспериментальной практикой [12, 20, 30] макромасштабной эрозии: (нижняя кривая, 10 мкм, $\pi/2$) – наиболее крупные частицы эрозии, имеющие в момент отрыва наименьшую скорость с малой кинетической энергией, практически оседают на дно ниш. При этом коэффициент b уравнения движения частиц эрозии в совокупном потоке среды имеет отрицательное значение, из-за того, что для выноса оседающих частиц эрозии

требуется высокое давление совокупного потока среды.

Полная затрата энергии электрического разряда на выполнение работы отрыва частицы из слоя поверхности материала обработки является одной из причин оседания на дно ниш части крупных и мелких частиц эрозии. Именно оседающие частицы эрозии имеют в момент отрыва наименьшую скорость и малую кинетическую энергию. Это обстоятельство деструкции структуры вызвано тем, что энергия разряда и, обусловленного им, динамического ударного разрушения фрагмента поверхности была превращена в работу отрыва частицы из слоя материала.

Даже изменение до угла $\pi/6 = 30^\circ$ наклона инструмента и вектора движения совокупного потока среды при малых скоростях отрыва частиц от слоя материала явно указывает на недостаточную (0,3–0,4) эффективность очистки зоны эрозии от оседающих на дно ниш частиц эрозии. В то же время, как подобное изменение до угла $\pi/6 = 30^\circ$ наклона инструмента и вектора движения потока среды для меньших в 10 раз (размером 1 мкм) частиц эрозии при малых скоростях отрыва частиц от слоя поверхности повышает существенно (до 0,5–0,6) эффективность очистки зоны эрозии от оседающих на дно ниш частиц эрозии. Дальнейшее изменение угла наклона электрода и вектора движения совокупного потока среды до угла $\alpha = 0^\circ$, которое соответствует горизонтальной ориентации пространства зоны эрозии, повышает до наибольшего предельного значения (на рис. 3 – верхняя горизонтальная прямая) эффективность выноса частиц эрозии кинетическим движением совокупного потока среды с виртуально равномерно распределенной массой частиц в пространстве зоны эрозии. Укажем на одну важную деталь. При возникновении в пространстве движения частиц эрозии газового пузыря, влияние его динамики давления и других явлений учитывается в модели соответствующей функцией изменения параметра давления, увеличивающим скорость движения среды на время действия данного явления.

В завершение изложения данного исследования отметим следующее. Углеродные нанотрубки и другие наноструктуры, включая пористый графен, служат уникальной многофункциональной основой из-за их атомно-размерной толщины и низкого сопротивления переносу многих сред как базовых элементов для разделительных мембран. Ввиду актуальности влияния на процессы во многих природных явлениях и применения во многих приложениях [37, 39–44] на практике, пористость стенок угле-

родных нанотрубок (листа графена) и образуемые ими капилляры нанометрового и атомного размера изучаются уже более четверти века. В настоящее время многие источники литературы, например [43, 44], объясняют некоторые результаты и оригинальные механизмы экспериментального исследования проникновения молекул газа через нанопоры листа графена, являющегося стенкой углеродной нанотрубки, как в пределах больших, так и малых атомного размера пор. Следует заметить, что всеобъемлющее понимание границ перехода от понятия малости наноразмера поры к понятию большого наноразмера поры в наноструктурных материалах до настоящего времени отсутствует.

Как основу верификации статистического подхода, изложенного выше в статье, мы используем результаты экспериментального исследования и моделирования молекулярной динамики, опубликованные в [42–44] для проверки, калибровки и оценки функционирования изучаемой нами теоретической модели выноса частиц электроэрозии из активной ее зоны. Физически фундаментальные пределы газонепроницаемости листа графена, являющегося стенкой углеродной нанотрубки, экспериментально установлены в работе [43]. Многочисленные эксперименты, которые проведены с бинарными газовыми смесями, показывают, что адсорбция тяжелых газов внутри пор графена играет критическую роль для переноса газа и других частиц сред в наноразмерном масштабе [44].

ВЫВОДЫ

Разработанная математическая модель преобразования свойств среды совокупного потока выноса частиц электрической эрозии, учитывающая действие актов стохастической эмиссии частиц эрозии на случайный процесс эрозии в промежутке «swcnt-электрод–поверхность» и динамику выноса частиц эрозии средой промежутка, позволяет аналитически исследовать основные закономерности в аспектах понятий динамики виртуально равномерно распределенного стационарного потока частиц эрозии в пространстве зоны электрической эрозии материалов типа конденсированных сред.

Верификация моделирования процесса очистки пространства активной зоны, проведенная методом подобия, численным анализом и расчетами, созданной модели формирования и динамики движения стационарного совокупного потока среды выноса частиц в ограниченном пространстве электрической эрозии с вариацией свойств среды и геометрии движения, хорошо

согласует статистически сравниваемые результаты и данные.

Представлены результаты численного анализа исследования влияния динамики изменения скорости движения потока среды с равномерно распределенной массой частиц в пространстве l_z зоны эрозии в зависимости от физических свойств среды совокупного потока и ориентации вектора его движения, определяемого углом ориентации пространства зоны эрозии. Анализ влияния динамики изменения скорости движения потока среды дает возможность оценить эффективность выноса частиц эрозии кинетическим движением совокупного потока среды с виртуально равномерно распределенной массой частиц в пространстве зоны эрозии в зависимости от угла ориентации пространства малого масштаба зоны электрической эрозии.

Результаты численного расчета и анализа, подтвержденные данными математического моделирования, определяют расширение интереса к анализу и оценке возможностей способов формирования электрического сигнала эрозионного воздействия для улучшения качества и точности образования форм при прошивке малых атомного масштаба отверстий. Основываясь на фундаментальности положений теории подобия можно предположить, что разработанную методику возможно использовать и в макромасштабных процессах электрической эрозии. Результаты данной работы могут быть эффективно использованы не только в области нанотехнологий [37, 39–44], но и в других макро- и микро-технологиях с иницированием электрического разряда в конденсированных средах тонкослойным проводником [25–30, 37–40].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Работа создана совместным и равным творческим трудом.

ЛИТЕРАТУРА

- Woodruff, D.P., *Surface Alloys and Alloy Surfaces*, The Chemical Physics of Solid Surfaces, vol. 10, Amsterdam: Elsevier Science, 2002.
- Hosmani, S.S., Kuppusami, P. and Goyal, R.K., *An Introduction to Surface Alloying of Metals*, New Delhi: Springer, 2014.
- Kwok, C.T., *Laser Surface Modification of Alloys for Corrosion and Erosion Resistance*, Oxford: Woodhead Publishing Ltd., 2012.
- Yilbas, B.S. and Shuja, S.Z., *Laser Surface Processing and Model Studies*, Berlin: Springer-Verlag, 2013.
- Siddiqui, A.A. and Dubey, A.K., Recent trends in laser cladding and surface alloying, *Opt Laser. Technol.*, 2021, vol. 134, 106619.
- Zhuang, D.-D., Du, B., Zhang, S.-H., Tao, W.-W., et al., Effect and action mechanism of ultrasonic assistance on microstructure and mechanical performance of laser cladding 316L stainless steel coating, *Surf. Coating. Technol.*, 2022, vol. 433, 128122.
- Pellizzari, M., Zhao, Z., Bosetti, P. and Perini, M., Optimizing direct laser metal deposition of H13 cladding on CuBe alloy substrate, *Surf. Coating. Technol.*, 2022, vol. 432, 128084.
- Koa, J., Kim, J.W., Min, H.W., Kim, Y., et al., Review of manufacturing technologies for coated accident tolerant fuel cladding, *J. Nucl. Mater.*, 2022, vol. 561, 153562.
- Yeom, H. and Sridharan, K., Cold spray technology in nuclear energy applications: a review of recent advances, *Ann. Nucl. Energy*, 2021, vol. 150, 107835.
- Han, B., Chen, Y., Tan, C., Jiang, M., et al., Microstructure and wear behavior of laser clad interstitial CoCrFeNi high entropy alloy coating reinforced by carbon nanotubes, *Surf. Coating. Technol.*, 2022, vol. 434, 128241.
- Liu, F., Li, A., Shen, Z., Chen, H., et al., Microstructure and corrosion behavior of AlTi-TiC-CNTs/AZ31 magnesium matrix composites prepared using laser cladding and high speed friction stir processing, *Opt. Laser. Technol.*, 2022, vol. 152, 108078.
- Angelo, P.C., Micro and nanofabrication by powder metallurgy, *J. Powder Metall. Min.*, 2015, vol. 4, p. 1.
- Deeva, V. and Slobodyan, S., Effect of pressure changes in sliding contact, *Int. J. Eng. Technol. (UAE)*, 2018, vol. 7, p. 167.
- Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Zhu, H., Xu, Z., Xie, D., Fang, Y., Eds., Beijing: Academic Press, 2018.
- Deeva, V., Slobodyan, S. and Martikyan, M., Physical model of the sliding contact of conductors of the alloy Cu-Zr and Cu-Re under high current density, *Materials Today: Proc.*, 2016, vol. 3, no. 9, part B, p. 3114.
- Silva, J., Lanceros-Mendez, S. and Simoes, R., Effect of cylindrical filler aggregation on the electrical conductivity of composites, *Phys. Lett. A*, 2014, vol. 378, p. 2985.
- Deeva, V.S., Slobodyan, S.M. and Teterin, V.S., Optimization of oil particles separation disperser parameters, *Mater. Sci. Forum*, 2016, vol. 870, p. 677.
- Tinh, T., Chuc, N., Jourdain, V., Paillet, M., et al., Synthesis of individual ultra-long carbon nanotubes and transfer to other substrates, *J. Exper. Nanosci.*, 2011, vol. 6, p. 547.
- Gao, X., Li, T., Sarkar, A., Li, L., et al., Development and validation of an enhanced filtered drag model for

- simulating gas-solid fluidization of geldart: A particles in all flow regimes, *Chem. Eng. Sci.*, 2018, vol. 184, p. 38.
20. Bokov, V.M. and Sisa, O.F., Application of an electric arc to produce metal powders, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 390. doi.org/10.3103/S1068375520030023.
 21. Bokov, V.M., Sisa, O.F. and Mirzak, V.Y., Mechanism of formation of plane surfaces with an electric arc, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 162. doi.org/10.3103/S1068375519020066.
 22. German, R.M., Progress in titanium metal powder injection molding, *Materials*, 2013, vol. 6, p. 3641.
 23. Melander, A., Delic, A., Björkblad, A., Juntunen, P., et al., Modelling of electrohydraulic free and die forming of sheet steels, *Int. J. Mater. Form.*, 2013, vol. 6, p. 223.
 24. Hassannejadas, A., Green, D.E., Golovashchenko, S.F., Samei, J., et al., Numerical modeling of electrohydraulic free-forming and die-forming of DP590 steel, *J. Manuf. Process.*, 2014, vol. 16, p. 391.
 25. Malyshevskaya, A.P. and Malyshevskii, P.P., Optimization of the process of fine electric discharge dispersion, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 400.
 26. Gruzdev, A.A., Morgunov, Y.A. and Saushkin, B.P., Electrical discharge drilling of small diameter holes upon ultrasonic field application. Part 1. Results of technological experiments, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 166.
 27. Furusato, T., Yamamoto, Y., Sakamoto, T., Oura K., et al., Simulation of voltage/current waveforms and contact area of pulsed surface discharge on water, *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, vol. 26, p. 439.
 28. Поздеев В.А., Прикладная гидродинамика электрического разряда в жидкости, Киев: Наукова думка, 1980.
 29. Shchukin, E.D. and Zelenev, A.S., *Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015.
 30. Косенков, В.М., Влияние объема цилиндрической разрядной камеры с жесткими стенками на поле давления в заполняющей ее воде, *ЭОМ*, 2022, т. 58, № 2, с. 68.
 31. Slobodyan, M.S., Shishigin, S.A. and Slobodyan, S.M., Method of acoustic sensor diagnosis, *Meas. Tech.*, 2008, vol. 51, no. 7, p. 798.
 32. Bol'shanin, A.A., Slobodyan, S.M., Yakovlev, A.R. and Vasil'eva, L.A., Two-channel optical transducer for an industrial inspection system, *Meas. Tech.*, 1987, vol. 30, no. 10, p. 954. doi: 10.1007/BF00864986.
 33. Deeva, V. and Slobodyan, S., Assessment of the tribological contact between sliding surfaces via an entropy approach, *J. Tribol. – Trans. ASME*, 2019, vol. 141, 031602.
 34. Deeva, V. and Slobodyan, S., Nanolayer in brush collector contact under Joule heating, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 500, 143999.
 35. Kim, S.H., Haines, C.S., Li, N., Kim, K.J., et al., Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist, *Science*, 2017, vol. 357, p. 6353.
 36. Гухман, А.А., *Введение в теорию подобия*. М.: ВШ, 1973. 296 с.
 37. Deeva, V. and Slobodyan, S., Mathematical model of tip oscillations: influence on image quality, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 516, 146144.
 38. Смирнов, А.П., Жекул, В.Г., Хвошан, О.В., Иницирование электрического разряда в воде тонкослойным проводником, *ЭОМ*, 2021, vol. 57, № 2, с. 15.
 39. Kumar, Y., Sahoo, S. and Chakraborty, A.K., Mechanical properties of graphene, defective graphene, multilayer graphene and SiC-graphene composites: A molecular dynamics study, *Physica B: Cond. Matter.*, 2021, vol. 7, 413270.
 40. Li, X.J., Hibiki, T., Frictional pressure drop correlation for two-phase flows in mini and micro single-channels, *Int. J. Multiphase Flow*, 2017, vol. 90, p. 29.
 41. Kong, R., Kim, S., Bajorek, S., Tien, K., et al., Effects of pipe size on horizontal two-phase flow: Flow regimes, pressure drop, two-phase flow parameters, and drift-flux analysis, *Experim. Therm. Fluid Sci.*, 2018, vol. 96, p. 75.
 42. Dai, H., Hafner, J., Rinzler, A., Colbert, D., et al., Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature*, 1996, vol. 384, p. 147.
 43. Sun, P.Z., Yang, Q., Kuang, W.J., et al., Limits on gas impermeability of grapheme, *Nature*, 2020, vol. 579, p. 229.
 44. Radha, B., Esfandiar, A., Wang, F., Rooney, A.P., et al., Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision, *Nature*, 2016, vol. 538, p. 222.

Summary

A model of the physical properties and structure changes inside the gap between the swcnt and surface is proposed. The swcnt was viewed in the model as anode, the surface as cathode, and the gap between them as the time-changed homogeneous media. The electrical erosion occurs in this gap according to probabilistic nature. The aim of the paper was to propose the model to stimulate particle emissions from the gap, namely, to ejects particles from the space to prevent electrical corrosion. This stochastic model investigates the stream of the micro- and nanosized particles generated and detached from the surfaces of the anode and the cathode considering the movement of the particle flow, orientation of the gap in space, and the stream density change. The result demonstrates the impact of the orientation angle of the space on the parameters of the erosion particle flow. The findings are in a good agreement with the experimental studies of many investigations.

Keywords: wear fraction, probabilistic nature, uniform medium, erosion zone, nanotube, spacing arrangement

Расчетная оценка плотности тока смещения и ее влияния на электромагнитные процессы в металлическом проводнике с переменным током проводимости

М. И. Баранов

Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт «Молния»
Национального технического университета «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, 61013, Украина, e-mail: baranovmi49@gmail.com

Поступила в редакцию 24.05.2021

После доработки 02.08.2021

Принята к публикации 17.08.2021

Приведены результаты приближенного расчета плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и оценки ее влияния на протекание электромагнитных процессов в изотропном немагнитном металле (сплаве) сплошного цилиндрического проводника конечных размеров (радиусом r_0 и длиной $l_0 \gg r_0$) с электрическим переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ различных амплитудно-временных параметров. Полученные теоретические данные для квантованных (дискретных) пространственно-временных распределений стоячих продольных волн (полувольт) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в указанном проводнике позволяют заключить, что в электродинамических расчетах переменных (импульсных) электромагнитных процессов, протекающих как в этом проводнике, так и в электрической цепи с ним связанной, влияние продольных волн (полувольт) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ в нем можно не учитывать и этими величинами при практических полевых расчетах можно пренебрегать. Установлено, что волны (полувольты) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ сохраняют соленоидальность (замкнутость) полного электрического тока $i_t(t) = i_0(t) + i_s(t)$ в проводнике и его цепи. Расчетным путем показано, что ток смещения $i_s(t)$ и его плотность $\delta_s(t)$ в немагнитном металле (сплаве) исследуемого проводника тепловых (джоулевых) потерь энергии не несут.

Ключевые слова: металлический немагнитный проводник, электрический переменный ток проводимости, ток смещения, плотность тока смещения, стоячие электромагнитные волны, тепловые потери энергии, расчет

УДК 621.3.01: 621.313

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.35>

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине XIX столетия выдающийся английский физик Джеймс Максвелл [1], являющийся создателем в области электромагнетизма классической теории электромагнитного поля (ЭМП) [2, 3], при обобщении в ней закона полного тока использовал следующее предположение: переменное электрическое поле, как и переменный электрический ток проводимости, является источником переменного магнитного поля в сплошных проводящих и диэлектрических средах. В этой связи он ввел в электромагнетизм (науку об изучении неразрывной связи электрических и магнитных явлений) количественную меру магнитного действия переменного электрического поля – ток смещения $i_s(t)$ [2, 3]. В [4] в бездоказательной форме было отмечено, что ток смещения $i_s(t)$ не выделяет джоулева тепла в проводящих средах. Этот вид тока может протекать там, где отсутствуют проводники (например, между изолированными друг от друга металлическими обклад-

ками заряжающегося или разряжающегося электрического конденсатора, рассчитанного на то или иное электрическое напряжение $u_c(t)$ [4]. Для упрощения изложения предлагаемого ниже весьма сложного и малоизученного в мире электрофизического материала векторные обозначения для плотностей тока и напряженностей ЭМП опустим и будем в дальнейшем использовать эти величины в скалярной форме их записи. Любые переменные (импульсные) электрические токи проводимости $i_0(t)$ с их плотностью $\delta_0(t)$ в металле (сплаве) проводника, обусловленные дрейфом коллективизированных свободных электронов при их усредненной объемной плотности порядка $n_{em} \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$ в проводниковых материалах [5–8], с учетом тока смещения $i_s(t)$ и соответственно его плотности $\delta_s(t)$ имеют замкнутые электрические цепи [4]. В соответствии с теорией ЭМП в том случае, если по металлу (сплаву) любого проводника протекает электрический переменный аксиальный (азимутальный) ток проводимости

$i_0(t)$ с его плотностью $\delta_0(t)$, то внутри такого проводника существует переменное продольное (азимутальное) электрическое поле. А раз так, то внутри такого проводника будет существовать и продольный (азимутальный) ток смещения $i_s(t)$ с его плотностью $\delta_s(t)$. Поэтому полный электрический переменный (импульсный) ток $i_i(t)$ проводника будет определяться алгебраической суммой его тока проводимости $i_0(t)$ и тока смещения $i_s(t)$ [4]. Аналогично полному току $i_i(t)$ суммарная плотность $\delta_s(t)$ тока в проводнике будет также определяться алгебраической суммой плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ и плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$. В [2, 4] без должного пояснения было указано, что за счет использования в теории ЭМП и благодаря существованию на практике в проводящих и диэлектрических средах с переменным током $i_0(t)$ и ЭМП тока смещения $i_s(t)$ и его плотности $\delta_s(t)$ обеспечивается соленоидальность (замкнутость) полного электрического тока $i_i(t)$ в электрофизических системах. Важно заметить, что наличие тока смещения в сплошной материальной среде было подтверждено экспериментально физиком А.А. Эйхенвальдом, изучавшим слабое магнитное поле тока поляризации в различных диэлектриках [9].

Далее в науке об электричестве возник вопрос: а как же определять в тех или иных физических средах и различных токонесущих частях электротехнического оборудования с током проводимости $i_0(t)$ и его макроскопической плотностью $\delta_0(t)$ эти своеобразные, трудно измеряемые и важные в теории ЭМП физические величины – ток смещения $i_s(t)$ и его плотность $\delta_s(t)$? Ответ на данный вопрос в обобщенном виде дал сам Максвелл. Он предложил определять плотность $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ для сплошных проводящих и диэлектрических сред в следующем классическом виде [2–4]:

$$\delta_s(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \partial E(t) / \partial t, \quad (1)$$

где $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды, в которой протекает переменный (импульсный) ток проводимости $i_0(t)$ или распространяется переменное (импульсное) ЭМП; $E(t)$ – напряженность переменного (импульсного) электрического поля в исследуемой проводящей (диэлектрической) среде, обусловленная током проводимости $i_0(t)$ (электрическим напряжением $u_0(t)$ на элементах среды) или E -компонентой внешнего ЭМП.

Определив по (1) при известных исходных данных для электрофизического параметра ε_r среды и заданной (вычисленной) для нее

временной зависимости $E(t)$ значение плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в соответствующей среде и зная в количественном виде площадь, через которую она (эта плотность тока) протекает, не составляет особого труда найти и искомое значение самого тока смещения $i_s(t)$. На практике же оказалось, что основной трудностью при расчетной оценке величины $\delta_s(t)$ по (1) является определение для исследуемой нами проводящей (диэлектрической) среды ее электрофизического параметра ε_r . Для многих диэлектриков имеются соответствующие краткие и весьма приближенные сведения об их параметре ε_r [2, 10]. Правда, они практически не учитывают его (параметра ε_r) зависимость от частоты колебаний f_0 и других амплитудно-временных параметров (АВП), воздействующих на диэлектрик переменного (импульсного) тока проводимости $i_0(t)$ и ЭМП. Что касается количественных показателей относительной диэлектрической проницаемости ε_r для основных проводниковых немагнитных и магнитных материалов, широко используемых в силовой электротехнике, промышленной электроэнергетике и высоковольтной импульсной технике (ВИТ), то по ним необходимые технические сведения по параметру ε_r практически отсутствуют. Разумеется, что при этом нет необходимых зависимостей $\varepsilon_r(f_0)$ и соответственно количественных данных о частотной зависимости рассматриваемого электрофизического параметра ε_r для различных металлов и сплавов, применяемых в указанных областях современной техники. В этой связи актуальной в мире прикладной научно-технической задачей является та, которая связана с расчетной оценкой плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и ее влиянием на протекание электромагнитных процессов для основных немагнитных проводниковых материалов с электрическим переменным (импульсным) током проводимости $i_0(t)$ различных АВП, нашедших широкое практическое применение в силовой электротехнике, электроэнергетике и ВИТ.

Цель статьи – приближенный расчет плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и оценка ее влияния на протекание электромагнитных процессов в немагнитных металлах (сплавах) однородных проводников конечных геометрических размеров с электрическим переменным (импульсным) током проводимости $i_0(t)$ различных АВП, применяемых в силовой электротехнике, электроэнергетике и ВИТ.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим размещенный в воздушной среде немагнитный немассивный (тонкий в электромагнитном смысле) цилиндрический проводник

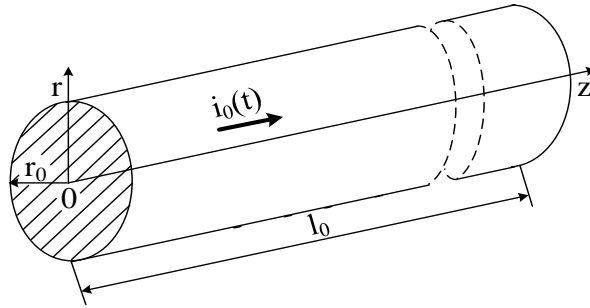


Рис. 1. Сплошной круглый цилиндрический проводник радиусом r_0 и длиной $l_0 \gg r_0$ с аксиальным током проводимости $i_0(t)$.

радиусом r_0 и длиной $l_0 \gg r_0$ (рис. 1) со статической удельной электропроводностью γ_0 металла (сплава) и сплошным поперечным сечением S_0 , по которому в его продольном направлении протекает переменный (импульсный) ток проводимости $i_0(t)$. Пусть АВП аксиального тока проводимости $i_0(t)$ изменяются во времени t по гармоническому закону с частотой колебаний f_0 и допускают его близкое к равномерному распределение по сечению S_0 проводника, при котором будет выполняться неравенство вида: $r_0 \leq \Delta_i$, где $\Delta_i \approx (\pi f_0 \mu_0 \gamma_0)^{-1/2}$ – глубина проникновения плоско-меридианного ЭМП в металл (сплав) проводника в стационарном режиме, а $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная [2]. Будем считать, что продольное волновое распределение дрейфующих свободных электронов в указанном проводнике подчиняется квантованным продольным одномерным волновым функциям Шредингера вида $\psi_{nz}(z, t)$ [7]. Примем, что распространяющиеся в металле (сплаве) рассматриваемого проводника квантованные стоячие продольные электронные волны (полуволны) де Бройля [5–8], вызывающие протекание в нем соответствующих квантованных продольных волн (полуволн) тока проводимости $i_0(t)$ с его макроскопической плотностью $\delta_0(t)$, обуславливают и появление в проводящем материале проводника квантованных стоячих поперечных электромагнитных волн (ЭМВ), характеризующихся квантованными значениями напряженностей продольного электрического $E_{nz}(z, r, t)$ и азимутального магнитного $H_m(z, r, t)$ полей. Следует отметить, что в [6–8] при условиях пренебрежения влиянием плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и кривизны цилиндрической поверхности проводника на квазистационарный процесс проникновения (диффузии) в его немагнитный проводящий материал ЭМП для такого вида плоско-меридианных поперечных ЭМВ было установлено, что в них (этих стоячих волнах) напряженность $E_{nz}(z, r, t)$ продольного электрического поля опережает по фазе напряженность $H_m(z, r, t)$ азимутального магнитного поля на угол, равный $\pi/2$. Для сравнения заметим, что для плоских обычных поперечных

ЭМВ, распространяющихся в проводящей среде неограниченных геометрических размеров, характеризующейся отсутствием в ней отраженных волн ЭМП и соответственно стоячих ЭМВ, этот фазовый угол составляет $\pi/4$ [3]. Считаем, что порядок квантования (дискретизации) в стоячих поперечных ЭМВ для рассматриваемого проводника определяется порядком квантования в его металле (сплаве) продольных электронных волн (полуволн) де Бройля, характеризующимся целым квантовым числом $n = 1, 2, 3, \dots, n_m$ [6, 7], где $n_m = 2n_0^2$ – максимальное значение квантового числа n ; n_0 – главное квантовое число, равное для металла проводника числу электронных оболочек в его атомах или номеру периода в периодической системе элементов Менделеева, которому этот металл принадлежит (например, для медного, цинкового и железного проводников $n_0 = 4$, а $n_m = 32$; для алюминиевого проводника – $n_0 = 3$, а $n_m = 18$ [2]).

С учетом результатов ранее выполненных автором электрофизических исследований, использующих допущение равенства плотностей тока проводимости $i_0(t)$ и тока смещения $i_s(t)$ в металле (сплаве) токонесущей части исследуемого проводника, можно показать, что при выполнении условия вида $0,5\pi^{-1/2} r_0 (f_0 \mu_0 \gamma_0)^{1/2} \leq 1$, включающего и принятый нами случай тонкого проводника ($r_0 \leq \Delta_i$), для относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r однородного немагнитного металла (сплава) рассматриваемого проводника с электрическим переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ с частотой колебаний f_0 и соответствующим ЭМП с квантованными напряженностями электрического $E_{nz}(z, r, t)$ и магнитного $H_m(z, r, t)$ полей в составе распространяющихся внутри его материала стоячих поперечных ЭМВ будет справедливо следующее приближенное соотношение [11]:

$$\epsilon_r \approx \gamma_0 / (2\pi\epsilon_0 f_0). \quad (2)$$

Решение рассматриваемой электрофизической задачи будем осуществлять в том приближении, когда первоначально распределения напряженностей ЭМП в металле (сплаве) проводника

находятся в квазистационарном режиме, с помощью уравнений Максвелла [2–4], без учета влияния в них электрического смещения и соответственно плотности тока смещения $\delta_s(t) = \epsilon_0 \epsilon_r \partial E(t) / \partial t$, а затем на их основе проводить расчетную оценку искомой плотности тока $\delta_s(t)$ и ее влияния. Требуется с учетом (1) и (2) выполнить расчетную оценку плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и ее влияния на электромагнитные процессы в немагнитном металле (сплаве) цилиндрического проводника конечных размеров (радиусом r_0 и длиной $l_0 \gg r_0$) с электрическим переменным (импульсным) током проводимости $i_0(t)$ различных АВП, применяемых в силовой электротехнике, электроэнергетике и ВИТ.

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Согласно (1) с учетом (2) для квантованных продольных волн (полуволн) плотности $\delta_{ns}(t) = \delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в немагнитном металле (сплаве) исследуемого проводника с электрическим переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ произвольных АВП имеем:

$$\delta_s(t) \approx 0,5\pi^{-1} f_0^{-1} \gamma_0 \partial E_{nz}(z, r, t) / \partial t, \quad (3)$$

где $E_{nz}(z, r, t)$ – квантованная волна (полуволна) напряженности продольного электрического поля в изотропном немагнитном материале токонесущей части цилиндрического проводника, определяемая продольным током проводимости $i_0(t)$ и распространяющейся в нем стоячей поперечной ЭМВ.

При синусоидальном законе изменения во времени t протекающего по рассматриваемому проводнику переменного (импульсного) тока проводимости $i_0(t)$ для квантованной пространственно-временной функции $E_{nz}(z, r, t)$ можно воспользоваться следующим расчетным соотношением [12]:

$$E_{nz}(z, r, t) \approx \delta_{0m} \gamma_0^{-1} \cos(k_{nz} z) e^{-k_r(r_0-r)} \times \cos[2\pi f_0 t - k_r(r_0 - r)], \quad (4)$$

где $k_{nz} = 2\pi/\lambda_{nz} = \pi n/l_0$ – квантованное продольное волновое число; $n = 1, 2, 3, \dots, n_m$; $\lambda_{nz} = h/(m_e v_{nz})$ – квантованная длина стоячей продольной электронной волны де Бройля (волны аксиального тока проводимости $i_0(t)$ в проводнике); $v_{nz} = nh/(2m_e l_0)$ – квантованная продольная скорость дрейфа коллективизированных свободных электронов в проводнике; $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка [2]; $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ кг – масса покоя электрона [2]; $k_r = (\pi f_0 \mu_0 \gamma_0)^{1/2} = 2\pi/\lambda_r$ – радиальное волновое

число; $\lambda_r = 2\pi(\pi f_0 \mu_0 \gamma_0)^{-1/2} = 2\pi/\Delta_i$ – длина стоячей поперечной ЭМВ в металле (сплаве) проводника; $\delta_{0m} \approx I_{0m}/S_0$ – амплитуда макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ в материале проводника; I_{0m} – амплитуда аксиального тока проводимости $i_0(t)$ произвольных АВП в проводнике.

С целью конкретизации, лучшего понимания и наглядности излагаемого материала остановимся в дальнейшем на рассмотрении лишь одного электрофизического случая, когда $n = 1$ и в (4) для $E_{nz}(z, r, t)$ квантованный аргумент ($k_{nz} z$) в ее пространственной гармонической функции будет равным ($\pi z/l_0$). Укажем, что в исследуемом проводнике для квантованных продольных электронных волн (полуволн) де Бройля (продольных волн тока $i_0(t)$ и соответственно его плотности $\delta_0(t)$) всегда выполняется фундаментальное соотношение следующего вида [5–8]: $\lambda_{nz}/2 = l_0/n$. Согласно этому соотношению на длине l_0 рассматриваемого проводника всегда умещается только целое квантовое число n стоячих квантованных продольных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{nz}/2$. В этой связи выбранный нами квантовый случай, когда $n = 1$, соответствует размещению на длине l_0 проводника одной квантованной полуволны де Бройля длиной $\lambda_{nz}/2$ и соответственно одной полуволны квантованной напряженности $H_{nv}(z, r, t)$ азимутального магнитного поля, а также одной полуволны квантованной напряженности $E_{nz}(z, r, t)$ продольного электрического поля (рис. 2), пространственно сдвинутой на $l_0/2$ при ее фазовом сдвиге на угол $\pi/2$ относительно полуволны напряженности $H_{nv}(z, r, t)$ [12]. С целью лучшего представления о рассматриваемых распределениях компонент стоячей поперечной ЭМВ в металле (сплаве) проводника приведем выражение и для квантованной пространственно-временной функции $H_{nv}(z, r, t)$, описывающей изменения напряженности азимутального магнитного поля в нем, в следующем виде [12]:

$$H_{nv}(z, r, t) \approx 0,5\delta_{0m} r_0 \sin(k_{nz} z) e^{-k_r(r_0-r)} \times \sin[2\pi f_0 t - k_r(r_0 - r)]. \quad (5)$$

В дальнейшем для $n = 1$ рассмотрим три наиболее показательные точки (зоны) проводника, определяемые его продольной координатой z и равной (см. рис. 1): 0 (левый край проводника), $l_0/2$ (середина проводника) и l_0 (правый край проводника). Данным точкам проводника при $n = 1$ будут соответствовать следующие три значения квантованного аргумента ($k_{nz} z$) в функциях $H_{nv}(z, r, t)$ и $E_{nz}(z, r, t)$: 0, $\pi/2$ и π . Из (4) и (5) видно, что наибольшие значения полевые функции $E_{nz}(z, r, t)$ и

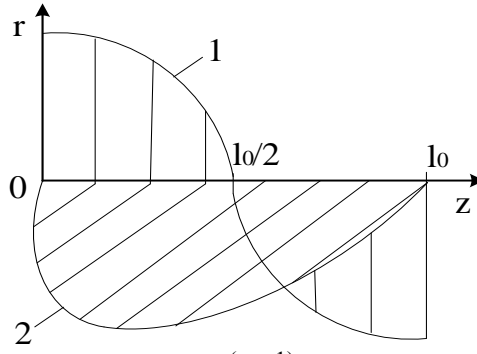


Рис. 2. Продольные волновые распределения квантованных ($n = 1$) стоячих полуволн напряженностей аксиального электрического $E_{nz}(z, r_0, t)$ и азимутального магнитного $H_{mv}(z, r_0, t)$ полей на наружной цилиндрической поверхности ($r = r_0$) исследуемого проводника длиной l_0 с электрическим аксиальным током проводимости $i_0(t)$ (1 – полуволна E_{nz} ; 2 – полуволна H_{mv}).

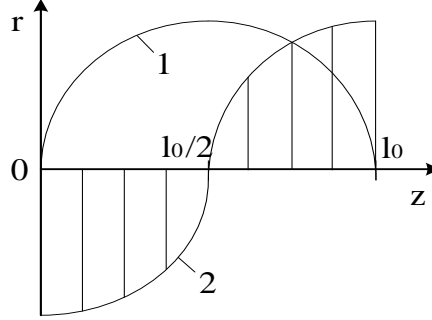


Рис. 3. Продольные волновые распределения квантованных ($n = 1$) стоячих полуволн аксиальных плотностей $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ и $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в исследуемом проводнике длиной l_0 при $r = r_0$ с аксиальным током проводимости $i_0(t)$ (1 – полуволна $\delta_0(t)$; 2 – полуволна $\delta_s(t)$, смещенная по продольной координате z на $\lambda_{nz}/4$ относительно $\delta_0(t)$).

$H_{mv}(z, r, t)$ будут иметь на наружной цилиндрической поверхности проводника, где $(r_0 - r) = 0$. В связи с тем, что перед нами стоит задача по расчетной оценке плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в металле (сплаве) проводника и сравнению этой плотности $\delta_s(t)$ с заданной амплитудой δ_{0m} макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ в том же проводнике, то в дальнейшем ограничимся значениями квантованных функций $E_{nz}(z, r, t)$ и $H_{mv}(z, r, t)$ для текущей радиальной координаты r , равной радиусу r_0 проводника (см. рис. 2). Для расчета $\delta_s(t)$ нас, прежде всего, далее будет интересовать квантованная пространственно-временная функция $E_{nz}(z, r, t)$ по (4), принимающая при $r = r_0$ следующий упрощенный вид:

$$E_{nz}(z, r_0, t) \approx \delta_{0m} \gamma_0^{-1} \cos(k_{nz} z) \cos(2\pi f_0 t). \quad (6)$$

ТОЧКА 1 (ЛЕВЫЙ КРАЙ ПРОВОДНИКА). Как было показано выше, этой точке ($z = z_1 = 0$) соответствует квантованный аргумент $(k_{nz} z) = 0$. Тогда из (6) для величины $E_{nz}(z_1, r_0, t)$ при $n = 1$ получаем:

$$E_{nz}(z_1, r_0, t) \approx \delta_{0m} \gamma_0^{-1} \cos(\pi z_1 / l_0) \times \cos(2\pi f_0 t) \approx \delta_{0m} \gamma_0^{-1} \cos(2\pi f_0 t). \quad (7)$$

После дифференцирования по времени t в (7) и подстановки полученного от выполнения этой операции результата в (3) для плотности $\delta_{s1}(t)$ тока смещения в точке 1 проводника находим:

$$\begin{aligned} \delta_{s1}(t) &\approx -\delta_{0m} \cos(\pi z_1 / l_0) \sin(2\pi f_0 t) \approx \\ &\approx -\delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t). \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) видно, что в рассматриваемой точке 1 (левый край проводника) плотность $\delta_{s1}(t)$ тока смещения $i_{s1}(t)$ имеет знак «минус» (рис. 3) и направлена она в сторону, противоположную направлениям напряженности $E_{nz}(z_1, r_0, t)$ продольного электрического поля и протекания в исследуемом проводнике первой полуволны макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$. Заметим, что знак «плюс» для волн аксиального тока проводимости $i_0(t)$ и его плотности $\delta_0(t)$ в рассматриваемом проводнике соответствует положительному направлению его продольной оси OZ (см. рис. 1).

Численное значение плотности $\delta_{s1}(t)$ тока смещения по (8) в точке 1 проводника, как и для макроскопической плотности $\delta_0(t)$ его тока проводимости $i_0(t)$, изменяется со временем t по синусоидальному закону от нуля до своего максимального значения, равного по модулю δ_{0m} . Исследуемая точка 1 соответствует максимальному значению (нульности – амплитуде [2]) со знаком «плюс» полуволны напряженности $E_{nz}(z_1, r_0, t)$ продольного электрического поля (см. рис. 2), описываемой (7). В расчетной точке 1 при волновом режиме распространения стоячих ЭМВ в проводнике полуволны плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ и квантованной напряженности $H_{mv}(z_1, r_0, t)$

азимутального магнитного поля (см. рис. 2) по (5) соответствуют их минимальным значениям (узлам – нулям [2]).

ТОЧКА 2 (СЕРЕДИНА ПРОВОДНИКА). Этой расчетной точке (зоне), размещенной на наружной поверхности проводника (при $r = r_0$), соответствует продольная координата $z = z_2 = l_0/2$ и квантованный аргумент, равный $(k_{nz}z) = \pi/2$. Согласно (6) в этой точке полуволна квантованной напряженности $E_{nz}(z_2, r_0, t)$ продольного электрического поля принимает минимальное значение (узел) (см. рис. 2), которому соответствует и минимум (узел или ноль) плотности $\delta_{s2}(t)$ тока смещения $i_{s2}(t)$ (см. рис. 3).

В соответствии с теорией ЭМП и первым уравнением Максвелла в дифференциальной форме [2] для рассматриваемой точки 2 исследуемого проводника можно записать следующее соотношение:

$$\begin{aligned} -\partial H_{nv}(z_2, r_0, t) / \partial z = \\ = \gamma_0 E_{nz}(z_2, r_0, t) + \delta_{s2}(t). \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно (5) и данным рис. 2 указанная в левой части (9) пространственная производная $\partial H_{nv}(z_2, r_0, t) / \partial z$ для точки 2 ($z = z_2 = l_0/2$) исследуемого проводника будет равной нулю. Из (3), (6), рис. 2 и 3 следует, что слагаемые правой части в (9) будут также равны нулю. Эти данные указывают на достоверность полученных результатов расчета полевых характеристик для точки 2 проводника.

ТОЧКА 3 (ПРАВЫЙ КРАЙ ПРОВОДНИКА). Данной точке соответствует продольная координата проводника $z = z_3 = l_0$ и численное значение квантованного аргумента $(k_{nz}z) = \pi$. Используя (6), для полуволны квантованной напряженности $E_{nz}(z_3, r_0, t)$ продольного электрического поля в рассматриваемой точке 3 исследуемого проводника можно воспользоваться аналитическим выражением:

$$\begin{aligned} E_{nz}(z_3, r_0, t) \approx \delta_{0m} \gamma_0^{-1} \cos(\pi z_3 / l_0) \times \\ \times \cos(2\pi f_0 t) \approx -\delta_{0m} \gamma_0^{-1} \cos(2\pi f_0 t). \end{aligned} \quad (10)$$

В результате с учетом (3) и (10) после выполнения операции дифференцирования по переменной t для полуволны плотности $\delta_{s3}(t)$ тока смещения $i_{s3}(t)$ в расчетной точке 3 исследуемого проводника с аксиальным током проводимости $i_0(t)$ можно записать следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \delta_{s3}(t) \approx -\delta_{0m} \cos(\pi z_3 / l_0) \times \\ \times \sin(2\pi f_0 t) \approx \delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t). \end{aligned} \quad (11)$$

Из (11) следует, что в точке 3 (правый край проводника) плотность $\delta_{s3}(t)$ тока смещения $i_{s3}(t)$ в металле (сплаве) проводника имеет знак

«плюс» (см. рис. 3) и направлена она в сторону, совпадающую с положительным направлением протекания полуволны макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ в проводнике (слева направо, см. рис. 1). Ее значение изменяется во времени t по синусоидальному закону в диапазоне от нуля до максимального значения, равного также по модулю δ_{0m} . Точка 3 проводника соответствует максимальному значению (пучности – амплитуде [2]) со знаком «минус» полуволны напряженности $E_{nz}(z_3, r_0, t)$ продольного электрического поля (см. рис. 2), описываемой (10). Кроме того, точке 3 соответствует минимальное значение (узел – ноль) полуволны квантованной напряженности $H_{nv}(z_3, r_0, t)$ азимутального магнитного поля по (5), а также минимальное значение (узел – ноль [2]) полуволны плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ (см. рис. 2 и 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСУЖДЕНИЯ И АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ $\delta_s(t)$ ТОКА СМЕЩЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЯ В ПРОВОДНИКЕ

Разработанная в [11] на основе классической теории ЭМП Максвелла [2–4] для частного случая равенства плотностей тока проводимости $i_0(t)$ и смещения $i_s(t)$ в проводящей среде приближенная расчетная модель по определению относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r(f_0)$ основных проводниковых немагнитных материалов, широко используемых в силовой электротехнике, электроэнергетике и ВИТ, позволила с учетом привлечения аппарата квантовой физики к изучению волнового пространственно-временного распределения коллективизированных свободных электронов в изотропном цилиндрическом проводнике конечных размеров с переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ и описанию обусловленных продольным дрейфом этих электронов квантованных продольных электронных волн де Бройля, а также к формированию последними в проводнике квантованных стоячих поперечных ЭМВ получить формулы (8) и (11) для расчетной оценки наибольших значений плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ на наружной цилиндрической поверхности ($r = r_0$) круглого немагнитного проводника с переменным (импульсным) током проводимости $i_0(t)$.

Из формул (8) и (11), иллюстрирующих для электрофизического случая при квантовом числе $n = 1$ волновое пространственно-временное распределение в проводнике плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$, следует, что продольные волны (полуволны) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ (соответственно и сам ток $i_s(t)$ смещения) в

металле (сплаве) рассматриваемого проводника и соответственно в токонесущих частях электро-технического оборудования в пределах каждой половины из полуволн (четверти волн $\lambda_{nz}/4$ обычной плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$) квантованных напряженностей продольного электрического $E_{nz}(z, r, t)$ и азимутального магнитного $H_{nv}(z, r, t)$ полей будут всегда направлены в противоположные друг относительно друга стороны и иметь одинаковые по модулю свои амплитудные значения δ_{0m} . По указанной причине на этих продольных участках рассматриваемого немагнитного цилиндрического проводника квантованной длиной, равной $\lambda_{nz}/2 = l_0/n$, алгебраические суммы как плотностей $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$, так и самих токов смещения $i_s(t)$ будут всегда равны нулю. Именно поэтому плотность $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и сам ток смещения $i_s(t)$ на указанных квантованных продольных участках исследуемого проводника и в целом на его длине l_0 не будут оказывать прямого электродинамического влияния на протекание в немагнитном металле (сплаве) данного проводника как плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$, так и самого тока проводимости $i_0(t)$.

В подтверждение этого принципиального положения в теории электричества запишем в соответствии с законом полного тока, уточненным Максвеллом в теории ЭМП с учетом тока смещения $i_s(t)$, для рассмотренного нами электрофизического квантованного случая ($n = 1$) применительно к изотропному немагнитному проводнику с переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ различных АВП выражение для циркуляции квантованной напряженности $H_{nv}(z_2, r_0, t)$ азимутального магнитного поля вдоль кругового замкнутого контура длиной $L = 2\pi r_0$ на наружной поверхности проводника ($r = r_0$) в точке 2 (середина проводника, $z_2 = l_0/2$) в следующем интегральном виде [2]:

$$\oint_L H_{nv}(z_2, r_0, t) dl = i_i(t) = i_0(t) + i_{s2}(t) = i_0(t), \quad (12)$$

где dl – элемент замкнутого вокруг рассматриваемого проводника кругового контура L .

В доказательство отсутствия при квантовом числе $n = 1$ в проводнике с аксиальным током проводимости $i_0(t)$ усредненного на его длине l_0 значения полуволны аксиальной плотности $\delta_{sm}(t)$ тока смещения (соответственно и усредненного по его длине l_0 самого продольного тока смещения $i_{sm}(t)$), распространяющейся в продольном направлении его наружной цилиндрической поверхности ($r = r_0$) и оси OZ (см. рис. 1), запишем для него с учетом (3) и (6)

следующее интегральное соотношение:

$$\delta_{sm}(t) \approx -\delta_{0m} l_0^{-1} \sin(2\pi f_0 t) \int_0^{l_0} \cos(\pi z / l_0) dz \approx 0. \quad (13)$$

С учетом (13) для усредненного по длине l_0 проводника значения $i_{sm}(t)$ полуволны продольного тока смещения $i_s(t)$ в нем при условии его протекания по толщине скин-слоя $\Delta_i \geq r_0$ имеем:

$$i_{sm}(t) \approx -\pi \delta_{0m} r_0^2 l_0^{-1} \sin(2\pi f_0 t) \int_0^{l_0} \cos(\pi z / l_0) dz \approx 0. \quad (14)$$

Согласно (14) усредненному значению продольного тока смещения $i_{sm}(t)$ в немагнитном проводнике по закону полного тока [2–4] на его наружной поверхности ($r = r_0$) будет соответствовать усредненная по его длине l_0 напряженность $H_{vsm}(z, r_0, t)$ азимутального магнитного поля, равная нулю.

Для сравнения с (14) при принятом квантовом числе $n = 1$ с учетом (5) для усредненного по длине l_0 рассматриваемого цилиндрического проводника значения $i_{0m}(t)$ продольной полуволны тока проводимости $i_0(t)$ можно воспользоваться следующим расчетным выражением:

$$i_{0m}(t) \approx \pi r_0^2 l_0^{-1} \delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t) \times \int_0^{l_0} \sin(\pi z / l_0) dz \approx 2\delta_{0m} r_0^2 \sin(2\pi f_0 t). \quad (15)$$

Из (14) и (15) видно, что в рассматриваемом случае ($n = 1$) в отличие от усредненного по длине l_0 проводника значения $i_{sm}(t)$ полуволны тока смещения $i_s(t)$, равного всегда нулю, в исследуемом проводнике усредненное по его длине l_0 значение $i_{0m}(t)$ продольной полуволны тока проводимости $i_0(t)$ будет всегда существовать и изменяться во времени t по принятому нами синусоидальному закону.

В соответствии с (5) для квантованной напряженности $H_{nv}(z, r_0, t)$ азимутального магнитного поля на наружной цилиндрической поверхности проводника ($r = r_0$) можно записать выражение вида:

$$H_{nv}(z, r_0, t) \approx 0,5 \delta_{0m} r_0 \sin(k_{nz} z) \sin(2\pi f_0 t). \quad (16)$$

Тогда при $n = 1$ для усредненного по длине l_0 рассматриваемого проводника значения полуволны напряженности $H_{nvm}(z, r_0, t)$ азимутального магнитного поля с учетом (16) получаем:

$$H_{nvm}(z, r_0, t) \approx 0,5 \delta_{0m} r_0 l_0^{-1} \sin(2\pi f_0 t) \times \int_0^{l_0} \sin(\pi z / l_0) dz \approx \pi^{-1} \delta_{0m} r_0 \sin(2\pi f_0 t). \quad (17)$$

В результате с учетом усредненных на длине l_0 исследуемого проводника значений $H_{nvm}(z, r_0, t)$, $H_{vsm}(z, r_0, t) = 0$, $i_{0m}(t)$ и $i_{sm}(t) = 0$, описываемых при $n = 1$ формулами (14), (15) и (17), для циркуляции напряженности $H_{nvm}(z, r_0, t)$ вдоль использованного в (12) замкнутого контура $L = 2\pi r_0$ в любой точке наружной цилиндрической поверхности проводника запишем интегральное соотношение вида:

$$\oint_L H_{nvm}(z, r_0, t) dl = i_{im}(t) = i_{0m}(t) + i_{sm}(t) = i_{0m}(t), \quad (18)$$

где $i_{im}(t)$ – усредненное по длине l_0 проводника значение протекающего в нем полного тока $i_i(t)$.

Из (18) следует, что при квантовом числе $n = 1$ усредненные по длине l_0 рассматриваемого немагнитного цилиндрического проводника текущие усредненные значения $H_{nvm}(z, r_0, t)$ напряженности магнитного поля, генерируемого вокруг этого проводника, определяются лишь усредненными по длине l_0 проводника значениями $i_{0m}(t)$ продольных полувольт тока проводимости $i_0(t)$. Возникающие при этом в однородном немагнитном материале исследуемого проводника продольные полувольты тока смещения $i_s(t)$ со своими усредненными по его длине l_0 значениями $i_{sm}(t) = 0$ никакого влияния на указанные значения $H_{nvm}(z, r_0, t)$ напряженности магнитного поля вокруг проводника не оказывают.

Исходя из (5) и (15), для усредненного на длине l_0 исследуемого проводника значения $\delta_{0m}(t)$ полувольты макроскопической плотности тока проводимости $i_0(t)$ имеем следующее выражение:

$$\delta_{0m}(t) \approx l_0^{-1} \delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t) \times \int_0^{l_0} \sin(\pi z / l_0) dz \approx 2\pi^{-1} \delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t). \quad (19)$$

Тогда с учетом (13) и (19) для усредненного значения на длине l_0 рассматриваемого проводника суммарной плотности $\delta_{im}(t)$ продольного тока в его немагнитном металле (сплаве) находим:

$$\delta_{im}(t) \approx \delta_{0m}(t) + \delta_{sm}(t) \approx \delta_{0m}(t) \approx 2\pi^{-1} \delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t). \quad (20)$$

В соответствии с (20) усредненные по длине l_0 цилиндрического проводника значения $\delta_{im}(t)$ суммарной плотности продольного тока будут определяться только усредненными вдоль проводника значениями $\delta_{0m}(t)$, характерными для аксиального тока проводимости $i_0(t)$ данного проводника. Плотность $\delta_{sm}(t) = 0$ тока смещения

$i_{sm}(t)$ никакого влияния на указанные значения $\delta_{im}(t)$ не оказывает.

В этой связи можно обоснованно говорить о том, что полученные на основе фундаментального закона полного тока [2] по (12) и (18), а также по (20) данные подтверждают отсутствие электродинамического влияния тока смещения $i_s(t)$ и его плотности $\delta_s(t)$ на усредненные по длине l_0 исследуемого проводника АВП как полувольт напряженности $H_{nv}(z, r_0, t)$ азимутального магнитного поля и тока проводимости $i_0(t)$, так и его суммарной плотности тока $\delta_i(t)$. Учитывая, что теория ЭМП Максвелла оперирует с усредненными полями в средах, создаваемыми макроскопическими электрическими зарядами и токами [2–4], то для рассматриваемого приближения можно принять отсутствие влияния величин $\delta_s(t)$ и $i_s(t)$ и на протекание в проводнике электромагнитных процессов в целом.

Будут ли плотность $\delta_s(t)$ тока смещения и сам ток смещения $i_s(t)$ производить выделение джоулева тепла в металле (сплаве) исследуемого проводника с переменным током проводимости $i_0(t)$ частотой f_0 ? Для доказательного ответа на этот вопрос обратимся к понятию среднего за период колебаний $T_0 = 1/f_0$ тока смещения $i_s(t)$ значения вектора Пойнтинга \vec{P}_{s3} [2], направленного по текущему радиусу r от наружной поверхности исследуемого проводника ($r = r_0$) внутрь него и характерного для проанализированной нами ранее расчетной точки 3 ($z = z_3 = l_0$). Ограничимся рассмотрением случая, когда при данной оценке сверху модуля указанного вектора Пойнтинга P_{s3} продольный ток смещения $i_{s3}(t)$ с его плотностью $\delta_{s3}(t)$ практически распределены в исследуемом проводнике по толщине скин-слоя $\Delta_i \geq r_0$. Тогда с учетом (11) для искомого тока смещения $i_{s3}(t)$ запишем следующее выражение:

$$i_{s3}(t) \approx \pi r_0^2 \delta_{0m} \sin(2\pi f_0 t). \quad (21)$$

Продольному току смещения $i_{s3}(t)$ согласно (21) по закону полного тока [2–4] на наружной поверхности цилиндрического проводника ($r = r_0$; зона электромагнитной локализации – точка 3) будет соответствовать напряженность $H_{vs}(z_3, r_0, t)$ азимутального магнитного поля, имеющая вид:

$$H_{vs}(z_3, r_0, t) \approx 0,5 \delta_{0m} r_0 \sin(2\pi f_0 t). \quad (22)$$

Плотности $\delta_{s3}(t)$ тока смещения $i_{s3}(t)$ по (11) согласно (1) с учетом существования в металле (сплаве) рассматриваемого проводника соответствующих стоячих поперечных ЭМВ (точка 3) будет соответствовать напряженность $E_{zs}(z_3, r_0, t)$

продольного электрического поля:

$$E_{zs}(z_3, r_0, t) \approx -\delta_{0m}\gamma_0^{-1} \cos(2\pi f_0 t). \quad (23)$$

Видно, что формула (23) полностью совпадает с (10). Далее для расчета среднего за период колебаний $T_0 = 1/f_0$ тока смещения $i_{s3}(t)$ в рассматриваемом проводнике с продольными волнами (полуволнами) тока проводимости $i_0(t)$ и его макроскопической плотности $\delta_0(t)$ значения модуля вектора Пойнтинга P_{s3} [3] с учетом (22) и (23) запишем следующее электродинамическое выражение:

$$P_{s3} \approx -0,25\delta_{0m}^2\gamma_0^{-1}r_0f_0 \int_0^{f_0^{-1}} \sin(4\pi f_0 t) dt \approx 0. \quad (24)$$

Полученное по (24) усредненное значение модуля вектора Пойнтинга P_{s3} для стоячих поперечных ЭМВ, обусловленных возникающим током смещения $i_{s3}(t)$ в металле (сплаве) тонкого ($r_0 \leq \Delta_i$) цилиндрического проводника с переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ и сосредоточенных в зоне его наружной поверхности (точка 3, $r \rightarrow r_0$), однозначно указывает на то, что данные стоячие поперечные ЭМВ, напряженности азимутального магнитного и продольного электрического полей которых описываются формулами (22) и (23), в приповерхностном слое проводника электромагнитную энергию по его металлу (сплаву) не переносят. В указанных стоячих ЭМВ энергия продольного электрического поля с напряженностью $E_{zs}(z_3, r_0, t)$ будет периодически переходить в энергию азимутального магнитного поля с напряженностью $H_{\varphi s}(z_3, r_0, t)$ и наоборот. А это означает, что рассматриваемая нами плотность $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и соответственно сам ток смещения $i_s(t)$ в исследуемом металлическом проводнике производить выделение джоулева тепла не будут. Физически это связано с указанным ранее фазовым сдвигом на угол $\pi/2$ напряженностей электрического и магнитного полей в составе возникающих в нем стоячих поперечных ЭМВ. Данное положение полностью согласуется с теорией стоячих поперечных ЭМВ в сплошных проводящих средах [4, 13]. Кроме того, этот факт может дополнительно свидетельствовать об отсутствии влияния напряженностей $E_{zs}(z_3, r_0, t)$ и $H_{\varphi s}(z_3, r_0, t)$, обусловленных продольным током смещения $i_{s3}(t)$ в токонесущей части рассматриваемого проводника, на протекание электрофизических процессов в его металле (сплаве).

Оценим далее на основе полученных в принятом приближении результатов расчета плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ дивергенцию полной плотности $\delta_i(t) = \delta_0(t) + \delta_s(t)$ тока в исследуемых

точках 1, 2 и 3 металла (сплава) рассматриваемого проводника, являющуюся основным показателем соленоидальности (замкнутости) его полного тока $i_i(t)$ [2]. Так как в точке 1 ($z_1 = 0$; $r = r_0$) выполняется равенство вида $\delta_0(t) = 0$ (см. рис. 3), то для нее будет характерно следующее математическое соотношение:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \delta_s(t) &\approx \partial \delta_s(t) / \partial z \approx \\ &\approx -\pi \delta_{0m} l_0^{-1} \sin(\pi z_1 l_0^{-1}) \sin(2\pi f_0 t) \approx 0. \end{aligned} \quad (25)$$

В точке 2 проводника ($z_2 = l_0/2$; $r = r_0$) выполняется равенство вида $\delta_s(t) = 0$ (см. рис. 3) и для нее можно записать следующее приближенное математическое выражение:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \delta_0(t) &\approx \partial \delta_0(t) / \partial z \approx \\ &\approx \pi \delta_{0m} l_0^{-1} \cos(\pi z_2 l_0^{-1}) \sin(2\pi f_0 t) \approx 0. \end{aligned} \quad (26)$$

В точке 3 проводника ($z_3 = l_0$; $r = r_0$) будет справедливо равенство $\delta_0(t) = 0$ (см. рис. 3), поэтому для нее будет характерно математическое соотношение, принимающее следующий вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \delta_s(t) &\approx \partial \delta_s(t) / \partial z \approx \\ &\approx -\pi \delta_{0m} l_0^{-1} \sin(\pi z_3 l_0^{-1}) \sin(2\pi f_0 t) \approx 0. \end{aligned} \quad (27)$$

С учетом (25)–(27) можно говорить о том, что в рассмотренных локальных точках (зонах) металлического немагнитного проводника с током проводимости $i_0(t)$ условие соленоидальности (замкнутости) для его полного тока $i_i(t) = i_0(t) + i_s(t)$ в рассматриваемом нами приближении выполняется.

Важно указать, что плотность $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и сам ток смещения $i_s(t)$, не влияя непосредственно на АВП протекающих по металлу (сплаву) рассматриваемого проводника плотностей $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$ и сам ток проводимости $i_0(t)$ (соответственно и на АВП распределенных в его металле или сплаве напряженностей электрического и магнитного полей стоячих поперечных ЭМВ), выполняют важнейшую глубинную физическую роль в электродинамике протекающих в макроструктуре проводящей изотропной среды электромагнитных процессов. Эти плотности $\delta_s(t)$ и токи $i_s(t)$, по мнению автора, обеспечивают непрерывность протекания (распространения) в волновом режиме по металлу (сплаву) проводника длиной l_0 квантованных полувольт длиной $\lambda_{nc}/2 = l_0/n$ указанных переменных (импульсных) токов проводимости $i_0(t)$ и их плотностей $\delta_0(t)$ (соответственно далее и напряженностей $E_{nc}(z, r, t)$ продольного электрического и $H_{nc}(z, r, t)$ азимутального магнитного полей) для тех продольных

координат z , для которых величины $i_0(t)$ и $\delta_0(t)$ обнуляются (переходят на продольной оси OZ через нуль). Именно в этих критических координатах z для поддержания соленоидальности (замкнутости) тока $i_0(t)$ и его плотности $\delta_0(t)$ экстренно на «помощь» и приходят токи смещения $i_s(t)$ и их плотности $\delta_s(t)$, не допуская пространственного разрыва (обрыва) полного электрического тока $i_i(t)$ в проводнике и его цепи. Поэтому не даром в рассмотренном нами выше электрофизическом случае ($n = 1$, точка 3) *лучность* полуволны плотности $\delta_{s3}(t)$ тока смещения $i_{s3}(t)$ имеет знак «плюс» и по существу она «помогает» полуволне плотности $\delta_0(t)$ аксиального тока проводимости $i_0(t)$, изменяющейся во времени t по закону, описываемому функцией вида $\delta_{0m} \times \sin(2\pi f_0 t)$, в точке ее перехода через нуль ($z_3 = l_0$) со знака «плюс» на знак «минус» (см. рис. 3) преодолеть этот переход и сохранить для данного критического момента соленоидальность (замкнутость) полного тока $i_i(t)$ в металле проводника. При этом соленоидальность и непрерывность полного тока $i_i(t)$ достигаются своеобразным путем. Так, для координаты $z_3 = l_0$, где $i_0(t)$ и $\delta_0(t)$ при $n = 1$ переходят через свои нулевые значения (см. рис. 2 и 3), благодаря току смещения $i_{s3}(t)$ и его плотности $\delta_{s3}(t) \approx \delta_{0m} \times \sin(2\pi f_0 t)$ (см. рис. 3) в этой локальной зоне происходит формирование ЭМП и распространение в ней вдоль проводника соответствующих стоячих поперечных ЭМВ, которые должны были бы обеспечиваться током проводимости $i_0(t)$ и его плотностью $\delta_0(t)$. При этом в точке 3 ($z_3 = l_0$) проводника его свободные электроны благодаря силовому действию на них полуволны напряженности $E_{nz}(z_3, r_0, t) \approx -\delta_{0m} \gamma_0^{-1} \times \cos(2\pi f_0 t)$ со знаком «минус» продольного электрического поля (см. рис. 2) временно прекращают свой продольный дрейф, что приводит к местному обнулению величин $i_0(t)$ и $\delta_0(t)$. В итоге для $z_3 = l_0$ протекание полного тока $i_i(t)$ в проводнике обеспечивается только продольным током смещения $i_{s3}(t)$ и его плотностью $\delta_{s3}(t)$. По мере удаления при $n = 1$ от координаты $z_3 = l_0$ проводника в нем будет превалировать то направление дрейфа его свободных электронов, которое будет определяться знаком («минусом» или «плюсом») указанных полуволн напряженности $E_{nz}(z, r_0, t)$ электрического поля и плотности $\delta_0(t)$ тока.

Что касается численных показателей плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в металлах (сплавах) токнесущих частей силового электро-технического оборудования, то они при принятом нами условии равенства плотностей тока проводимости $i_0(t)$ и смещения $i_s(t)$, например, при $f_0 = 50$ Гц и $\delta_{0m} \approx 2$ МА/М² [14]

(область электроэнергетики) согласно формулам (8) и (11) могут достигать высокого уровня, равного 2 МА/М². В области ВИТ, базирующейся на применении мощных высоковольтных конденсаторных батарей (ВКБ) [15], при $f_0 = 50 \times 10^3$ Гц и $\delta_{0m} \approx 10^3$ МА/М² [8] уровень плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в указанных проводниках может численно составлять также 10^3 МА/М². Одним из наглядных электрофизических примеров тому может служить протекание больших импульсных токов (БИТ) смещения $i_s(t)$ через изоляцию силовых конденсаторов, входящих в состав ВКБ, при электрическом разряде на нагрузку предварительно заряженных ВКБ в цепях кабельно-проводниковой продукции с БИТ проводимости $i_0(t)$, АВП которых равны АВП соответствующих БИТ смещения $i_s(t)$ [8]. Так как любые электрические токи, в том числе и токи смещения $i_s(t)$, должны быть замкнутыми физическими образованиями, то применительно к указанному случаю для электрического разряда ВКБ логично предположить, что ток смещения $i_s(t)$ отдельных конденсаторов ВКБ и данной батареи в целом замыкается посредством металлических проводников, образующих их единую разрядную электрическую цепь. В этой связи из равенства в рассматриваемой разрядной цепи ВКБ токов смещения $i_s(t)$ и проводимости $i_0(t)$ вытекает и равенство их плотностей $\delta_s(t)$ и $\delta_0(t)$ в токнесущей части этой электрической цепи. Именно на это указывают и приведенные в [11] электродинамические соотношения, из которых для металлического проводника с током $i_0(t)$ следует электрофизическое условие $\gamma_0 \approx 2\pi f_0 \epsilon_0 \epsilon_r$, соответствующее (2).

Необходимо отметить, что в соответствии с полученными формулами (8) и (11) при использованной нами аналитической зависимости электрофизического параметра $\epsilon_r(f_0)$ согласно (2) из [11] для немагнитных металлов (сплавов) рассматриваемого цилиндрического проводника плотность $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в них (этих проводящих материалах) не зависит от частоты колебаний f_0 тока проводимости $i_0(t)$ и напряженностей воздействующего на них ЭМП со стоячими поперечными ЭМВ. Этим металлы (сплавы) принципиально отличаются от таких диэлектрических сред, как вакуум и воздух, где относительная диэлектрическая проницаемость равна $\epsilon_r = 1$ и где по (1) плотность $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ будет прямо пропорциональна частоте f_0 изменения компонент напряженностей электрического и магнитного полей в распространяющихся в них бегущих ЭМВ [2]. Согласно (1) в таких изоляционных средах, где распространяются бегущие ЭМВ [13], в которых

напряженности ЭМП синфазны (фазовый сдвиг между напряженностями электрического и магнитного полей в таких ЭМВ равен нулю [2]), за счет повышения частоты f_0 колебаний электрического тока проводимости $i_0(t)$ в излучающей цепи высоковольтного генератора высокочастотных ЭМВ и соответственно резкого возрастания в них производной $\partial E(t)/\partial t$ могут быть достигнуты и высокие уровни плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ в подобных изоляционных средах. Например, для таких диэлектрических сред при изменении напряженности электрического поля в бегущей ЭМВ по закону, описываемому временной зависимостью $E(t) = E_m \sin(2\pi f_0 t)$, где E_m – амплитуда напряженности электрического поля, при $E_m = 2$ МВ/м и $f_0 = 10^9$ Гц уровень плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ по (1) в вакууме (воздухе) составит численное значение, равное около $0,11$ МА/м². Так как в данных диэлектрических средах электрические токи проводимости $i_0(t)$ практически отсутствуют ($\delta_0(t) \approx 0$), а взаимной компенсации однонаправленных плотностей $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ (соответственно и самого тока смещения $i_s(t)$) на полуволнах бегущих ЭМВ не происходит, то в соответствии с выражениями (12) и (18) при отсутствии токов проводимости ($i_0(t) = 0$) напряженности ЭМП в бегущих в них (этих средах) ЭМВ будут определяться лишь током смещения $i_s(t)$. За счет этой особенности и обеспечивается в современной радиотехнике высокочастотная передача электромагнитной энергии на сверхдальние расстояния в воздушном и космическом пространствах [4, 13]. Кстати, на высоких уровнях плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в атмосферном воздухе основывались и многие поразительные для специалистов физические эксперименты выдающегося сербско-американского электротехника Николы Теслы [1] в области высокочастотной техники высоких и сверхвысоких электрических напряжений.

Так все же какое физическое «лицо» имеет указанный выше ток смещения $i_s(t)$ и его рассмотренная нами плотность $\delta_s(t)$ или в виде какого электрофизического «образа» их можно нам представлять? С учетом изложенного выше электрофизического материала из области теории ЭМП эти важные для электродинамики физические понятия можно трактовать как особую форму переменного (импульсного) ЭМП, одновременно способную как к обеспечению с помощью порождаемых ею стоячих поперечных ЭМВ соленоидальности (замкнутости) полного переменного электрического тока в сплошных проводящих средах, так и к передаче на дальние

расстояния с помощью создаваемых ею же бегущих поперечных ЭМВ потоков электромагнитной энергии в сплошных диэлектрических средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые с привлечением классической теории ЭМП Максвелла и фундаментальных основ квантовой физики с учетом разработанной приближенной модели частотной зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r(f_0)$ для немагнитных изотропных металлов (сплавов), для которых выполняется равенство плотностей тока проводимости и тока смещения, выполнен оценочный расчет плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в немассивном цилиндрическом проводнике конечных размеров (радиусом r_0 и длиной $l_0 \gg r_0$) с указанными проводящими материалами и переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ частотой колебаний f_0 при различных АВП, в котором одновременно распространяются квантованные (дискретные) стоячие продольные электронные волны де Бройля длиной λ_{nz} , являющиеся по существу квантованными (дискретными) стоячими продольными волнами тока проводимости $i_0(t)$ и соответственно его макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока, а также квантованные (дискретные) стоячие поперечные ЭМВ длиной λ_r . Без учета указанной зависимости $\epsilon_r(f_0)$ и волнового характера протекающих в рассматриваемом проводнике квантованных электрофизических процессов, вызванных дрейфом его свободных электронов, выполнение этого оценочного расчета продольной плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и определение ее влияния на протекание электромагнитных процессов в исследуемом проводнике было ранее невозможным.

2. Для синусоидального закона изменения во времени t тока проводимости $i_0(t)$ с частотой f_0 его колебаний в рассматриваемом проводнике теоретически показано, что в указанных проводящих материалах проводника возникающие на его наружной цилиндрической поверхности ($r = r_0$) наиболее интенсивные квантованные ($n = 1$) продольные волны (полуволны) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в пределах каждой четверти ($\lambda_{nz}/4$) квантованной длины волны λ_{nz} плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$, характеризуемой своей амплитудой δ_{0m} , направлены в противоположные друг относительно друга стороны и имеют одинаковые по модулю амплитудные значения, не превышающие уровня δ_{0m} . По этой причине алгебраическая сумма квантованных продольных волн (полуволн) длиной λ_{nz} ($\lambda_{nz}/2$) плотностей $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$

(соответственно и самого тока смещения $i_s(t)$), протекающих в продольном направлении исследуемого проводника вдоль его наружной цилиндрической поверхности, будет всегда равна нулю. Установлено, что частота колебаний f_0 тока проводимости $i_0(t)$ в проводнике не влияет на АВП плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в нем. Продольные волны (полуволны) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в немагнитном металле (сплаве) проводника пространственно сдвинуты (смещены) на длину $\lambda_{nz}/4 = l_0/(2n)$ относительно продольных волн (полуволн) макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока проводимости $i_0(t)$, распространяющихся в его токонесущем материале.

3. Полученные результаты для квантованных (дискретных) пространственно-волновых распределений продольных волн (полуволн) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ в исследуемом проводнике позволяют заключить, что возникающие в его немагнитном однородном металле (сплаве) указанные волны (полуволны) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ непосредственного прямого влияния как на АВП протекающего по проводнику переменного (импульсного) аксиального тока проводимости $i_0(t)$ и его макроскопической плотности $\delta_0(t)$ тока, так и соответственно на АВП распределенных в его немагнитном проводящем материале квантованных (дискретных) напряженностей продольного электрического $E_{nz}(z, r, t)$ и азимутального магнитного $H_m(z, r, t)$ полей не оказывают. Поэтому напрямую в электродинамических расчетах переменных (импульсных) электромагнитных процессов, протекающих как в металлическом проводнике, так и в электрической цепи, с ним связанной, влияние продольных волн (полуволн) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ можно не учитывать и этими физическими величинами можно пренебречь.

4. Следует подчеркнуть важную электрофизическую роль рассмотренных для немагнитного металлического проводника с переменным (импульсным) аксиальным током проводимости $i_0(t)$ продольных волн (полуволн) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ в обеспечении недопущения в изотропном металле (сплаве) исследуемого проводника пространственных разрывов (обрывов) полного электрического тока $i_t(t)$ для его протекания в нем (соответственно и в цепи, в которую он включен) при пространственных переходах тока проводимости $i_0(t)$ и его плотности $\delta_0(t)$ через свои нулевые значения. Именно в эти критические моменты волнового распространения по металлу (сплаву) проводника тока проводимости $i_0(t)$ волны (полуволны) плотности $\delta_s(t)$ тока

смещения $i_s(t)$ (соответственно самого тока смещения $i_s(t)$) и «подключаются» к сохранению процесса распространения вдоль него стоячих поперечных ЭМВ и полного тока $i_t(t)$, делая его непрерывным. Этим электрофизическим участием в электромагнитном процессе волны (полуволны) плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ сохраняют соленоидальность (замкнутость) полного электрического тока $i_t(t) = i_0(t) + i_s(t)$ в рассматриваемом проводнике и его электрической цепи.

5. Учитывая, что усредненные по длине l_0 рассматриваемого проводника значения плотности $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самого тока смещения $i_s(t)$ всегда равны нулю, а в его металле (сплаве) среднее за период колебаний $T_0 = 1/f_0$ тока смещения $i_s(t)$, равный аналогичному периоду колебаний $T_0 = 1/f_0$ тока проводимости $i_0(t)$ и его плотности $\delta_0(t)$, значение модуля вектора Пойнтинга с напряженностями продольного электрического и азимутального магнитного полей в составе стоячих поперечных ЭМВ, вызываемых плотностью $\delta_s(t)$ тока смещения $i_s(t)$ и самим током смещения $i_s(t)$, также равно нулю, то следует обоснованно считать, что указанные величины $\delta_s(t)$ и $i_s(t)$ не будут вызывать выделения в металлическом проводнике тепловых (джоулевых) потерь электромагнитной энергии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов, М.И., *Избранные вопросы электрофизики. Монография в 4-х томах. Том 1: Электрофизика и выдающиеся физики мира.* Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. 252 с.
2. Кузьмичев, В.Е., *Законы и формулы физики.* Киев: Наукова думка, 1989. 864 с.
3. Нейман, Л.Р., Демирчян, К.С., *Теоретические основы электротехники: Учебник для вузов в 2-х томах.* Том 2. Л.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
4. Яворский, Б.М., Детлаф, А.А., *Справочник по физике.* М.: Наука, 1990. 624 с.
5. Баранов, М.И., Новые физические подходы и механизмы при изучении процессов формирования и распределения электрического тока проводимости в проводнике, *Технічна електродинаміка*, 2007, № 1, с. 13.
6. Баранов, М.И., Теоретические и экспериментальные результаты исследований по обоснованию существования в микроструктуре металлического проводника с током электронных дебройлевских полуволн, *Електротехніка і електромеханіка*, 2014, № 3, с. 45. doi: 10.20998/2074-272X.2014.3.09.

7. Баранов, М.И., Основные характеристики волнового распределения свободных электронов в тонком металлическом проводнике с импульсным током большой плотности, *Электричество*, 2015, № 10, с. 20.
8. Baranov, M.I. and Rudakov, S.V., Calculation-experimental method of research in a metallic conductor with the pulse current of electronic wavepackages and de Broglie electronic half-waves, *Electr. Eng. Electromech.*, 2016, no. 6, p. 45. doi: 10.20998/2074-272X.2016.6.08.
9. Меерович, Э.А., Мейерович, Б.Э., *Методы релятивистской электродинамики в электротехнике и электрофизике*. М.: Энергоатомиздат, 1987. 232 с.
10. Кухлинг, Х., *Справочник по физике*. М.: Мир, 1982. 520 с.
11. Баранов, М.И., Расчетная оценка относительной диэлектрической проницаемости проводниковых немагнитных материалов при воздействии на них переменного тока проводимости, *ЭОМ*, 2022, № 5, с. 19.
12. Баранов, М.И., Особенности распространения стоячих электромагнитных и электронных волн в металлическом проводнике с электрическим переменным током проводимости, *ЭОМ*, 2021, № 6, с. 72.
13. Никольский, В.В., Никольская, Т.И., *Электродинамика и распространение радиоволн: Учебное пособие для вузов*. М.: Наука, 1989. 544 с.
14. *Электротехнический справочник. Производство и распределение электрической энергии*. Том 3, книга 1. М.: Энергоатомиздат, 1988. 880 с.
15. Кнопфель, Г., *Сверхсильные импульсные магнитные поля*. М.: Мир, 1972. 391 с.

Summary

The results of approximate calculations of the density $\delta_s(t)$ of the displacement current $i_s(t)$ and the estimation of its influence on electromagnetic processes in the homogeneous non-magnetic metals (alloys) of a continuous cylindrical conductor of finite sizes (radius r_0 and length $l_0 \gg r_0$) with an electric variable (pulse) axial current $i_0(t)$ of different amplitude and temporal parameters. The theoretical data obtained for the quantized (discrete) spatio-temporal distributions of standing longitudinal waves (half waves) of the displacement current $i_s(t)$ at density $\delta_s(t)$ in the indicated conductor leads to the following conclusion. In the electrodynamic calculations of variable (pulse) electromagnetic processes that occur both in this conductor and in an electric circuit in it, it is possible to neglect the influence of longitudinal waves (half waves) of the displacement current $i_s(t)$ at density $\delta_s(t)$ and of the displacement current $i_s(t)$ itself at the practical field calculations. It is found that the waves (half waves) of the displacement current $i_s(t)$ at density $\delta_s(t)$ and of the displacement current $i_s(t)$ maintain solenoidality of the total electric current of $i_i(t) = i_0(t) + i_s(t)$ in the conductor and its circuit. The calculations has shown that the displacement current $i_s(t)$ and its density $\delta_s(t)$ in a non-magnetic metal (alloy) of the studied conductor do not lead to thermal (joule) energy losses.

Keywords: non-magnetic metallic conductor, electric alternating current, displacement current, displacement current density, standing electromagnetic waves, thermal energy losses, calculation

Изучение фотокаталитической активности оксидов титана и вольфрама, полученных при электровзрыве металлических проводников в воздухе

Ю. О. Адамчук^{а,*}, Л. З. Богуславский^а, А. Н. Ющишина^б, А. В. Синчук^а

^аИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина

^бНиколаевский государственный университет имени В.А. Сухомлинского,
г. Николаев, 54000, Украина

*e-mail: Adamchuk.Yu@gmail.com

Поступила в редакцию 16.08.2022

После доработки 15.03.2023

Принята к публикации 22.03.2023

Методом электровзрыва проводников Ti и W в воздухе получены оксиды в виде микро- и наноразмерных порошков с присутствием агломератов частиц с высокой удельной поверхностью. Рентгенофазовый анализ показал, что единственным продуктом разрушения проводников Ti является диоксид TiO₂, в то время как электровзрыв проводников W завершается образованием смеси WO₃ + W₂O₇, в которой доминирует вольфрамовый ангидрид WO₃, со следами остаточного металлического W. Фотокаталитические свойства электровзрывных порошков исследованы на модельной реакции окисления метиленового синего. Установлено, что и TiO₂, и смесь WO₃ + W₂O₇ демонстрируют каталитическую активность в широком спектре излучения, включая видимый. Каталитическая активность смеси WO₃ + W₂O₇ в ультрафиолете и в излучении лампы накаливания уступает таковой для TiO₂, однако в солнечном излучении скорость деградации красителя с участием оксидов вольфрама выше. При этом средняя скорость уменьшения концентрации красителя в воде с использованием смеси WO₃ + W₂O₇ мало зависит от вида источника излучения.

Ключевые слова: электрический взрыв проводников, оксиды титана и вольфрама, фотокаталитические реакции

УДК 537.523:544.526.5

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.48>

ВВЕДЕНИЕ

Использование солнечной энергии в процессах утилизации органических отходов прочно занимает одно из ведущих мест в парадигме устойчивого развития. Инновационные исследования А. Фуджишimy [1] в 1970 году, открывшего фотокаталитические свойства диоксида титана, были дополнены огромным количеством работ в области фотокатализа как с этим веществом, так и с другими полупроводниками, проявляющими фотокаталитические свойства. При этом решались различные задачи, включающие очистку сточных вод от красителей (отходов текстильной промышленности), подавление жизнедеятельности микрофлоры, окисление органических примесей воздуха, каталитическую функционализацию органических соединений.

Огромное число работ посвящено изучению фотокаталитических реакций с участием оксидов металлов: TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Fe₃O₄ и др. [2, 3]. Авторы предлагают различные методы и схемы получения фотокаталитически активных

веществ, начиная от классических золь-гель методов [4–6] и заканчивая оригинальными методиками [7, 8]. Основным принципом функционирования оксидных полупроводниковых фотокатализаторов является переход электронов из валентной зоны через запрещенную зону в зону проводимости, который осуществляется при световом облучении. Чем больше запрещенная зона, тем большая энергия светового облучения необходима для запуска фотокаталитического процесса. Поэтому процессы модифицирования фотокатализаторов направлены как на поиск материалов с невысокими значениями ширины запрещенной зоны, так и на получение различных композитов, удовлетворяющих этому ключевому требованию.

Особенно актуальным это стало в последнее время, когда основные усилия ученых по модифицированию процессов фотокатализа были направлены на расширение спектральной области действия фотокатализаторов со смещением в видимый диапазон [9–13].

Обращение к электрическому взрыву проводников (ЭВП) как способу получения нанодис-

персных металлов и их оксидов для использования в качестве катализаторов рассматривалось нами в [14]. В [15, 16] предложен модифицированный вариант получения наноразмерных частиц твердосплавных материалов путем электровзрыва металлических проводников в среде углеродсодержащих газов. Электроразрядный синтез веществ, реализуемый путем высоковольтного электрического взрыва металлического проводника, является одним из способов, который наделяет синтезированные в крайне неравновесных экстремальных условиях соединения структурой и свойствами, отличными от структуры и свойств порошков, полученных традиционными способами. В получаемых частицах формируются размерные, структурные, фазовые, дефектные и другие энергетически насыщенные состояния, ответственные за высокую каталитическую активность материала. Электроразрядный синтез можно осуществлять в различных средах, получая наноразмерные материалы с широкополосным спектром поглощения (нестехиометрические, обогащенные кислородными вакансиями, или, наоборот, насыщенные атомами водорода оксиды, легированные дополнительными элементами, в частности, переходными металлами, соединения или композиционные порошки), то есть регулировать время синтеза и степень сенсibilизации к видимому свету порошковых фотокатализаторов.

На сегодняшний день в мире выполнен ряд работ, очерчивающих перспективы электроразрядного синтеза фотокатализаторов. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что каталитические свойства TiO_2 , синтезируемого электроразрядом, в несколько раз лучше по сравнению с коммерческим Degussa P25. Несмотря на это, известны лишь отдельные попытки получать наноразмерные катализаторы с привлечением электрического взрыва проводников. К примеру, в [16] показано, что фотокаталитическая активность синтезируемого электровзрывом порошка TiO_2 выше по сравнению с активностью фотокатализатора коммерческой марки Degussa P25. В [7, 17] определено, что электроразрядная обработка в воде способствует наводнению диоксида титана, расширению светочувствительности на видимый спектр и улучшению в 10 раз его каталитической активности по сравнению с коммерческим порошком. В [18, 19] продемонстрирована улучшенная способность вольфрамового ангидрида WO_3 , полученного путем электровзрыва проводников, относительно разложения метиленового синего в воде.

В данной работе для оптимизации процесса получения оксидов титана и вольфрама предлагается использовать электровзрыв металлических проводников в воздухе.

Цель работы – получение порошков наноразмерных оксидов титана и вольфрама при электровзрыве в воздухе и изучение их фотокаталитической активности в УФ- и видимом световом диапазоне с использованием тестовой реакции окисления метиленового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки для получения порошков оксидов металлов с помощью электровзрыва металлических проводников.

Проводник 9 располагается в центре реактора 10. Подача осуществляется через полый токовод 8, через который также подается импульс напряжения, в то время как противоэлектродом служит металлическое дно реактора. При срабатывании разрядника 5 энергия, накопленная в конденсаторе 4, прикладывается к проводнику, вследствие чего происходит его нагрев, плавление и испарение. Взрыв проводника происходит за 2–3 мкс. Взрыв происходит в воздухе при атмосферном давлении. После взрыва парообразный металл вступает в реакцию с кислородом воздуха, в результате образуются оксиды взорванного металла. После проводится продувка реактора сжатым воздухом из компрессора 7, и полученный материал осаждается в фильтре 10. Через токовод подается новая проволока, и процесс повторяется. Напряжение на конденсаторе 4 $U_0 = 40$ кВ, емкость накопителя $C_0 = 5$ мкФ.

Для контроля электрических характеристик разрядного контура применялись делитель напряжения и шунт, подключенные к цифровому осциллографу Witting Technologies W2012, с помощью которого регистрировались временные зависимости напряжения $u(t)$ и тока $i(t)$. Активная составляющая тока вычленялась в условиях эксперимента за счет компенсации индуктивной составляющей с помощью катушки компенсации, выполненной в виде соленоида и включенной последовательно с делителем напряжения в его высоковольтное плечо. Количество витков определяло величину компенсационной ЭДС, а контроль компенсации осуществлялся путем короткого замыкания разрядного промежутка. Собственное сопротивление разрядного контура составляло 0,005 Ом, что существенно меньше величины первоначального сопротивления проводника. Таким образом, электрическая энергия E ,

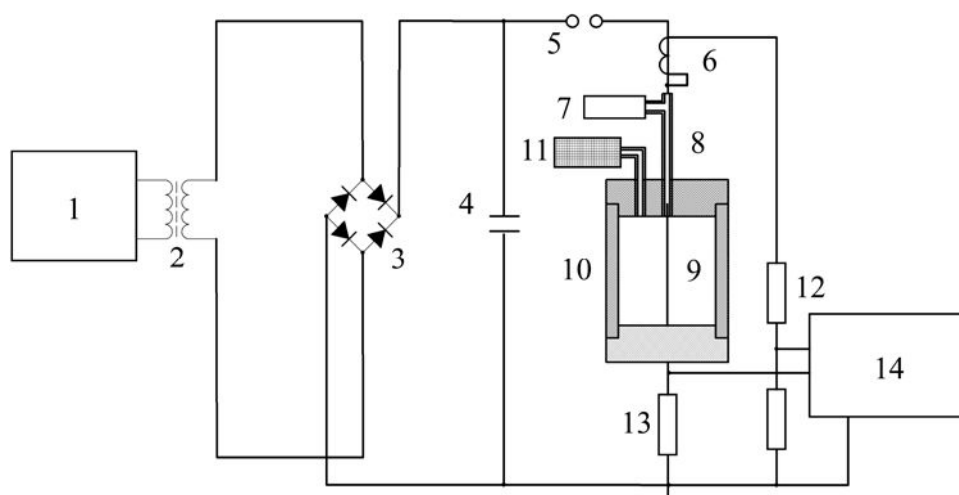


Рис. 1. Блок-схема установки для получения порошков оксидов металлов: 1 – высокочастотный инвертор; 2 – высоковольтный высокочастотный трансформатор; 3 – выпрямитель; 4 – конденсатор; 5 – воздушный разрядник; 6 – катушка компенсации; 7 – компрессор; 8 – токовод; 9 – проводник; 10 – реактор; 11 – накопитель электровзрывного порошка и фильтр; 12 – делитель напряжения; 13 – шунт; 14 – осциллограф.

Таблица 1. Характеристики электровзрыва для проводников из Ti и W

Материал	Ti	W
Масса проводника, г	0,05	0,22
E_c проводника, Дж	300	1144,2
E/E_0	0,44	0,8
E/E_c	5,83	2,85

введенная в проводник в момент взрыва, рассчитывалась по уравнению:

$$E = \int_0^{t_p} u(t) \times i(t) dt,$$

где t_p – время резистивного нагревания проводника, отождествленное с пиком перенапряжения, с.

Для взрыва использовались проводники из Ti и W диаметром 0,3 мм и длиной 80 мм. Это позволило вводить в проводник к моменту взрыва энергию, превышающую энергию сублимации E_c (табл. 1). Момент взрыва идентифицировался по максимуму пика перенапряжения на осциллограммах. Энергия, запасенная в конденсаторной батарее, $E_0 = 4000$ Дж.

Для проведения дальнейших экспериментов по изучению фотокаталитических свойств продуктов электровзрыва использовали по 100 проводников каждого металла.

Рентгенофазовый анализ порошков проводился на дифрактометре ДРОН-4-07 с медным анодом (длина волны S_{α} -излучения составляет 1,54Å). Обработка рентгенограмм осуществлялась с использованием компьютерной программы QuaIX, которая применяет международную базу данных JSPDS.

Фотокаталитические свойства оксидов вольфрама и титана изучали, используя классическую реакцию окисления метиленового синего (МС). Исходный раствор концентрацией 0,001 М

готовили растворением 0,16 г порошка красителя в дистиллированной воде в 500 мл мерной колбе. Для кинетических экспериментов исходный раствор разбавляли еще в 50 раз. Таким образом, начальная концентрация красителя составляла 2×10^{-5} моль/л.

В исследовании использовали порошки продуктов взрыва проводников титана и вольфрама в воздухе массой 0,4 г. Объем реакционной смеси составлял 100 мл. Облучение растворов осуществляли в трех различных режимах – облучение ультрафиолетом (3 лампы Deluxe 40W), лампой накаливания (мощность 500 Вт) и естественным солнечным светом (июль–август, Николаев).

При проведении эксперимента раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой. Процесс проводили в течение 30 минут, при этом через каждые пять минут отбирали пробу для определения концентрации прореагировавшего красителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы полученных электровзрывом проводников в воздухе порошковых материалов показали при данных условиях эксперимента в основном наличие диоксида титана TiO_2 для титановых проводников (рис. 2) и триоксида вольфрама WO_3 для вольфрамовых проводников (рис. 3). Кроме того,

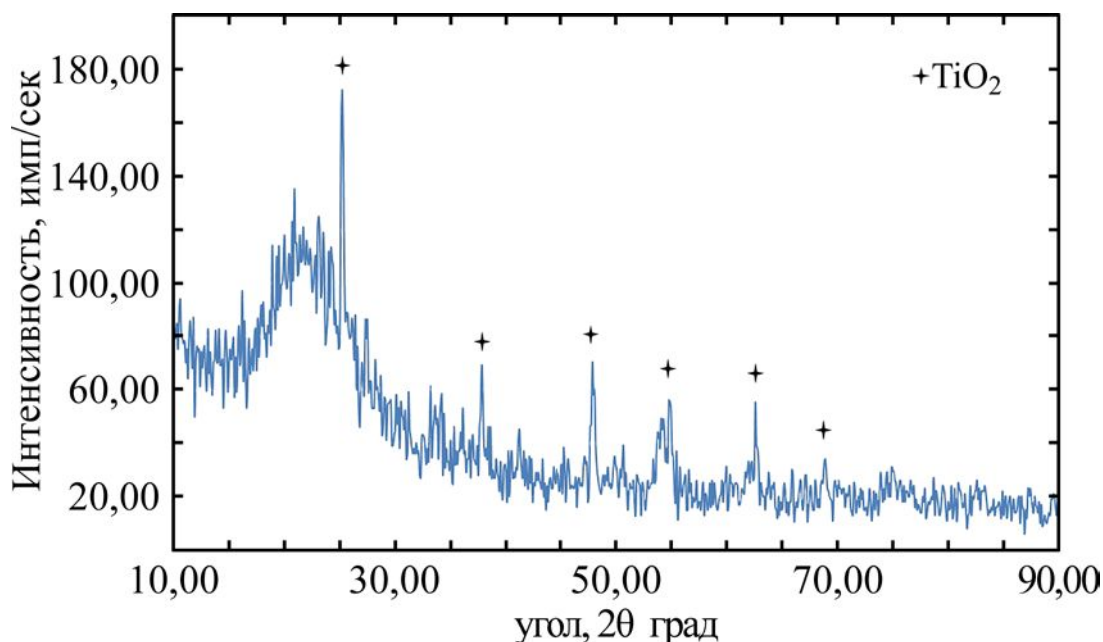


Рис. 2. Дифрактограмма порошков, полученных электровзрывом титановых проводников в воздухе. (Аморфное гало связано с отражением от кварцевой кюветы).

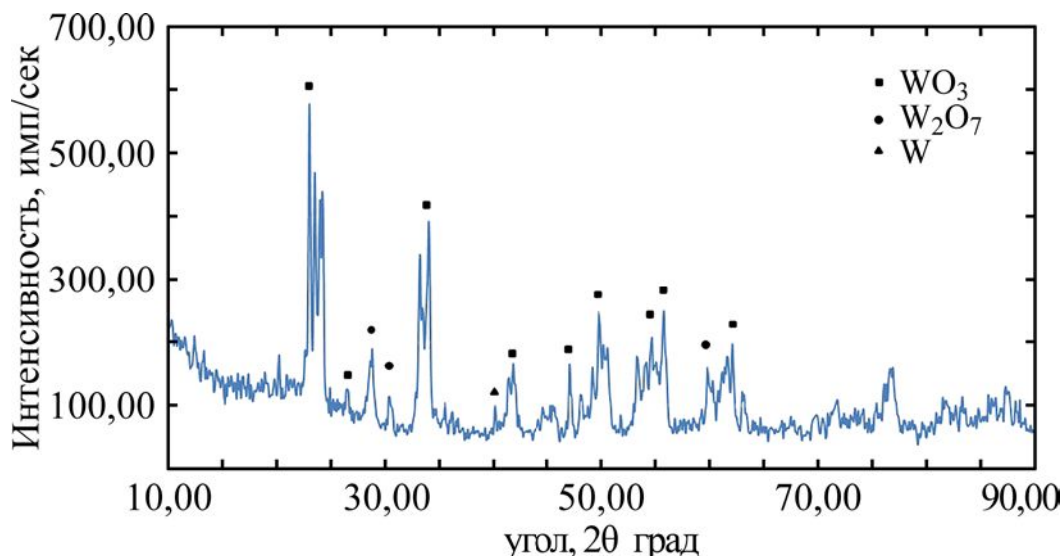


Рис. 3. Дифрактограмма порошков, полученных электровзрывом вольфрамовых проводников в воздухе.

в продуктах взрыва вольфрамовых проводников присутствуют высшие оксиды вольфрама W_2O_7 и небольшое количество чистого W , который не вступил в реакцию. Точное наличие непрореагировавшего W было определено из дифрактограмм, не вошедших в материалы статьи. Также обращает на себя внимание полное отсутствие в порошках гидридов вольфрама и титана. Оксиды W формируются в одностадийном процессе, кислород воздуха подвергается пиролизу в плазме разряда и реагирует с парами металлов, образуя их оксиды, в том числе высшие.

Исследование порошков с помощью средств электронной микроскопии (рис. 4) обнаруживает сферическую форму и гладкую поверхность частиц порошка. Наряду с микронной фракцией в порошке присутствует большее количество

частиц размером менее 100 нм, что говорит о наноразмерном характере материала. Мелкие частицы имеют склонность оседать на более крупных с образованием отдельных агломератов, но все частицы, независимо от размера, сферические, что указывает на прохождение материала проводника через жидкое состояние и действие сил поверхностного натяжения. Энергии, введенной в проводник, достаточно для превращения в пар всей массы металла проводника. Разлет частиц при большой энергии, введенной в проводник, и последующее переохлаждение создают условия для формирования большого количества частиц оксидов. Такими условиями являются невысокая плотность пара в момент зародышеобразования и соответственно большое количество центров конденсации. Конечный диаметр частиц при этом уменьшается и

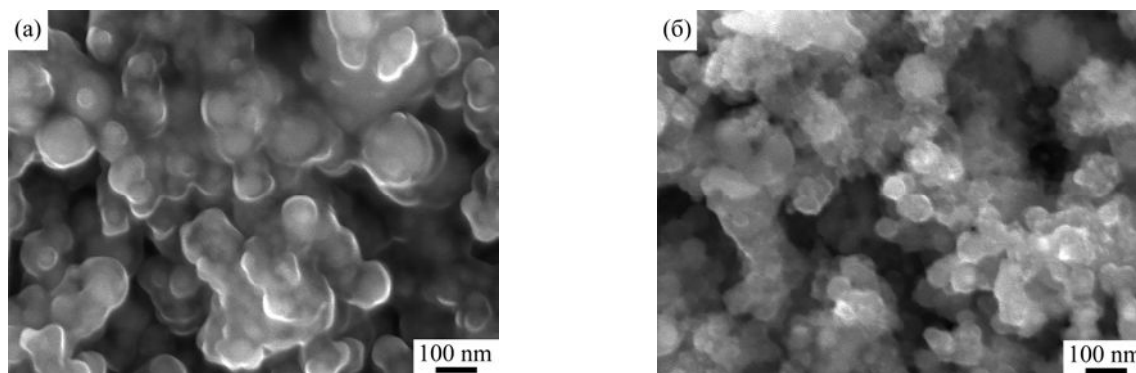


Рис. 4. Микрофотографии полученных электровзрывом проводников в воздухе порошков: (а) – титановые проводники; (б) – вольфрамовые проводники.

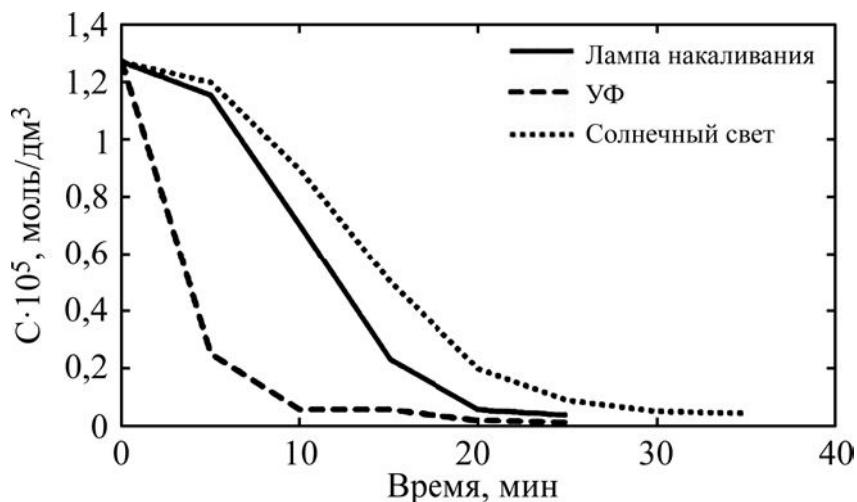


Рис. 5. Кинетические кривые фотокаталитического окисления МС с использованием электровзрывного WO_3 : лампа накаливания, УФ-облучение, экспозиция при освещении солнцем.

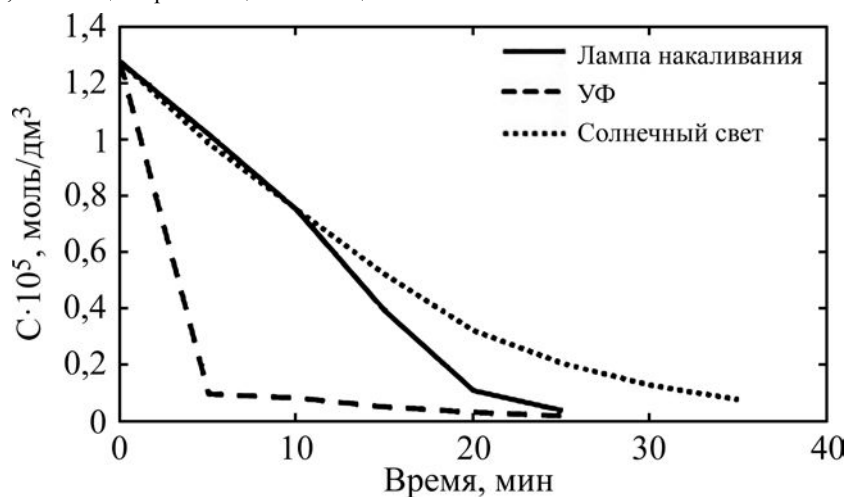


Рис. 6. Кинетические кривые фотокаталитического окисления МС с использованием электровзрывного TiO_2 : лампа накаливания, УФ-облучение, экспозиция при освещении солнцем.

Таблица 2. Средние значения скорости фотокаталитической реакции окисления метиленового синего с использованием электровзрывных оксидов титана и вольфрама (время облучения 30 мин)

Фотокатализатор	Условия облучения	Среднее значение скорости реакции, 10^{-5} моль/дм ³ ·с
$WO_3 + W_2O_7$	Лампа накаливания	5,41
	УФ	5,52
	Солнечный свет	5,36
TiO_2	Лампа накаливания	6,74
	УФ	5,47
	Солнечный свет	5,21

достигает нанодиапазона. В целом продукты ЭВП представляют собой микроразмерные частицы сферической формы с гладкой поверхностью. Наноразмерные фракции порошка оседают на более крупных частицах или образуют между собой микроразмерные агломераты.

Данные исследований по фотокаталитической активности полученных электровзрывом наноматериалов приведены на рис. 5 и 6 и в табл. 2. В частности, рис. 5 и 6 отображают кинетику реакции фотокаталитического окисления метиленового синего в присутствии триоксида вольфрама WO_3 и диоксида титана TiO_2 , полученных электровзрывным методом.

Как следует из этих графиков, оба катализатора демонстрируют высокую начальную скорость деградации красителя при ультрафиолетовом облучении. Тем не менее расчет средней скорости процесса (табл. 2) позволяет сделать вывод о том, что ее значения при использовании электро-взрывного оксида вольфрама WO_3 отличаются незначительно при различных вариантах облучения реактора, тогда как реакция с использованием полученного таким же образом диоксида титана характеризуется максимальным значением средней скорости при облучении лампой накаливания. Данные результаты свидетельствуют о том, что наноматериалы на основе триоксида вольфрама и диоксида титана, полученные методом электрического взрыва металлических проводников, обладают фотокаталитической активностью как в УФ-диапазоне, так и в видимой области спектра, что делает этот метод их получения перспективным для современных технологий, основанных на процессах фотокатализа.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что оксидные наноматериалы, полученные методом электрического взрыва металлических проводников в воздухе, проявляют фотокаталитическую активность в реакциях окисления органических красителей, что открывает перспективы их применения, как и самого электровзрывного метода, в современных технологиях, основанных на процессах фотокатализа.

Продукты электровзрыва проводников из Ti и W , реализованного в энергетических условиях, достаточных для полного испарения проводника, представляют собой микро-, наноразмерные порошки, в которых доминирует наноразмерная составляющая, собранная в агломераты с высокой удельной поверхностью. Единственным продуктом разрушения титановых проводников

является диоксид TiO_2 . Продукты электровзрыва вольфрамовых проводников представляют собой смесь вольфрамового ангидрида WO_3 и высшего оксида W_2O_7 , что благоприятно сказывается на каталитической активности смеси.

Проверка на модельной реакции окисления метиленового синего показала, что продукты электровзрыва проводников из Ti и W проявляют каталитическую активность в широком спектральном диапазоне, включая видимый. Однако в солнечном излучении средняя скорость реакции окисления красителя с участием смеси $WO_3 + W_2O_7$ несколько выше по сравнению со средней скоростью, которую обеспечивает TiO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujishima, A. and Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, т. 238, с. 37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. Крюков, А.И., Строюк, А.Л., Кучмий, С.Я., Походенко, В.Д., *Нанопотокатализ*. Киев: Академперіодика, 2013. 618 с.
3. Shuo Wang, Zhu Ding, Xue Chang, Jun Xu, et al., Modified tano- TiO_2 based composites for environmental photocatalytic applications, *Catalysts*, 2020, vol. 10, p. 759.
4. Simonenko, N.P., Nikolaev, V.A. and Simonenko, E.P., Preparation of nanostructured titania thin films by sol-gel technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 12, p. 1505.
5. MacWan, D.P., Dave, P.N. and Chaturvedi, S., A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications, *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 46, no. 11, p. 3669. <https://doi.org/10.1007/S10853-011-5378-Y>
6. Романовская, Н., Манорика, П., Воробец, В., Колбасов, Г., и др., Влияние условий синтеза на фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства TiO_2 -наноструктур и TiO_2 -Au-нанокмпозитов, *ЭОМ*, 2021, 57, № 4, с. 1.
7. Ha-Rim Ana, So Young Parka, Jin Young Huhb, Hyeran Kim, et al., Nanoporous hydrogenated TiO_2 photocatalysts generated by underwater discharge plasma treatment for solar photocatalytic applications, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, vol. 211, p. 126.
8. Wahyuningsih, S., Purnawan, C., Saraswati, T., Pramono, E., et al., Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using Ti/TiO_2 -NiO photoanode, *J. Environm. Protect.*, 2014, no. 5, p. 1630. <https://doi.org/10.4236/jep.2014.517154>
9. Беликов, М., Седнева, Т., Локшин, Э., Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических композитов

- на основе диоксида титана, *Неорг. мат.*, 2020, т. 56, № 7, с. 762. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20060020>
10. Srivastava, V., Singh, P.K. and Singh, P.P., Recent advances of visible-light photocatalysis in the functionalization of organic compounds, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2022, vol. 50, 100488. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100488>
 11. Christopher K. Prier, Danica A. Rankic and David W.C. MacMillan, Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis, *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 7, p. 5322 <https://doi.org/10.1021/cr300503r>
 12. Vaiano, V., Visible-light-active photocatalysts for environmental remediation and organic synthesis, *Photochem.*, 2021, vol. 1, p. 460. <https://doi.org/10.3390/photochem1030029>
 13. Ющишина, А., Смалько, А., Волков, Г., Поволоцкий, Е., и др., Изучение возможности получения нанесенных катализаторов при взрыве проводников в дисперсных носителях, *Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий*, 1995, с. 100.
 14. Boguslavskii, L., Sinchuk, A., Nazarova, N. and Ovchinnikova, L., Electrical explosion of conductors to produce nanosized carbides and to apply functional coatings, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 56, no. 5, p. 590.
 15. Адамчук, Ю., Чушак, С., Богуславский, Л., Синчук, А., Закономерности образования карбидов титана и вольфрама из продуктов электровзрывного разрушения проводников, *ЭОМ*, 2021, т. 57, № 6, с. 50.
 16. Воронова, Г., Перспективы применения электровзрывного порошка диоксида титана в фотокатализе, *Изв. Томского политехнич. унив.*, 2009, т. 314, № 3, с. 41.
 17. Lee, H.U., Lee, Y.-Ch, Lee, S.Ch, Park S.Y., et al., Visible-light-responsive bicrystalline (anatase/brookite) nanoporous nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts by plasma treatment, *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 254, p. 268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.011>
 18. Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2012, vol. 125, p. 331.
 19. Ranjan, P., Suematsu, H. and Sarathi, R., Single step synthesis of WO₃ nanoparticles by wire explosion process and its photocatalytic behavior, *Nano Express*, 2021, vol. 2, no. 2, p. 1.

Summary

Oxides as a shape of micro- and nanosized powder, containing agglomerates of particles with a high specific surface, were obtained by means of electric Ti and W wire explosion in the air. An X-ray phase analysis showed that the only product of Ti destruction is TiO₂, while the electric explosion of W conductors results in the formation of WO₃ + W₂O₇ mixture, which tungsten anhydride WO₃ dominates in, and traces of a residual metallic W come across. The photocatalytic properties of electroexplosive powder were studied using a model oxidation reaction of methylene blue. It was revealed that both TiO₂ and the WO₃ + W₂O₇ mixture demonstrate catalytic activity within a wide spectrum of radiation, including the visible one. The catalytic activity of the WO₃ + W₂O₇ mixture under ultraviolet and incandescent lamp radiation was inferior to that of TiO₂, however, in the solar radiation, the rate of dye degradation with the participation of tungsten oxides is higher. In this case, the average rate of decreasing concentration of the dye in water containing a mixture of WO₃ + W₂O₇ depends but a little on the type of the radiation source.

Keywords: electric explosion of conductors, titanium and tungsten oxides, photocatalytic reactions

Влияние неравномерного СВЧ-нагрева системы жидкость–жидкость на интенсивность химического процесса в микрореакторе

А. В. Марков^{*}, В. А. Боровков^{**}, Ю. П. Юленец^{***}

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, 190013, Россия,

^{*} e-mail: markov-av@yandex.ru, ^{**} e-mail: baron995@mail.ru, ^{***} e-mail: yyp2807@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022

После доработки 15.02.2023

Принята к публикации 23.02.2023

Исследовано влияние СВЧ-нагрева жидких реагентов в лучевой камере закрытого типа на интенсивность химического процесса в микрореакторе. Показано, что неравномерный по длине микрореактора нагрев реагентов стимулирует развитие термокапиллярной конвекции и существенно интенсифицирует химический процесс. Приведена численная оценка максимальных скоростей термокапиллярного движения, развиваемых на межфазной границе контактирующих жидкостей в зависимости от удельной мощности внутренних источников тепла и продольного градиента температуры.

Ключевые слова: микрореактор, химический процесс, лучевая камера, СВЧ-нагрев, термокапиллярная конвекция

УДК 66.011

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.55>

ВВЕДЕНИЕ

Микрореакторы – миниатюрные устройства для осуществления химических реакций, как правило, одновременно в нескольких параллельных каналах находят применение в химической технологии и в фармацевтической промышленности [1–3]. Аппараты этого типа позволяют создавать интегрированные химические системы, комбинировать отдельные базовые устройства – смесители, теплообменники, сепараторы. Основное преимущество микрореакторов состоит в значительно более высоком, чем у стандартных реакторов, соотношении поверхность–объем, достигающем значений $10000 \div 50000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [4, 5]. На практике химические реакции протекают не в идеализированных условиях, а осложняются факторами тепло- и массопереноса. Несмотря на указанные высокие значения соотношения поверхность–объем, тормозящее влияние массопереноса на химические реакции проявляется и в микрореакторах. Таким образом, задача повышения эффективности остается актуальной и для аппаратов этого типа.

Простота конструкции микрореакторов, ламинарный режим течения жидкостей в узких каналах, равномерное распределение реагентов по длине открывают перспективу реализации в аппаратах этого типа нестандартных гидродинамических условий движения контактирующих слоев жидкостей, основанных на эффекте термо-

капиллярной конвекции [6–8]. В аппаратах больших размеров термокапиллярная конвекция «затушевывается» существенно более значительными по интенсивности гравитационными конвективными течениями. Наоборот, в протяженных объемах жидкости малого вертикального размера объемные силы малы по сравнению с поверхностными. В таких условиях термокапиллярная конвекция Марангони способна оказать существенное воздействие на интенсивность химических и диффузионных процессов за счет возникновения вихревого движения на поверхности раздела контактирующих фаз [6, 8, 9].

В настоящей работе для развития эффекта термокапиллярной конвекции в условиях протекающего химического процесса в микрореакторе использован неравномерный СВЧ-нагрев двухфазной системы жидкость–жидкость. Основная цель исследования заключалась в численной оценке скорости термокапиллярного движения на границе контактирующих жидкостей под действием стимулированного СВЧ-нагревом продольного градиента температур.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Решение задачи рассмотрим на примере каталитического химического процесса получения биодизельного топлива [3, 9].

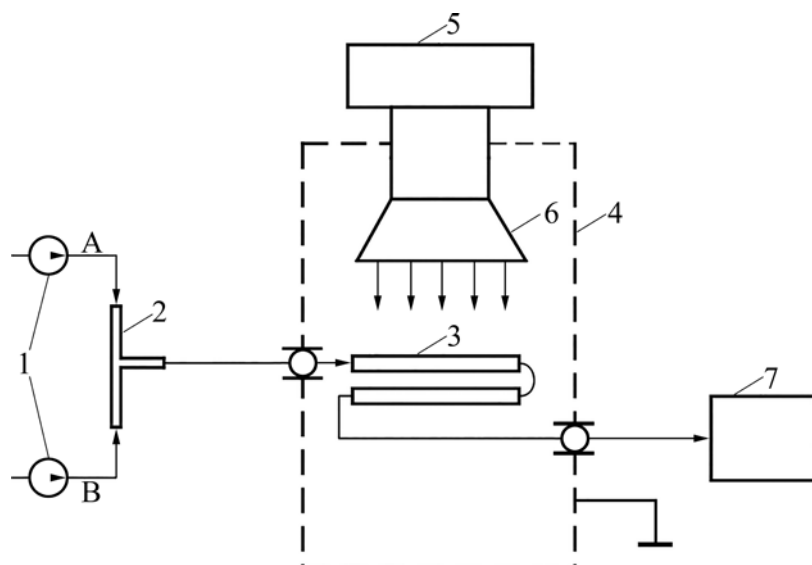


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования химического процесса в проточном микрореакторе при дополнительном СВЧ-нагреве: 1 – насосы; 2 – Т-образный смеситель; 3 – микрореактор; 4 – камера закрытого типа; 5 – СВЧ-генератор; 6 – рупорная антенна (излучатель); 7 – сборник.

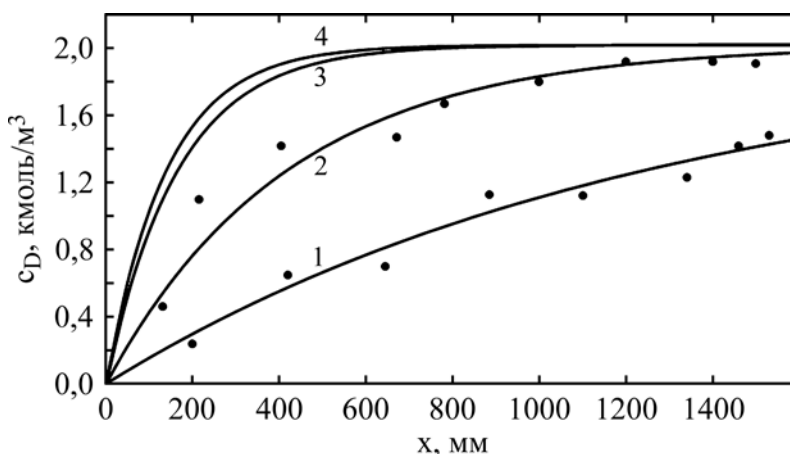
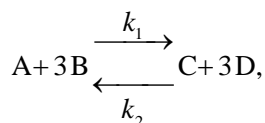


Рис. 2. Зависимости выходной концентрации c_D от текущей длины микрореактора в процессе переэтерификации подсолнечного масла этанолом ($v = 2,12$ мм/с): 1) $T_{вх} = 65$ °C, без дополнительного СВЧ-нагрева; 2) $T_{вх} = 50$ °C, $p = 0,47$ МВт/м³; 3) $T_{вх} = 50$ °C, $p = 1,15$ МВт/м³; 4) $T_{вх} = 50$ °C, $p = 1,32$ МВт/м³. Точками отмечены экспериментальные данные.

Схема химических превращений реакции переэтерификации подсолнечного масла этанолом имеет вид [10]:



где A – подсолнечное масло; B – этиловый спирт (этанол); C – глицерин (побочный продукт); D – этиловые эфиры жирных кислот (биодизельное топливо); k_1 , k_2 – константы скорости реакций, 1/с.

Тепловой эффект реакции незначителен. Компоненты реакции – подсолнечное масло (неполярная жидкость) и этиловый спирт (полярная жидкость) обозначим соответственно A и B . Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Исходные компоненты принудительно микронасосами 1 через Т-образный смеситель 2

непрерывно подаются в микрореактор 3. Микрореактор с несколькими параллельными каналами на рис. 1 условно изображен с двумя параллельными каналами. Нагрев реакционной смеси (внутренними источниками тепла разогревался только этиловый спирт) осуществлялся от СВЧ-генератора 5 с рупорным излучателем 6 [11, 12]. Габаритные размеры излучателя: 150×150 мм. СВЧ-генератор с плавной регулировкой мощности (номинальная мощность $P_0 = 750$ Вт) работал на стандартной частоте $f = 2450$ МГц. Готовый продукт поступал в сборник 7. Концентрация целевого компонента на выходе из микрореактора контролировалась методом бумажной хроматографии.

На рис. 2 приведены зависимости выходной концентрации биодизельного топлива c_D от текущей длины x микрореактора в различных режимах.

Можно видеть, что применение СВЧ-нагрева существенно ускоряет химический процесс.

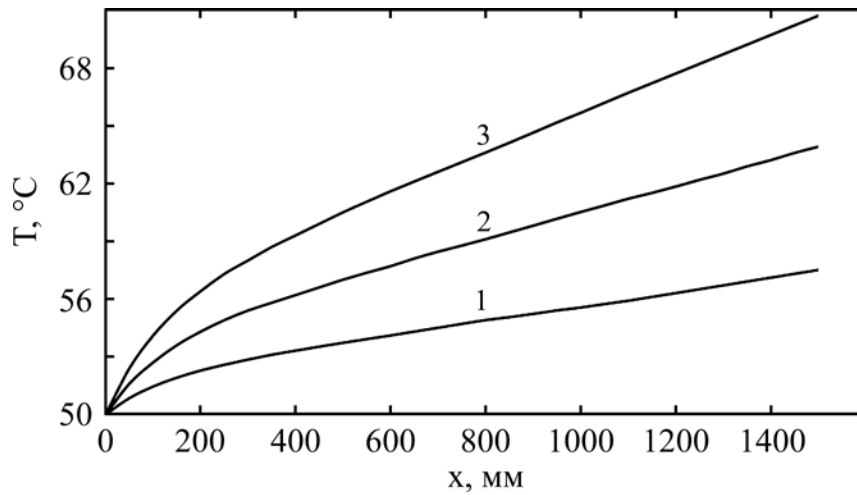


Рис. 3. Зависимость температуры реакционной смеси от длины микрореактора в условиях стимулированной СВЧ-нагревом термокапиллярной конвекции ($v = 2,12$ мм/с): 1) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,47$ МВт/м³, $T_{\text{вых}} = 59$ °С; 2) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,88$ МВт/м³, $T_{\text{вых}} = 67$ °С; 3) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 1,32$ МВт/м³, $T_{\text{вых}} = 75$ °С.

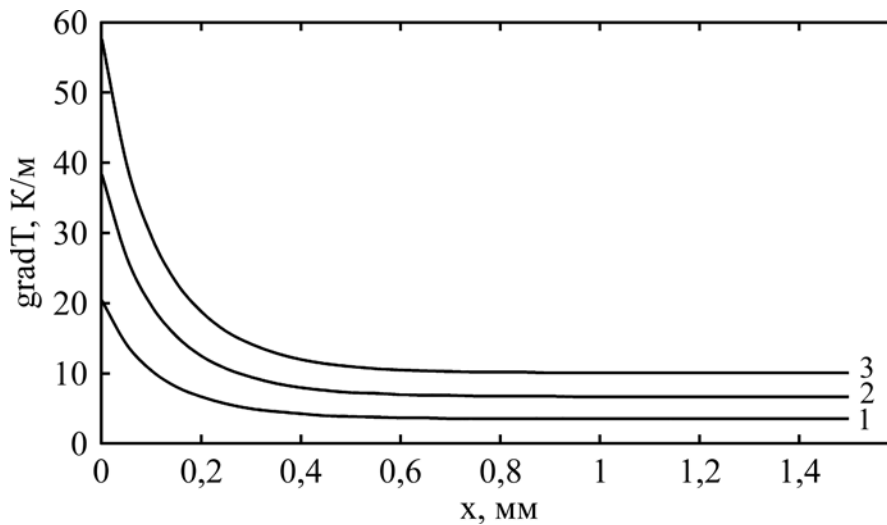


Рис. 4. Изменение градиента температуры реакционной смеси по длине микрореактора в условиях стимулированной СВЧ-нагревом термокапиллярной конвекции ($v = 2,12$ мм/с): 1) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,47$ МВт/м³; 2) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,88$ МВт/м³; 3) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 1,32$ МВт/м³.

Наибольшая его интенсивность наблюдается в режиме, соответствующем наибольшей поглощаемой реакционной смесью удельной мощности внутренних источников тепла. Проанализируем механизм влияния СВЧ-нагрева на интенсивность химического процесса.

В соответствии со схемой химических превращений исходные реагенты расходуются, то есть убывают по длине аппарата. Переменной по длине должна быть и температура реакционной смеси, нагреваемой от СВЧ-источника. СВЧ-нагрев осуществляется в тонком капилляре (внутренний диаметр микрореактора $d = 0,5$ мм). Поэтому можно считать, что этанол практически мгновенно передает тепловую энергию подсолнечному маслу и образующимся продуктам реакции. Таким образом, при расчете градиента температуры по длине аппарата необходимо рассматривать смесь из всех четырех компонентов, хотя величина выделяющейся удельной мощности определяется

только электрофизическими свойствами этанола. Нужно учитывать также зависимости плотности и теплоемкости смеси от концентрации ключевого компонента – компонента A .

Конвективный перенос тепла в движущемся слое в установившемся режиме работы микрореактора описывается уравнением:

$$v \frac{dT}{dx} = \frac{pc_{\text{BV}}(x)}{\rho_{\text{см}}(c_A)C_{\text{см}}(c_A)},$$

$$T|_{x=0} = T_{\text{вх}}, \quad 0 \leq x \leq L, \quad (1)$$

где T – температура реакционной смеси, К, °С; $T_{\text{вх}}$ – температура смеси на входе в микрореактор, К, °С; v – приведенная скорость двухфазного потока, м/с; x – текущая длина микрореактора (горизонтальная координата), м; L – длина микрореактора, м; p – удельная мощность внутренних источников тепла, Вт/м³; $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси, кг/м³; $C_{\text{см}}$ – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); c_A – объемная концентрация

компонента A в смеси A и B , кмоль/м³; c_{BV} – объемная доля этанола в смеси, м³/м³, равная:

$$c_{BV}(x) = \frac{3c_A(x)M_B}{\rho_B}. \quad (2)$$

Здесь M_B – молекулярный вес этанола, кг/кмоль; ρ_B – плотность этанола, кг/м³. Соотношения для расчета параметров ρ_{CM} и C_{CM} имеют вид:

$$\rho_{CM} = \left(\frac{c_{AM}}{\rho_A} + \frac{c_{BM}}{\rho_B} + \frac{c_{CM}}{\rho_C} + \frac{c_{DM}}{\rho_D} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$C_{CM} = C_A c_{AM} + C_B c_{BM} + C_C c_{CM} + C_D c_{DM}, \quad (4)$$

где c_{AM} , c_{BM} , c_{CM} , c_{DM} – массовые доли компонентов реакции в смеси, кг/кг; ρ_A , ρ_B , ρ_C , ρ_D – плотности компонентов реакции, кг/м³.

Выделяющаяся в этаноле в виде тепла удельная мощность определяется через поток p_0 падающей мощности [13]:

$$p(T, y) = 2\alpha p_0 (1 - \gamma), \quad (5)$$

где p_0 – поток падающей на среду при СВЧ-облучении мощности, Вт/м²; α , γ – соответственно коэффициенты затухания, 1/м и отражения ЭМ-волны:

$$\alpha = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2}} \operatorname{tg} \delta \left[1 + \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} \right]^{-1/2}, \quad \gamma = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}} \right|^2,$$

где $k_0 = 2\pi f \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ – волновое число для вакуума, 1/м; μ_0 – абсолютная магнитная проницаемость вакуума, Гн/м; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м; ε' , $\operatorname{tg} \delta$ – относительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь среды; $\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ – комплексная диэлектрическая проницаемость среды. Диэлектрические параметры среды на частоте $f = 2450$ МГц [14, 15]: $\varepsilon_A' = 2,5$, $\operatorname{tg} \delta_A = 0,057$ (подсолнечное масло); $\varepsilon_B' = 8,1$, $\operatorname{tg} \delta_B = 0,25$ (этанол).

Зависимость концентрации ключевого компонента c_A от текущей длины x микрореактора получена в работе [9] и имеет вид:

$$c_A(x) = \frac{c_{AH}}{k_1' + 3k_2'} \times \left\{ 3k_2' + k_1' \exp \left[-\frac{(k_1' + 3k_2')x}{v} \right] \right\}, \quad (6)$$

где c_{AH} – начальная объемная концентрация компонента A , кмоль/м³; k_1' , k_2' – эффективные (учитывающие вклад массопереноса в химическую реакцию) константы скорости прямой и обратной реакций, 1/с.

Связь между ключевым A и остальными компонентами и продуктами реакции выражается соотношениями: $c_B = 3(c_A - c_{AH}) + c_{BH}$, $c_C = (c_{AH} - c_A) + c_{CH}$, $c_D = 3(c_{AH} - c_A) + c_{DH}$.

На рис. 3 и 4 построены зависимости температуры реакционной смеси и градиента температуры от текущей длины микрореактора, полученные численным решением уравнения (1) с использованием (6).

В отличие от температуры температурный градиент уменьшается по длине аппарата. В наиболее интенсивном режиме (режиме 3 на рис. 4) температурный градиент достигает значительной величины: $\operatorname{grad} T = 47$ К/м.

Для исследования влияния температурного градиента на интенсивность химического процесса рассмотрим задачу о движении жидкости под действием вызванного изменением температуры изменения межфазного поверхностного натяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Если на поверхности контакта двух жидкостей изменяется поверхностное натяжение, то появляется дополнительная сила, направленная тангенциально к поверхности [6]. Напряжение f_σ этой тангенциальной силы (отношение силы к площади поверхности контакта, Н/м²) равно градиенту поверхностного натяжения σ :

$$\bar{f}_\sigma = \operatorname{grad} \sigma = \frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx}. \quad (7)$$

Температура и, как следствие, поверхностное натяжение жидкости изменяются только вдоль оси x . Градиент температуры в вертикальном направлении (по оси y) отсутствует. Отсутствует и движение жидкости в этом направлении. Поэтому в $\operatorname{grad} \sigma$ отлична от нуля только одна компонента. Из-за малого размера микрореактора можно считать, что отсутствует и тепловая конвекция (влияние силы тяжести на движение жидкости пренебрежимо мало).

При сделанных допущениях система уравнений, описывающих движение жидкости под действием стимулированного СВЧ-нагревом продольного градиента температуры в установленном режиме работы микрореактора, имеет вид:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 0 \quad (10)$$

с граничными условиями:

Таблица. Численная оценка максимальных скоростей термокапиллярного движения на межфазной границе подсолнечное масло–этанол в процессе получения биодизельного топлива в проточном микрореакторе ($d = 0,5$ мм) при дополнительном СВЧ-нагреве реакционной смеси в режимах различной интенсивности ($f = 2450$ МГц, $\eta_m = 0,896 \cdot 10^{-3}$ Па·с [16], $\frac{d\sigma}{dT} = 0,13 \times 10^{-3}$ Н/(м·К) [17])

p , МВт/м ³	0,47	0,66	1,15	1,32
grad T (среднее значение), К/м	8,5	11,5	21	23,5
$v_{x\max}$, мм/с	0,06	0,08	0,15	0,16

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = -f_\sigma \text{ при } y = 0, \quad (11)$$

$$v_x = 0 \text{ при } y = h, \quad (12)$$

где x , y – соответственно горизонтальная и вертикальная координаты, м; v_x – скорость термокапиллярного движения в горизонтальном направлении, м/с; F – давление, Па; η – динамическая вязкость жидкости, Па·с; h – глубина слоя жидкости, м.

При записи уравнений (8)–(10) в целях упрощения считали, что межфазная поверхность представляет плоскость ($y = 0$), глубина слоя жидкости h образует вторую плоскость ($y = h$).

Из уравнений (8) и (10) следует, что скорость v_x не зависит от координаты x , а давление F не зависит от координаты y . Подлежит решению уравнение (9). Требуется пояснения физического смысла граничных условий (11) и (12).

При глубине слоя h скорость термокапиллярного движения v_x равна нулю; на межфазной поверхности сумма напряжений силы трения и силы поверхностного натяжения равна нулю (силы направлены в разные стороны). Решение уравнений (9), (10) с условиями (11), (12) имеет вид:

$$v_x(y) = \frac{1}{\eta} f_\sigma (h - y) - \frac{1}{2\eta} \frac{dF}{dx} (h^2 - y^2). \quad (13)$$

Общий поток жидкости через поперечное сечение аппарата равен нулю, так как движение жидкости на межфазной поверхности, обусловленное grad σ , должно сопровождаться возвратным ее движением (течением) в остальном сечении аппарата за счет градиента давления. Учитывая это, уравнение непрерывности следует записать в виде [6]:

$$\int_0^h v_x dy = 0. \quad (14)$$

Вычисление интеграла от скорости $v_x(y)$, удовлетворяющей зависимости (13), позволяет определить производную $\frac{dF}{dx}$:

$$\frac{dF}{dx} = \frac{3}{2h} f_\sigma. \quad (15)$$

После подстановки выражения (15) в уравнение (13) получается:

$$v_x(y) = \frac{1}{4h\eta} f_\sigma (3y^2 - 4hy + h^2). \quad (16)$$

Максимальная скорость термокапиллярного движения достигается на межфазной поверхности (при $y = 0$):

$$v_{x\max} = \frac{hf_\sigma}{4\eta} = \frac{h}{4\eta} \frac{d\sigma}{dT} \text{grad}T, \quad (17)$$

где $\frac{d\sigma}{dT}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, Н/(м·К).

При численной оценке величины $v_{x\max}$ будем считать, что компонент A (подсолнечное масло) движется в центре микрореактора, а компонент B (этанол) перемещается в кольцевом пространстве между компонентом A и стенкой аппарата. Исходя из стехиометрического соотношения компонентов реакции можно найти диаметр струи подсолнечного масла (75%): $d_m = \sqrt{0,75} d = 0,433$ мм. Тогда глубина слоя масла составит: $h_m = d_m/2 = 0,2165$ мм. Ширина кольцевого пространства или глубина слоя этанола равна: $h_s = (d - d_m)/2 = 0,0335$ мм. Термокапиллярное движение наблюдается и в компоненте A , и в компоненте B . Ограничимся численной оценкой величины $v_{x\max}$ на межфазной границе.

В таблице приведены численные значения максимальных скоростей термокапиллярного движения на межфазной границе подсолнечное масло–этанол, развиваемых под действием стимулированного СВЧ-нагревом продольного градиента температур.

Учитывая, что термокапиллярная конвекция обратна основному потоку, полученные значения скоростей вполне достаточны для создания на поверхности раздела интенсивного вихревого движения. Эти вновь образованные гидродинамические условия обеспечивают существенную интенсификацию химического процесса из-за увеличения эффективных констант скорости реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С увеличением температуры поверхностное натяжение жидкостей уменьшается. Нагрев двухфазной системы (реакционной смеси) в проточном микрореакторе лучевой СВЧ-камерой приводит к развитию градиента температур по длине аппарата. Возникающая из-за неоднородности поверхностного натяжения дополнительная движущая сила термокапиллярной конвекции оказывает существенное влияние на интенсивность химического и массообменного процессов. Скорость термокапиллярного движения, обратного основному потоку, пропорциональна продольному градиенту температуры, величина которого определяется удельной мощностью внутренних источников тепла.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wirth, Th., *Microreactors in organic synthesis and catalysis*, Green Chemistry: J. Wiley and Sons, 2008, 297 p.
2. Макашкин, Л.Л., Многоканальные системы для тонкого органического синтеза. *Успехи химии*, 2016, т. 85, № 2, с. 139.
3. Richard, R., Thiebaud-Roux, S. and Prat, L.E., Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors, *Chem. Eng. Sci.*, 2013, vol. 87, p. 258.
4. Santana, H.S., Silva, J.L., Tortola, D.S. and Taranto, O.P., Transesterification of sunflower oil in microchannels with circular obstructions, *Chinese J. of Chem. Eng.*, 2018, vol. 26, p. 852.
5. Kolb, G., Review: microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy, *Chem. Eng. Process*, 2013, vol. 65, p. 1.
6. Левич, В.Г., *Физико-химическая гидродинамика*, М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959, 700 с.
7. Кафаров, В.В., *Основы массопередачи*, М.: Высшая школа. 1979, 459 с.
8. Сажин, Б.С., Чунаев, В.Б., Термокапиллярный механизм неустойчивости слоя жидкости (эффект Марангони), *Успехи в химии и хим. технологии*, 2009, т. 23, № 3 (96), с. 103.
9. Боровков, В.А., Юленец, Ю.П., Электрофизический метод в технологии получения биодизельного топлива в микрореакторе, *Известия СПб гос. технол. ин-та (техн. ун-та)*, 2021, № 56 (82), с. 38.
10. Sun, J., Wang, B., Yao, J., Zhang, N. and Xu, Fast synthesis of biodiesel at high throughput in microstructured reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol. 49, p. 1259.
11. Архангельский, Ю.С., *СВЧ-электротермия*. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т. 1998, 408 с.
12. Юленец, Ю.П., Марков, А.В., Нагрев строительных материалов ЭМ-лучом, *ЭОМ*, 2005, № 1, с. 92.
13. Диденко, А.Н., Зверев Б.В., *СВЧ-энергетика*, М.: Наука, 2000, 264 с.
14. Хиппель, А., *Диэлектрики и их применение*, М.–Л.: Госэнергоиздат, 1959, 385 с.
15. Ахадов, Я., *Диэлектрические параметры чистых жидкостей: справочник*, М.: Моск. авиацион. институт. 1999, 856 с.
16. Варгафтик, Н.К., *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*, М.: ООО «Старс», 2006, 720 с.
17. Бибик, Е.Е., Поверхностное и межфазное натяжение. *Новый справочник химика и технолога*. Под редакцией Г.М. Островского, СПб.: НПО «Профессионал», 2006, с. 536.

Summary

The influence of microwave heating of liquids in a microreactor using beam-type source on the intensity of the current chemical process is considered. It is shown that a non-uniform heating of the reagents over the microreactor length stimulates the development of the thermal capillary convection phenomenon and substantially accelerates the chemical process. A numerical evaluation of maximal velocities of the thermal capillary motion developed at the interface of contacting liquids depending on the specific power of internal heat sources and the longitudinal temperature gradient is given.

Keywords: microreactor, chemical process, radiation chamber, microwave heating, thermocapillary convection

Диэлектрические свойства слоистых монокристаллов MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле

Н. Н. Нифтиев^{a,*}, А. О. Дашдемиров^{a,**}, Ф. М. Мамедов^{b,***}, М. Б. Мурадов^{c,****}

^aАзербайджанский государственный педагогический университет,
г. Баку, Az-1000, Азербайджан,

*e-mail: namiq7@bk.ru, **e-mail: arzu.dashdemirov@adpu.edu.az

^bИнститут катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана,
г. Баку, Az-1143, Азербайджан, ***e-mail: faiqmammadov@mail.ru

^cБакинский государственный университет, г. Баку, Az-1148, Азербайджан, ****e-mail: [murmuradov@gmail.com](mailto:muradov@gmail.com)

Поступила в редакцию 18.08.2022

После доработки 09.12.2022

Принята к публикации 17.02.2023

Приводятся результаты исследований частотных и температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в монокристаллах MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле. Установлено, что основным видом диэлектрических потерь в монокристаллах MnGaInSe_4 в области частот $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Гц являются потери на электропроводность, а проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом. Определены энергии активации носителей тока монокристаллов. Установлено, что действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости претерпевают значительную дисперсию, носящую релаксационный характер.

Ключевые слова: MnGaInSe_4 , переменный ток, частота диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, зонно-прыжковый механизм, энергия активации

УДК 537.855.621.315.592.3

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.61>

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие полупроводниковой электроники стимулирует подробное изучение новых свойств уже известных веществ, а также поиск и исследование новых полупроводниковых материалов, отвечающих современным требованиям. В этом плане вызывают интерес тройные соединения типа $A^{II}B_2^{III}X_4^{VI}$ ($A - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $B - \text{Ga, In}$; $X - \text{S, Se, Te}$), содержащие элементы с незаполненными d -оболочками, которые в последние годы стали объектом многих исследований из-за необычного сочетания полупроводниковых и магнитных свойств [1–17]. Особенности электронной структуры, характер и тип химической связи в соединениях $A^{II}B_2^{III}X_4^{VI}$ позволяют предвидеть перспективы широкого использования указанных материалов в полупроводниковой электронике. Эти соединения перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем. На основе этих материалов созданы фоточувствительные структуры [13–15], в результате на базе кристаллов FeIn_2Se_4 получены гетеропереходы [16], из соединений FeIn_2S_4 синтезирован нанокристалл [17]. В [18] при соотношении 1:1 гексагональной структуры MnIn_2Se_4 (простран-

ственная группа $R3m$) и тетрагональной структуры MnGa_2Se_4 (пространственная группа $I4$) получены новые слоистые полупроводники состава MnGaInSe_4 и исследована кристаллическая структура.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований диэлектрических характеристик слоистых монокристаллов MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы MnGaInSe_4 были получены методом Бриджмена. С помощью рентгенографии установлено, что монокристаллы кристаллизуются в тригональной сингонии с параметрами решетки: $a = 3,9812(4) \text{ \AA}$, $c = 12,9904(1) \text{ \AA}$, $V = 178,32(4) \text{ \AA}^3$, $z = 1$, пр. гр. $R3m1$ [19]. Для измерения диэлектрических свойств из пластинок монокристаллов толщиной $\sim 0,3$ мм нанесением серебряной пасты были изготовлены конденсаторы, которые помещались в криостат, регулируемый в интервале температур от 293 до 400 К. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,5$ К. Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса E7-20 (частоты $25 - 10^6$ Гц).

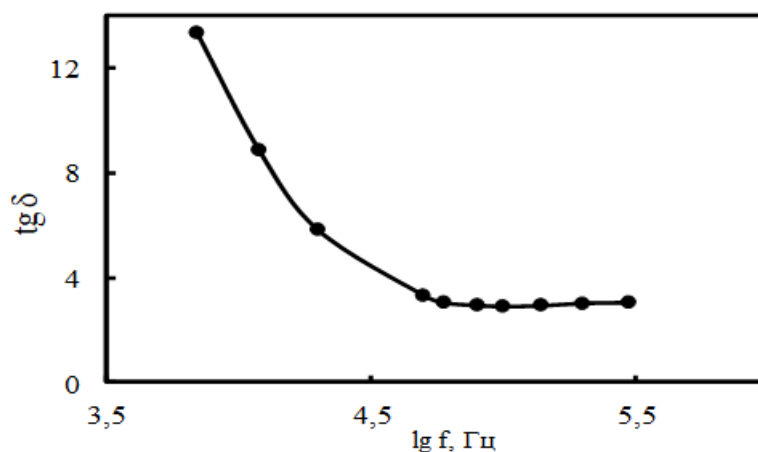


Рис. 1. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при температуре 301 К для монокристаллов MnGaInSe_4 .

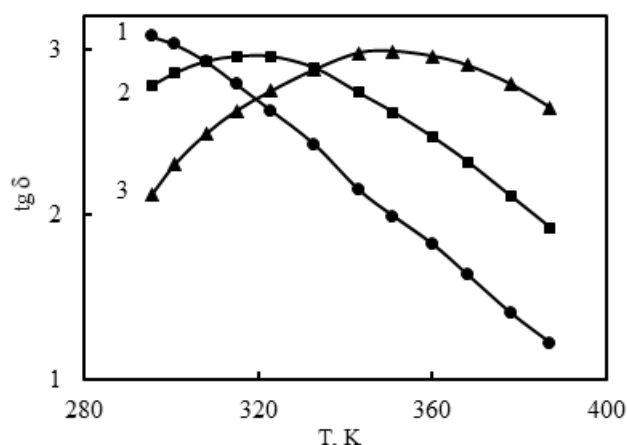


Рис. 2. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры при различных значениях частоты для монокристаллов MnGaInSe_4 . f , Гц: 1 – 2×10^5 ; 2 – 5×10^5 ; 3 – 10^6 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) при температуре 301 К для монокристалла MnGaInSe_4 . Известно, что в диэлектрике и в полупроводнике диэлектрические потери представляют собой ту часть электрической энергии, которая превращается в тепло. Одним из механизмов превращения в диэлектриках электрической энергии в тепловую является электропроводность. В кристалле свободные электроны получают энергию от электрического поля, и, перемещаясь, создают электрический ток и на пути своего свободного пробега теряют энергию при взаимодействиях с атомами и молекулами диэлектрика.

Известно, что в случае параллельного соединения C_R и R тангенс угла диэлектрических потерь описывается соотношением [20]:

$$\text{tg}\delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{I}{\omega C_R R} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0 \omega}, \quad (1)$$

где C_R – емкость; R – сопротивление образца; I_a – активный ток; I_r – реактивный ток,

$\omega = 2\pi f$ – частота; σ – электропроводность; ϵ_0 – электрическая постоянная, так как электропроводность дает значительный вклад в $\text{tg}\delta$ при высоких температурах и низких частотах [20]. Из рис. 1 видно, что при температуре 301 К $\text{tg}\delta$ уменьшается с частотой по гиперболическому закону. Указанное уменьшение $\text{tg}\delta$ свидетельствует о том, что основным видом диэлектрических потерь в монокристаллах MnGaInSe_4 в области частот $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Гц являются потери на электропроводность [21].

На рис. 2 показаны температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при различных значениях частоты для монокристаллов MnGaInSe_4 . Из этого следует, что при частоте 2×10^5 Гц с ростом температуры наблюдается уменьшение $\text{tg}\delta$. При частотах 5×10^5 Гц и 10^6 Гц тангенс угла диэлектрических потерь начиная с температуры 295,5 К с ростом температуры увеличивается и наблюдается максимум, потом $\text{tg}\delta$ уменьшается. Для определения высоты потенциального барьера (ΔE), преодолеваемого электронами, в работе [20] используется следующее выражение:

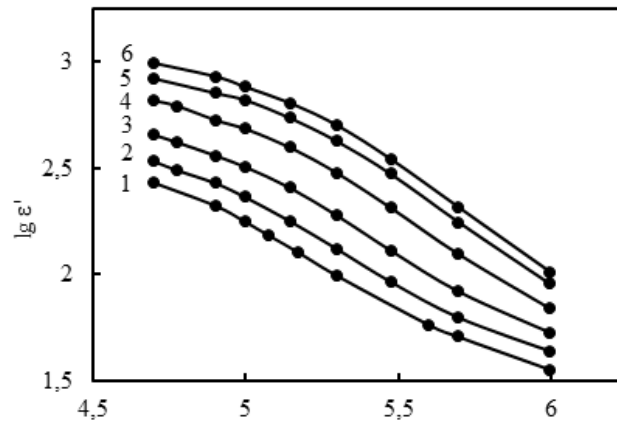


Рис. 3. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости MnGaInSe_4 от частоты измерений при различных температурах T , К: 1 – 295,5; 2 – 308; 3 – 323; 4 – 343; 5 – 360; 6 – 368.

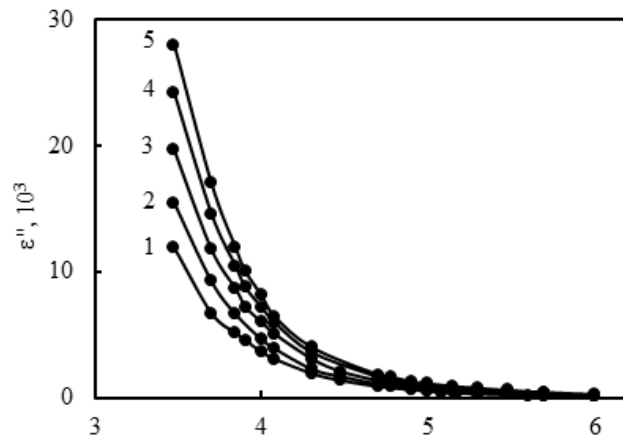


Рис. 4. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости MnGaInSe_4 от частоты измерений при различных температурах T , К: 1 – 295,5; 2 – 308; 3 – 323; 4 – 343; 5 – 360.

$$\Delta E = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, температуры T_1 и T_2 на частотах ω_1 и ω_2 имеют максимумы $\text{tg}\delta$. С использованием экспериментальных данных при помощи (2) определена энергия потенциального барьера, значение которой равно 0,16 эВ.

Перестроенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') от частоты для монокристалла MnGaInSe_4 показана на рис. 3. Установлено, что в температурном интервале 295,5–368 К на частотах 5×10^4 – 10^6 Гц значение ϵ' изменяется в пределах 40–1000. Видно, что частотная зависимость ϵ' претерпевала значительную дисперсию. При исследуемых температурах действительная часть диэлектрической проницаемости вначале с ростом частоты медленно уменьшается, а начиная с частоты $1,5 \times 10^5$ Гц ϵ' уменьшается быстрее. Видно, что с ростом температуры наблюдается возрастание ϵ' , которое связано с увеличением концентрации дефектов с повышением температуры [22].

Известно, что величина $\epsilon'' = \epsilon' \times \text{tg}\delta$ характеризует мощность потерь – количество теплоты,

выделяемое в единице объема диэлектрика за единицу времени [20]. На рис. 4 приведены зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') от частоты для монокристаллов MnGaInSe_4 при различных температурах. Видно, что в частотном интервале 3×10^3 – 10^6 Гц с ростом частоты зависимости имеют монотонно спадающий характер. Мнимая часть диэлектрической проницаемости претерпевала существенную дисперсию, уменьшаясь почти в 100 раз при увеличении частоты. Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение мнимой части диэлектрической проницаемости с частотой свидетельствует о релаксационной дисперсии [21] в монокристалле MnGaInSe_4 .

На рис. 5 приведены температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости слоистых монокристаллов MnGaInSe_4 при различных частотах. Видно, что с ростом частоты наблюдается уменьшение ϵ'' . При низких частотах (кривые 1–4) зависимость $\lg \epsilon'' \sim 1/T$ состоит из двух прямых с различными наклонами. По наклонам этих зависимостей определены энергии активации, значения которых в низкотемпературной области почти одинаковые – 0,14 эВ, а в высокотемпературной области – изменяются в интервале 0,02–0,11 эВ.

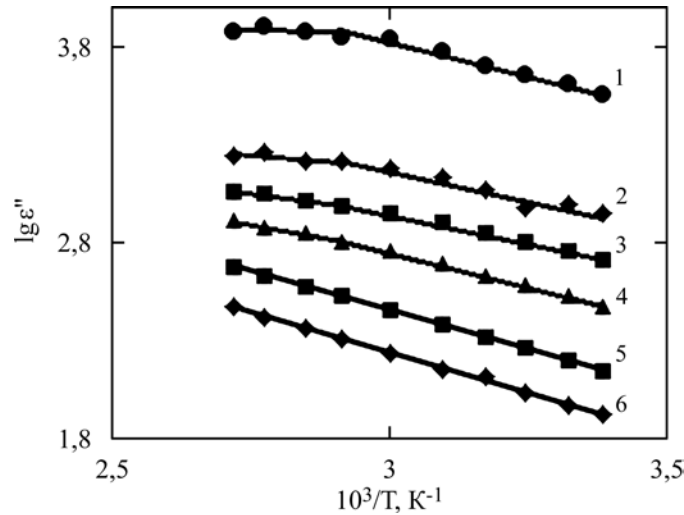


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов MnGaInSe_4 на частотах f , Гц: 1 – 10^4 ; 2 – 5×10^4 ; 3 – 10^5 ; 4 – 2×10^5 ; 5 – 5×10^5 ; 6 – 10^6 .

При более высоких частотах (кривые 5 и 6) выявляется один прямой наклон. По наклону этой зависимости определена энергия активации, значение которой равно 0,16 эВ. Следует отметить, что уровни с энергией 0,16 эВ обнаруживаются также из формулы (2). Из этого следует, что величина энергии активации есть функция частоты. Зависимость энергии активации от частоты можно объяснить с помощью прыжкового механизма [23]. Также известно, что в монокристаллах MnGaInSe_4 температурная зависимость электропроводности обладает активационным характером [24]. Значит, в соединении MnGaInSe_4 проводимость характеризуется зонно-прыжковыми механизмами.

Известно, что уравнения Дебая для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости определяются следующими выражениями [25]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \times \omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (4)$$

Как следует из (3) и (4), температурная зависимость ε' и ε'' будет определяться температурной зависимостью времени релаксации (τ) и электропроводностью (σ) материала. Частотные зависимости ε' и ε'' будут зависеть от механизма проводимости (так как если в случае зонного механизма $\sigma \neq \sigma(\omega)$, то при прыжковом механизме проводимости $\sigma = \sigma(\omega)$).

Теперь качественно рассмотрим температурную и частотную зависимости ε' и ε'' . Предположим, что имеем дело с плохо проводящим полупроводником. Тогда в низкочастотной области ($\omega \tau \ll 1$) из (3) и (4) получим:

$$\varepsilon' = \varepsilon_s = \text{const}, \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \times \omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau. \quad (6)$$

Как следует из (5), в низкочастотной области действительная часть диэлектрической проницаемости (ε') постоянна и равна статической проницаемости ε_s . Мнимая часть проницаемости при этом с увеличением частоты в целом должна уменьшаться (благодаря первому члену в (6)).

Поскольку ε'' содержит в себе σ и τ и эти величины для диэлектриков зависят от температуры, а σ также и от частоты, то вид дисперсионной кривой в случаях зонного и перескокового механизмов будет различным. В частности, если в сквозной проводимости доминирующим является зонный механизм, то в силу того, что $\sigma \neq \sigma(\omega)$, $\sigma \sim \exp(-\Delta E_\sigma / kT)$ и $\tau \sim \exp(\Delta E_\mu / kT)$, из (6) получим:

$$\varepsilon'' \approx \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \times \omega \exp\left(\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right). \quad (7)$$

Согласно (7) в низкочастотной области с увеличением частоты мнимая часть диэлектрической проницаемости в целом будет уменьшаться.

В случае перескокового механизма проводимости $\sigma \sim \omega^s$. Поэтому из (7) получим:

$$\varepsilon'' \approx \frac{1}{\varepsilon_0 \omega^{1-s}} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) + \tau_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \exp\left(\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right). \quad (8)$$

Как видно, в низкочастотной области температурная и частотная зависимости ε'' плохо

проводящего полупроводника в случаях зонного и перескокового механизмов подобны друг другу. На рис. 4 видно, что в исследуемых температурах мнимой части диэлектрическая проницаемость монокристаллов MnGaInSe_4 уменьшается обратно пропорционально частоте, а при исследуемых частотах с повышением температуры ϵ'' растет экспоненциально (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные и частотные зависимости $\text{tg}\delta$, ϵ' , ϵ'' в монокристаллах MnGaInSe_4 в переменном электрическом поле. Определены экспериментальные их значения. Установлено, что основным видом диэлектрических потерь в этих монокристаллах в области частот $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Гц являются потери на электропроводность, а проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом. Определена энергия активации носителей тока. Установлено, что диэлектрические проницаемости (ϵ' , ϵ'') претерпевали значительную дисперсию, носящую релаксационный характер.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Hwang, Y., Choi, J., Ha, Y., Cho, S., et al., Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn_2S_4 , *Curr. Appl. Phys.*, 2020, vol. 20, p. 212.
- Kim, H., Liu, X., Kim, M., Cho, Y., et al., Layer-dependent band structure of ternary metal chalcogenides: thickness-controlled hexagonal FeIn_2S_4 , *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 164. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03146>
- Zeng, C. and Hu, Y., Hydrothermal synthesis of a $\text{CoIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctional photocatalyst with enhanced photocatalytic H_2 evolution activity under visible light illumination, *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, no. 50, 505711. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb72c>
- Yang, J., Zhou, Z., Fang, J., Wen, H., et al., Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor MnIn_2S_4 , *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 115, 222101. <https://doi.org/10.1063/1.5126233>
- Myoung, B.R., Lim, J.T. and Kim, C.S., Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 , *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 438, no. 15, p. 121.
- Hou, W., Xiao, Y. and Han, G., An interconnected ternary MIn_2S_4 (M=Fe, Co, Ni) thiospinel nanosheet array: a type of efficient platinum-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Angewandte Chemie*, 2017, vol. 129, p. 9274. <https://doi.org/10.1002/ange.201705399>
- Shi Y., Wang Y. and Wu L., Hexagonal MIn_2S_4 (M = Mn, Fe, Co): Formation and phase transition, *J. Phys. Chem. C*. 2013, vol. 117, no. 39, p. 20054. <https://doi.org/10.1021/jp407067d>
- Боднар, И.В., Федотова, Ю.А., Новикова, М.А., Выращивание и исследование методами рентгенографии и ЯГР спектроскопии кристаллов твердых растворов системы $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{S}_3$, *Георг. мат.*, 2011, т. 47, № 2, с. 156.
- Боднар, И.В., Виктор, И.А., Павлюковец, С.А., Выращивание, структура и анизотропия теплового расширения монокристаллов соединения FeIn_2S_4 , *Георг. мат.*, 2010, т. 46, № 6, с. 681.
- Takubo, K., Mizokawa, T., Nambu, Y. and Nakatsuji, S., Electronic structure study of triangular lattices in FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 : Photoemission spectroscopy and Hartree-Fock calculations, *Phys. Rev. B.*, 2009, vol. 79, no. 13, 134422.
- Sagredo, V., Morón, M., Betancourt, L. and Delgado, G., Antiferromagnetic versus spin-glass like behavior in MnIn_2S_4 , *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, vol. 312, no. 2, p. 294.
- Нифтиев, Н.Н., Тагиев, О.Б., Термостимулированные токи в монокристаллах MnGaInS_4 , *Георг. мат.*, 2003, т. 39, № 6, с. 576.
- Боднар, И.В., Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., Фоточувствительные структуры на монокристаллах MnIn_2S_4 : создание и свойства, *ФТП*. 2009, т. 43, № 11, с. 1549.
- Боднар, И.В., Павлюковец, С.А., Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., Выращивание монокристаллов FeIn_2S_4 и создание фоточувствительных структур на их основе, *ФТП*, 2009, т. 43, № 11, с. 1553.
- Боднар, И.В., Рудь, В.Ю., Рудь, Ю.В., Ложкин Д.В., Четверные твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x - (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительные структуры на их основе, *ФТП*, 2011, т. 45, № 7, с. 941.
- Ковалюк, З.Д., Катеринчук, В.Н., Нетяга, В.В., Заслонкин, А.В., Гетеропереход на основе кристалла FeIn_2Se_4 , полученного методом Бриджмена, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2007, № 5, с. 43.
- Kim, H., Tiwari, A.P., Hwang, E., Cho, Y., et al., FeIn_2S_4 nanocrystals: a ternary metal chalcogenide material for ambipolar field-effect transistors, *Advanced Science*, 2018, vol. 5, no. 7, 1800068. <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>
- Mammadov, F.M., Aliyeva, M.Kh., Amiraslanov, I.R. and Niftiyev, N.N., Synthesis and crystal structure of the MnGaInSe_4 compound, *Azerb. Chem. J.*, 2017, no. 4, p. 69.
- Batistony, C., Gastaldi, L., Mattoigno, G., Simeone, M., et al., Structural and magnetic properties of layer compounds: CoGaInS_4 , *Solid State Commun.*, 1987, vol. 61, p. 43.
- Поплавко, Ю.М., *Физика диэлектриков*, Киев: Вища школа, 1980. 400 с.

21. Пасынков, В.В., Сорокин, В.С., *Материалы электронной техники*. М.: Лань, 2001. 368 с.
22. Нифтиев, Н.Н., Мамедов, Ф.М., Мурадов, М.Б., Электрические свойства слоистых монокристаллов FeIn_2Se_4 на переменном токе, *ФТП*, 2008, т. 42, № 3, с. 268.
23. Мотт, Н., Дэвис, Э., *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1974. 472 с.
24. Нифтиев, Н.Н., Мамедов, Ф.М., О.Б., Мурадов, М.Б., Электропроводность монокристаллов MnGaInSe_4 на переменном токе, *Письма в ЖТФ*, 2020, т. 46, № 11, с. 19. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.11.49493.18241>
25. Орешкин, П.Г., *Физика полупроводников и диэлектриков*, М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

Summary

The results of the studies of the frequency and temperature dependences of the dielectric loss tangent, the real and imaginary parts of the permittivity in MnGaInSe_4 single crystals in an alternating electric field are presented. It was found that the main type of dielectric losses in MnGaInSe_4 single crystals in the frequency range $8 \times 10^3 - 3 \times 10^5$ Hz are electrical conductivity losses and the conductivity is characterized by the band-hopping mechanism. The activation energies of current carriers of single crystals are determined. It was found that the real and imaginary parts of the permittivity underwent significant dispersion, which was of a relaxation nature.

Keywords: MnGaInSe_4 , alternating current, frequency, dielectric loss, permittivity, zone hopping mechanism, activation energy

Синтез комбинированных энергоисточников на основе высоковольтного электрохимического взрыва

А. И. Вовченко^а, Л. Ю. Демиденко^а, С. С. Козырев^б, Л. Е. Овчинникова^{а,*}

^аИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина

^бНациональный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,
г. Николаев, 54025, Украина, *e-mail: lora947@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022

После доработки 27.10.2022

Принята к публикации 20.02.2023

Разработан поэтапный алгоритм синтеза комбинированных энергоисточников на основе высоковольтного электрохимического взрыва (ВЭХВ), обеспечивающих необходимое пространственно-временное силовое и энергетическое воздействие на объекты обработки для выполнения заданных технологических операций. Первоначально выполняется синтез энергоисточника на основе высоковольтного электрического разряда в конденсированных средах путем решения обратных задач синтеза и в результате определяется необходимая полная энергия с последующим ее оптимальным разделением на электрическую и химическую составляющие. Проведены экспериментальные исследования функций зависимости силового воздействия на объект обработки от энергетических характеристик ВЭХВ, на основании которых определены критерии оптимального распределения необходимой величины полной энергии между электрической и химической составляющими. Приведен пример конкретного использования разработанного алгоритма синтеза комбинированного энергоисточника на основе ВЭХВ, подтверждающий возможность его использования для инженерных расчетов.

Ключевые слова: разрядно-импульсные технологии, высоковольтный электрический разряд, высоковольтный электрохимический взрыв, экзотермическая смесь, генератор импульсных токов, алгоритм синтеза энергоисточников, импульс давления, удельная электрическая энергия, эффективность преобразования энергии

УДК 532:537

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.67>

ВВЕДЕНИЕ

Высокопроизводительные разрядно-импульсные технологии (РИТ) с использованием взрывного преобразования энергии широко используются для разрушения и диспергирования неметаллических материалов, деформирования металлов, интенсификации процессов в водных, нефтяных и газовых скважинах, сварки разнородных металлов в твердой фазе, стабилизации остаточных напряжений в металлах и др. В этих технологиях разрядно-импульсной обработки материалов и изделий используют высоковольтный электрический разряд (ВЭР) в конденсированных средах как источник концентрированного, дозированного импульсного воздействия на объект обработки [1–4].

Для расширения возможностей РИТ перспективным является использование высоковольтного электрохимического взрыва (ВЭХВ) в качестве комбинированного энергоисточника, который дает возможность усилить уровень силового и энергетического воздействия на объект обработки без повышения энергопотребления и увеличения стоимости электрооборудо-

вания. ВЭХВ реализуется при введении в плазменный подводный канал высоковольтного электрического разряда (ВЭР) экзотермических смесей (ЭС), химическое превращение которых происходит в режиме взрывного горения и увеличивает интегральную энергию в канале разряда [5].

В Институте импульсных процессов и технологий Украины на основе проведенных экспериментальных и теоретических исследований установлены основные закономерности ВЭХВ, его энергетические, гидродинамические и электрофизические характеристики, разработаны алгоритмы расчета параметров комбинированных энергоисточников на основе ВЭХВ, которые обеспечивают максимальное выделение химической энергии в канале разряда [5–9].

Проанализированные существующие алгоритмы расчета комбинированных энергоисточников на базе ВЭХВ исходят из заданной полной энергии W_p , которая определяется экспериментально технологами для каждой номенклатуры изделий конкретной РИТ по результатам проведения серии технологических операций и является исходным значением для дальнейшего

проектирования энергоисточника. Такой подход дает возможность оптимизировать параметры определенного энергоисточника, но не позволяет оптимизировать РИТ в целом, с учетом конкретного объекта обработки и необходимости обеспечить наиболее рациональное пространственно-временное силовое и энергетическое влияние на объекты обработки. Для обеспечения требований конкретных РИТ по рациональному силовому воздействию на объекты обработки необходимо проведение целевых исследований зависимости функций силового воздействия ВЭХВ в определенных точках волновой зоны технологического объема, заданных потребностями РИТ, от энергетических характеристик ВЭХВ и создание на их основе методов и алгоритмов синтеза комбинированных энергоисточников на основе ВЭХВ для выполнения необходимых технологических задач, без предварительного трудоемкого экспериментального определения технологически необходимой энергии.

Цель работы – анализ подходов к решению задач синтеза энергоисточников на основе ВЭР для разрядно-импульсных технологий с учетом требуемого силового воздействия на объекты обработки и возможности использования их при синтезе энергоисточников на основе ВЭХВ; проведение целевых исследований зависимости функций силового воздействия ВЭХВ в определенных точках волновой зоны технологического объема, заданных потребностями РИТ, от энергетических характеристик ВЭХВ; разработка алгоритма синтеза комбинированных энергоисточников на основе ВЭХВ, обеспечивающих необходимое пространственно-временное силовое и энергетическое воздействие на объекты обработки, для выполнения заданных технологических операций.

ЭТАПЫ СИНТЕЗА КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГОИСТОЧНИКОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЗРЫВА

Синтез комбинированных энергоисточников на основе ВЭХВ для разрядно-импульсных технологий с учетом требований заданного технологического силового воздействия на объекты обработки целесообразно проводить поэтапно.

На первом этапе необходимо выполнить синтез энергоисточника на основе высоковольтного электрического разряда в конденсированных средах, в качестве которого в РИТ используется генератор импульсных токов (ГИТ) с емкостным накопителем энергии и нелинейной нагрузкой в виде плазменного канала разряда. Синтез энергоисточника на основе ВЭР можно

реализовать путем решения обратных задач синтеза для гидродинамической, электродинамической и электротехнической подсистем по заданным, исходя из технологических потребностей, функциям давления $P(t)$ в определенных точках волновой зоны технологического объема. В результате будут получены: временная зависимость электрической мощности вводимой в канал разряда $N(t)$, параметры ГИТ (U – зарядное напряжение; C – емкость накопителя; L – индуктивность разрядного контура; l – величина разрядного промежутка) и в итоге полная величина электроэнергии $W_{\Pi} = CU^2/2$, которая обеспечивает необходимую заданную функцию $P(t)$ технологического силового воздействия на объект обработки.

На втором этапе необходимо рассмотреть возможность достижения такого же, как и при ВЭР, заданного технологическими требованиями воздействия на объект обработки путем сочетания действия высоковольтного электрического разряда в конденсированной среде и высоковольтного электрохимического взрыва. При этом определенную на первом этапе полную энергию W_{Π} , необходимую для выполнения технологических операций, нужно обеспечить суммированием электрической и химической энергий $W_{\Pi} = W_{\text{Э}} + \Delta W_{\text{Х}}$. Это даст возможность уменьшить часть электроэнергии $W_{\text{Э}}$ за счет добавления химической энергии $\Delta W_{\text{Х}}$, которая выделится при взрывном горении экзотермической смеси. Сокращение части электроэнергии позволит уменьшить массогабаритные показатели и стоимость ГИТ. При этом возникает задача оптимального распределения полученной на первом этапе расчетной величины полной энергии W_{Π} , необходимой для достижения заданного технологического результата, между электрической $W_{\text{Э}}$ и химической $\Delta W_{\text{Х}}$ составляющими. Для этого необходимо проведение целевых экспериментальных исследований зависимости функций давления $P(t)$ в определенных точках волновой зоны технологического объема, заданных потребностями РИТ, от энергетических характеристик ВЭХВ.

СИНТЕЗ ЭНЕРГОИСТОЧНИКА НА ОСНОВЕ ВЭР

На первом этапе выполняется синтез энергоисточника на основе ВЭР, в качестве которого используется ГИТ. Создание необходимого силового воздействия на объект обработки, то есть давления $P(t)$, обеспечивается параметрами ГИТ (U – зарядное напряжение; C – емкость накопителя; L – индуктивность разрядного контура; l – величина разрядного промежутка) и

режимом выделения энергии $N(t)$ в нелинейной нагрузке, которой является плазменный канал разряда. Поэтому при разработке конкретной РИТ возникает задача расчета параметров ГИТ по импульсу давления $P(t)$ в определенной точке технологической зоны обработки, необходимому для реализации заданного технологического процесса. Такая задача синтеза импульсного источника энергии для РИТ относится к классу обратных задач синтеза.

Основой для решения обратных задач являются сформулированные на базе уже изученных закономерностей физико-математические модели прямых задач. Поскольку для произвольного энергоисточника нет физико-математической модели прямой задачи определения функции давления в произвольной точке заполненного жидкостью технологического объема по некоторой обобщенной характеристике импульсного электроразрядного источника энергии, то общая система разбивается на подсистемы: гидродинамическая, электродинамическая и электротехническая. Модель взаимодействия между подсистемами строится каскадным образом, чтобы исходные параметры одной подсистемы были входными для другой, обеспечивая снижение числа существенных связей между подсистемами. Таким образом, синтез энергоисточника для ВЭР можно реализовать путем решения обратных задач синтеза для отдельных подсистем: гидродинамической, электродинамической и электротехнической [1, 10]. Это дает возможность согласовывать режимы работы энергоисточника с конструктивными особенностями технологического комплекса и объекта обработки.

Анализ существующих методов решения обратных задач [11–13] показал, что для инженерных задач синтеза энергоисточников на основе ВЭР приемлемым является использование методов подбора [14], позволяющих на основе общего анализа закономерностей путем вариации параметров энергосистемы и последовательного прямого решения уравнений моделей подсистем ВЭР получить приемлемую реализацию энергоисточника, который обеспечивает заданное технологическими требованиями силовое воздействие на объект обработки.

Правомерность использования метода подбора к решению обратной задачи в такой постановке доказана в [14], где указано, что необходимым и достаточным условием существования решения поставленной задачи является компактность множества изначально заданных элементов, которые зависят от ограниченного количества параметров и изменяются в

ограниченных промежутках значений. Основой для решения обратной задачи методом подбора являются сформулированные на базе уже изученных закономерностей физико-математические прямые модели гидродинамической и электродинамической подсистем [15].

Прямая модель электродинамической подсистемы ВЭР состоит из уравнения баланса напряжений в разрядном контуре (1); уравнения баланса энергии (2); уравнения гидродинамики (3), которое определяет связь давления в канале разряда с кинематическими характеристиками; уравнения (4), которое определяет связь между сопротивлением канала разряда и удельной электропроводностью плазмы.

$$\frac{d^2 U_n}{dt^2} + \frac{R_k}{L} \frac{dU_n}{dt} + \frac{U_n}{LC} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{1}{\gamma-1} \times \frac{d(P_a \times \pi \times a^2)}{dt} + P_a \times \frac{d(\pi \times a^2)}{dt} = \frac{N(t)}{l}, \quad (2)$$

$$P_a = \frac{\rho}{2 \times \pi} \times \frac{d^2(\pi \times a^2)}{dt^2} \times \ln\left(\frac{l}{a}\right) - \frac{\rho}{8 \times \pi \times (\pi \times a^2)} \times \left(\frac{d(\pi \times a^2)}{dt}\right)^2, \quad (3)$$

$$R_k = \frac{Al(\gamma-1)}{P_a(\pi \times a^2)}, \quad (4)$$

где U_n – напряжение пробоя разрядного промежутка, В; R_k – сопротивление канала разряда, Ом; L – индуктивность разрядного контура, Гн; C – емкость конденсаторной батареи, Ф; $N(t)$ – мощность, которая вводится в канал разряда, ВА; P_a – давление в канале разряда, Па; a – радиус канала разряда, м; l – длина разрядного промежутка, м; $\gamma = 1,26$ – эффективный показатель адиабаты, ρ – плотность среды, кг/м; A – искровая константа, В²см⁻²; t – время, с.

Модель гидродинамической подсистемы ВЭР (процесс распространения волны давления в объеме жидкости) описывается одномерным волновым уравнением (5), что допустимо при ограниченных скоростях до 200 м/с [16]:

$$\frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \times \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \quad (5)$$

где $\varphi(r, t)$ – потенциал скорости движения жидкости, м²/с; r – пространственная координата заданной точки технологического объема, м; c_0 – скорость звука в конденсированной среде технологического объема, м/с.

Начальные условия: $\varphi(r, 0) = 0$; $\frac{\partial \varphi}{\partial t}(r, 0) = 0$.

Граничные условия:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}(r_0, t) = \frac{-P_a(t)}{\rho} + \frac{P_0}{\rho}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t}(r_1, t) = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t}(r_1, t) = 0.$$

Если в качестве входных данных использовать эмпирическую зависимость $N(t) = I(t) \times U(t)$, то из системы уравнений (1)–(5) необходимо исключить уравнения (1) и (2).

Решение прямой задачи в представленной форме выполнялось в пакете прикладных программ Mathcad с помощью функции `odesolve` [17] с применением решателя `Radau`, который использует алгоритм решения систем обычных дифференциальных уравнений `Radau5`. Метод `Radau5` основан на трехстадийном полностью неявном методе Рунге-Кутты пятого порядка точности и используется в случаях, когда в решении дифференциальных уравнений есть плавно изменяемая компонента, а также быстро затухающие возмущения.

Для решения обратной задачи методом подбора предложено закон ввода электрической мощности в канал разряда моделировать ломаной линией, которая состоит из четырех отрезков и определяется заданием координат пяти точек [14]. Первая точка находится в начале координат, третья определяется значением амплитуды мощности N_m и временем ее достижения τ_N , пятая имеет координаты $t = \tau_1$ и $N = 0$ (τ_1 – длительность первого полупериода времени введения энергии). Для определения координат второй и четвертой точек были проанализированы кривые мощности, полученные по экспериментальным данным и приведенные в литературе [15]. Результаты анализа показали, что можно принять для второй точки $t = 0,3\tau_N$, $N = 0,15N_m$, а для четвертой – $t = 0,85\tau_1$, $N = 0,12N_m$. Таким образом, закон ввода электрической мощности задается длительностью первого полупериода τ_1 , максимальным значением мощности N_m и временем ее достижения τ_N . С целью уменьшения стохастичности процесса рассматривается разряд, инициированный микропроводником радиусом $a_0 = 0,2$ мм, начальная скорость расширения канала $a_0 = 0$, начальное давление в канале $(P_a)_0 = 6$ МПа. Используя эмпирические формулы [10], можно получить величины τ_1 , N_m , τ_N , по которым проводится аппроксимация $N(t)$ – закона ввода электрической энергии в канал разряда, через параметры генератора импульсных токов (ГИТ):

$$\tau_1 = \pi \sqrt{LC}; \quad N_m = \eta^2 (1 - 0,85\eta) U_0^2 \sqrt{C/L};$$

$$\tau_N = 1,8\eta \sqrt{LC}; \quad \eta = \left(\frac{\pi Al^2}{U^2 \sqrt{LC}} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Для определения диапазона изменений величин τ_1 , N_m , τ_N , которые задают закон введения электрической мощности в канал разряда, необходимо установить диапазоны изменений параметров электрической цепи U ; C ; L и длины межэлектродного промежутка l (длина микропроводника). Для этого были проанализированы разные разрядно-импульсные технологии и существующий параметрический ряд генераторов импульсных токов [1, 15, 18]. По результатам проведенного анализа установлены следующие диапазоны изменений: $U_0 \times 10^3, B = [10; 15; 25; 35; 45]$; $C \times 10^{-6}, \Phi = [1; 2; 3; 4; 5]$; $L \times 10^{-6}, \Gamma_n = [3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0]$; $l \times 10^{-2}, m = [2; 3; 4; 5; 6]$. При необходимости диапазоны изменений параметров ГИТ и величины разрядного промежутка могут быть изменены по требованиям конкретных разрядно-импульсных технологий.

Решение обратной задачи синтеза энергоисточника на основе высоковольтного электрического разряда методом подбора происходит по следующему алгоритму.

Задается необходимая для выполнения конкретного разрядно-импульсного технологического процесса функция давления $P(t)$ в определенной точке $r = r_i$ волновой зоны технологического объема. Далее для элементов множества возможных решений обратной задачи (перебор комбинаций установленных диапазонов изменений параметров ГИТ и величины разрядного промежутка) решается прямая задача. Полученные функции давления $P(t)_i$ в результате решения серии прямых задач сравниваются с технологически заданной функцией давления $P(t)$ в соответствующие моменты времени t_i ($n \geq i \geq 1$), то есть находится расстояние между элементами $P(t)$ и $P(t)_i$. Если расстояние между кривыми $P(t)$ и $P(t)_i$ меньше $\varepsilon = 0,1P_m$ (P_m – амплитуда заданной функции давления), то использованные в процессе решения прямой i -й задачи параметры ГИТ являются решением обратной задачи.

Решение обратной задачи синтеза энергоисточника на основе высоковольтного электрического разряда методом подбора выполнен для технологически заданного импульса давления $P(t)$ на расстоянии $r = 0,2$ м от канала разряда (рис. 1).

По результатам решения обратной задачи методом подбора с использованием пакета прикладных программ Mathcad определены необходимые для обеспечения заданного импульса давления параметры ГИТ: $U = 25 \times 10^3$ В; $C = 2 \times 10^{-6}$ Ф; $L = 3,5 \times 10^{-6}$ Гн; $l = 0,03$ м и необходимая полная энергия $W_{\Pi} = CU^2/2 = 625$ Дж.

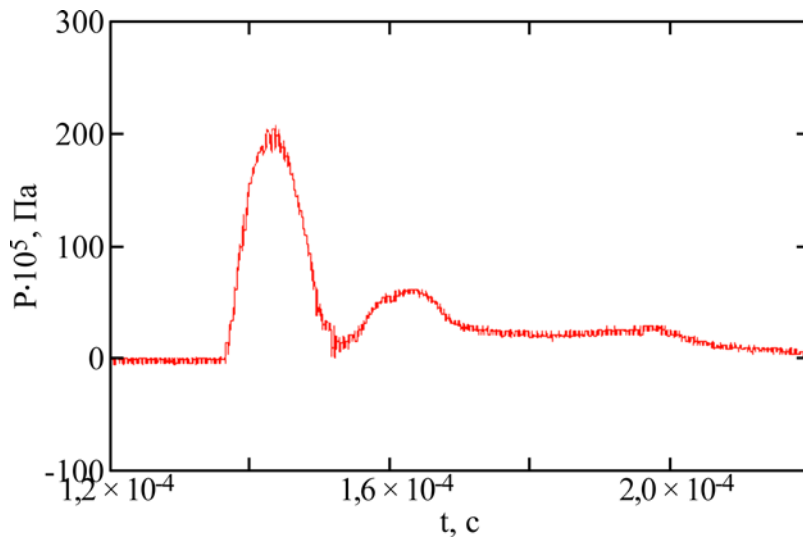


Рис. 1. Импульс давления $P(t)$, заданный по технологическим требованиям на расстоянии $r = 0,2$ м от канала разряда (сигнал датчика давления).

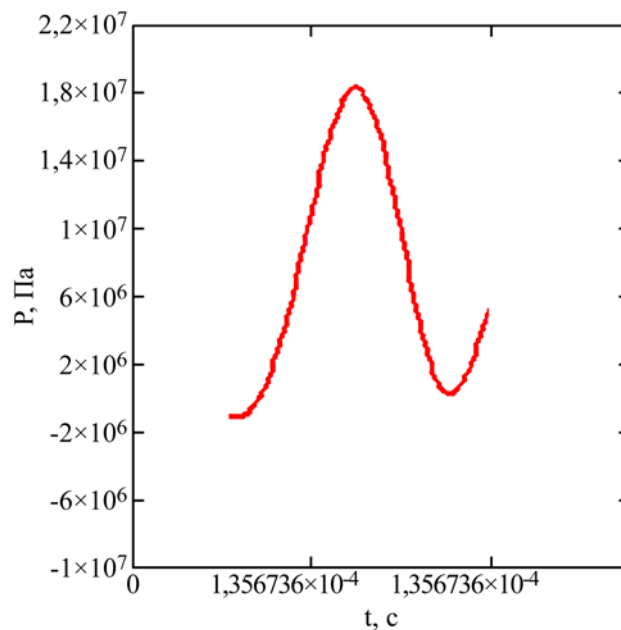


Рис. 2. Импульс давления $P(t)_i$ на расстоянии $r = 0,2$ м от канала разряда, полученный в результате решения прямой задачи (фрагмент Mathcad).

Для проверки корректности полученных результатов была решена прямая задача нахождения функции давления $P(t)$ на расстоянии $r = 0,2$ м от канала разряда, при решении которой в качестве исходных данных использованы параметры ГИТ, определенные по результатам решения обратной задачи методом подбора (рис. 2).

Сравнение функции давления $P(t)_i$ (рис. 2), полученной при решении прямой задачи по исходным данным, которые являются результатом решения обратной задачи методом подбора, с технологически заданным импульсом давления $P(t)$ (рис. 1) в пределах первого полу-периода показывает, что отклонение не превышает 10%. Это подтверждает приемлемость полученных результатов решения задачи синтеза энергоисточника на основе ВЭР методом подбора.

В результате проведенных расчетов получены параметры энергоисточника на основе ВЭР и полная величина электроэнергии W_{Π} , которая обеспечивает необходимую функцию технологического воздействия на объект обработки. Для перехода к использованию ВЭХВ с целью снижения потребления электроэнергии и частичной ее замены на химическую энергию взрывного горения экзотермической смеси необходимо определить оптимальное распределение полной энергии W_{Π} между энергией высоковольтного электрического разряда в конденсированной среде W_{Ξ} и энергией высоковольтного электрохимического взрыва ΔW_{χ} .

Для определения критериев распределения необходимой полной энергии W_{Π} между электрической W_{Ξ} и химической ΔW_{χ} составляющими необходимо проведение экспериментальных исследований зависимости функций

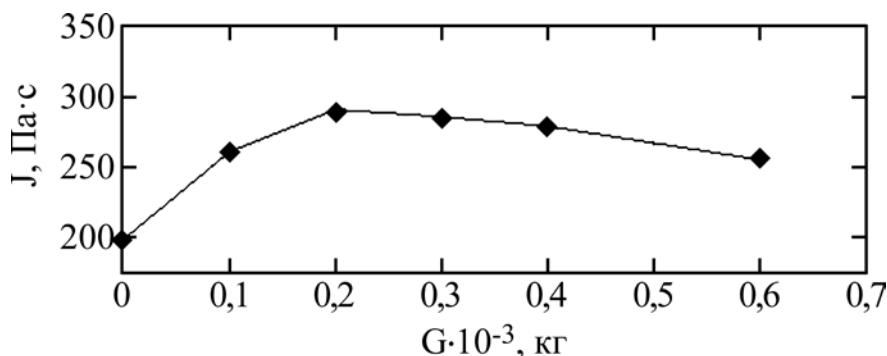


Рис. 3. Зависимость $J(G)$ при $W_3 = 312$ Дж.

силового воздействия в определенных точках волновой зоны технологического объема, заданных потребностями РИТ, от энергетических характеристик ВЭХВ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФУНКЦИЙ СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБЪЕКТ ОБРАБОТКИ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЭХВ

Импульс давления J , Па·с, который излучается на стадии расширения канала при высоковольтном электрохимическом взрыве, является интегральной характеристикой силового воздействия на объект обработки, поэтому коррелирует с энергетическими показателями и может служить мерой эффективности общего преобразования электрической и химической энергий при ВЭХВ. С целью исследования зависимости импульса давления J , являющегося силовой интегральной характеристикой, от энергетических характеристик, а именно электрической энергии W_3 , Дж, выделяемой ГИТ, и химической энергии ΔW_x , Дж, определяемой массой экзотермической смеси G , кг, проведена серия экспериментов. В процессе проведения экспериментов определялась зависимость импульса давления от массы экзотермической смеси $J(G)$ при различных наиболее часто используемых в РИТ значениях энергии ГИТ W_3 в интервале от 312 Дж до 950 Дж. Фрагмент результатов экспериментальных исследований приведен на рис. 3.

Полученные в данном исследовании зависимости $J(G)$ при разных значениях $W_3 = \text{const}$ (от 312 Дж до 950 Дж) имеют максимумы.

При $W_3 = 312$ Дж максимум $J(G)$ наблюдается при $G = 0,2 \cdot 10^{-3}$ кг; при этом $w_3 = W_3/G = 312/0,2 \cdot 10^{-3} = 1,56 \cdot 10^6$ Дж/кг.

При $W_3 = 450$ Дж максимум $J(G)$ наблюдается при $G = 0,3 \cdot 10^{-3}$ кг; при этом $w_3 = W_3/G = 450/0,3 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^6$ Дж/кг.

При $W_3 = 600$ Дж максимум $J(G)$ наблюдается при $G = 0,4 \cdot 10^{-3}$ кг; при этом $w_3 = W_3/G = 600/0,4 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^6$ Дж/кг.

При $W_3 = 950$ Дж максимум $J(G)$ наблюдается при $G = 0,6 \cdot 10^{-3}$ кг; при этом $w_3 = W_3/G = 950/0,6 \cdot 10^{-3} = 1,57 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Максимумы зависимости $J(G)$ при разных значениях W_3 наблюдались примерно при одном и том же значении удельной энергии $w_3 = W_3/G \approx 1,5 \cdot 10^6$ Дж/кг. Полученная закономерность поведения зависимости $J(G)$ объясняется энергетической значимостью удельной энергии w_3 . Величина w_3 определяет степень разогрева единицы массы ЭС, а следовательно, температуру и давление, то есть условия и эффективность протекания экзотермических реакций окисления ЭС. Импульс давления J , который излучается на стадии расширения канала при высоковольтном электрохимическом взрыве, может служить мерой эффективности общего преобразования электрической и химической энергий [5]. Поскольку импульс давления является интегральной характеристикой силового влияния на объект обработки и потому коррелирует с энергетическими показателями, то полученной закономерностью и экспериментально определенным значением удельной электроэнергии w_3 , при котором наблюдается максимум импульса давления J , можно воспользоваться для оптимального распределения необходимой полной энергии W_{Π} между электрической W_3 и химической ΔW_x составляющими.

МЕТОД РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ W_{Π} , НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ЗАДАННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЗУЛЬТАТА, МЕЖДУ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ W_3 И ХИМИЧЕСКОЙ ΔW_x СОСТАВЛЯЮЩИМИ

Суммарная энергия W_{Π} , которая выделяется при разряде ВЭХВ, состоит из двух частей: электрической энергии W_3 , выделившейся из емкостного накопителя ГИТ, и химической ΔW_x , выделившейся при сгорании экзотермической смеси, размещенной в канале разряда. Одну и ту же величину полной энергии W_{Π} можно полу-

чить при разных сочетаниях химической энергии ΔW_X , определяемой массой экзотермической смеси G , и электрической $W_Э$ энергии, определяемой параметрами ГИТ. Распределение полной энергии между электрической и химической составляющими необходимо выполнить таким образом, чтобы обеспечить эффективность выделения химической энергии при сгорании ЭС и максимальный импульс давления. Абсолютная величина выделяемой химической энергии ΔW_X не является объективным критерием эффективности высвобождения потенциальной энергии ЭС. Таким критерием может служить удельная эффективность сгорания ЭС при ВЭХВ $\mu = \Delta W_X / G$. Удельная эффективность сгорания ЭС μ является усредненной по объему характеристикой, которая определяет интегральную по времени эффективность сгорания единицы массы ЭС, и зависит от удельной электрической энергии, выделившейся в единице массы ЭС $w_Э = W_Э / G$, которая определяет эффективность протекания экзотермических реакций окисления ЭС.

В [5, рис. 56] показано, что зависимость $W_{II}(G)$, как и исследованная в данной работе зависимость $J(G)$, имеет максимум при $W_Э = \text{const}$. Полная энергия парогазовой полости W_{II} с увеличением массы экзотермической смеси G растет только до определенного значения, а потом начинается ее спад. Это обусловлено тем, что при значительном увеличении G спад удельной эффективности сгорания ЭС $\mu = \Delta W_X / G$, обусловленный уменьшением удельной энергии $w_Э = W_Э / G$, уже не компенсируется увеличением массы ЭС G и суммарно выделенное количество химической энергии $\Delta W_X = G \times \mu$ снижается.

Поскольку полученные в данном исследовании зависимости $J(G)$ при разных значениях $W_Э = \text{const}$ также имеют максимумы и коррелируют с энергетическими показателями $W_{II}(G)$, причем максимумы $J(G)$ при разных значениях $W_Э$ наблюдаются при одном и том же значении удельной энергии $w_Э = W_Э / G$ в заданном диапазоне изменения $W_Э$, то эта закономерность и экспериментально определенное значение $w_Э$, при котором наблюдается максимум J , могут быть использованы при распределении необходимой полной энергии W_{II} между составляющими $W_Э$ и ΔW_X , обеспечивая достижение максимального значения импульса давления J .

Однако $w_Э$ – не единственный параметр, который влияет на преобразования энергии. Показателем эффективности сгорания ЭС является удельная величина $\mu = \Delta W_X / G$. На значение μ существенно влияет напряженность электрического поля $E_0 = U_0 / l$, поскольку

именно она формирует условия пробоя ЭС. В работе [5] проведены экспериментальные исследования зависимости удельной эффективности сгорания ЭС μ от удельной электрической энергии $w_Э$ и напряженности электрического поля E_0 . Построены графики зависимости $\mu(E_0, w_Э)$. Удельная эффективность сгорания ЭС μ снижается почти до нуля при снижении напряженности электрического поля E_0 к минимальному значению пробивной напряженности использованного состава ЭС. Характер зависимости $\mu(E_0)$ существенно изменяется с увеличением $w_Э$. Зависимость $\mu(E_0, w_Э)$ [15, рис. 57] также может быть использована при распределении полной энергии W_{II} , требующейся для выполнения технологических задач, между составляющими $W_Э$ и ΔW_X для обеспечения максимальной эффективности преобразования химической энергии.

По результатам анализа проведенных исследований предлагается следующий алгоритм рационального распределения определенной на первом этапе синтеза энергоисточника полной энергии W_{II} , требующейся для выполнения необходимых технологических воздействий на объект обработки, между составляющими $W_Э$ и ΔW_X .

На первом этапе по результатам решения обратной задачи ВЭР методом подбора с использованием пакета прикладных программ Mathcad по заданному импульсу давления $P(t)$ определяются необходимые параметры ГИТ: U ; C ; L ; l . По ним рассчитывается полная энергия $W_{II} = CU^2/2$, необходимая для обеспечения силового влияния на объект обработки по требованиям технологического процесса, и напряженность электрического поля $E_0 = U_0 / l$, обеспечивающая условия пробоя ЭС.

Используя полученные вышеприведенные и проанализированные зависимости $J(G)$ и $\mu(E_0, w_Э)$ по определенным на первом этапе значениям полной энергии W_{II} и напряженности электрического поля E_0 через μ – удельную эффективность сгорания ЭС при ВЭХВ и $w_Э$ – удельную электрическую энергию, которая выделилась в единице массы ЭС, по нижеприведенным выражениям определяется G – необходимая масса ЭС:

$$W_{II} = W_Э + \Delta W_X = w_Э \times G + \mu \times G = G \times (w_Э + \mu);$$

$$W_{II} / G = w_Э + \mu; \quad G = W_{II} / (w_Э + \mu).$$

Значения $w_Э$ и μ определяем, используя экспериментально полученные зависимости: $J(G)$ – для определения $w_Э$ по максимуму функции $J(G)$, и $\mu(E_0, w_Э)$ – для определения μ по ранее определенным значениям E_0 , $w_Э$. Зная значения $w_Э$ и μ , определяем необходимую массу

ЭС $G = W_{\Pi}/(w_{\text{Э}} + \mu)$ и электрическую и химическую составляющие полной энергии, необходимой для реализации заданного силового влияния на объект обработки: $W_{\text{Э}} = w_{\text{Э}} \times G$; $\Delta W_{\text{Х}} = \mu \times G$.

Предложенный алгоритм позволяет распределить необходимую полную энергию между электрической и химической составляющими таким образом, чтобы обеспечить максимальную эффективность выделения химической энергии при сгорании ЭС и максимальный импульс давления.

В приведенном выше примере расчета на первом этапе получены такие значения параметров ГИТ: $U = 25 \times 10^3$ В; $C = 2 \times 10^{-6}$ Ф; $L = 3,5 \times 10^{-6}$ Гн; $l = 0,03$ м. При этом $W_{\Pi} = CU^2/2 = 625$ Дж, $E_0 = U_0/l = 8,33 \times 10^5$ В/м. По экспериментально полученной зависимости $J(G)$ значение $w_{\text{Э}}$, обеспечивающее максимальный импульс давления J , равняется $w_{\text{Э}} = 1,5 \times 10^6$ Дж/кг. Воспользовавшись зависимостью $\mu(E_0, w_{\text{Э}})$ [5, рис. 57], по известным E_0 и $w_{\text{Э}}$ определяем значение $\mu = 1,3 \times 10^6$ Дж/кг.

Зная значения $w_{\text{Э}}$ и μ , можем определить необходимое количество ЭС и величины электрической и химической составляющих полной энергии $W_{\Pi} = W_{\text{Э}} + \Delta W_{\text{Х}}$:

$$G = W_{\Pi}/(w_{\text{Э}} + \mu) = 625/(1,5 \times 10^6 + 1,3 \times 10^6) = 223,2 \times 10^{-6} \text{ кг} \approx 0,2 \text{ г};$$

$$W_{\text{Э}} = w_{\text{Э}} \times G = 1,5 \times 10^6 \times 223,2 \times 10^{-6} = 334,8 \text{ Дж};$$

$$\Delta W_{\text{Х}} = \mu \times G = 1,3 \times 10^6 \times 223,2 \times 10^{-6} = 290,2 \text{ Дж}.$$

Использование ВЭХВ в данном случае позволяет уменьшить часть электроэнергии в полном объеме энергии W_{Π} , необходимой для выполнения технологических операций, почти в два раза ($W_{\Pi}/W_{\text{Э}} = 625/334,8 = 1,87$). Определив количество электрической энергии $W_{\text{Э}}$, можно перейти к корректировке на первом этапе определенных параметров ГИТ. Изменять напряжение U нецелесообразно, поскольку оно определяет напряженность $E_0 = U_0/l$, необходимую для обеспечения условий пробоя разрядного промежутка, заполненного ЭС. Поэтому корректировка проводится за счет изменения емкости конденсаторной батареи ГИТ: $C = 2 W_{\text{Э}}/U^2$.

В приведенном примере емкость конденсаторной батареи после перерасчета параметров ГИТ для использования ВЭХВ равняется $C = 2 \times W_{\text{Э}}/U^2 = 2 \times 334,8/(25 \times 10^3)^2 = 1,07 \times 10^{-6}$ Ф. То есть изначально определенную величину емкости конденсаторной батареи $C = 2 \times 10^{-6}$ Ф для реализации энергоисточника на основе ВЭР можно уменьшить вдвое, до $C = 10^{-6}$ Ф, за счет использования энергоисточника на основе ВЭХВ.

Предложенный метод распределения величины энергии W_{Π} , необходимой для достижения заданного технологического результата, между электрической $W_{\text{Э}}$ и химической $\Delta W_{\text{Х}}$ составляющими позволяет, используя полученные по результатам экспериментальных исследований зависимости импульса давления от массы ЭС $J(G)$, а также зависимость удельной эффективности сгорания ЭС от удельной электрической энергии и напряженности электрического поля $\mu(E_0, w_{\text{Э}})$, определять необходимые параметры ГИТ и массу ЭС, обеспечивающие выполнение требуемых технологических задач при использовании комбинированного энергоисточника на основе ВЭХВ, при максимальной эффективности выделения химической энергии в процессе взрывного горения ЭС и достижении максимально возможного импульса давления.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований разработан поэтапный алгоритм синтеза комбинированных энергоисточников на основе ВЭХВ, обеспечивающих необходимое пространственно-временное силовое и энергетическое воздействие на объекты обработки, для выполнения заданных технологических операций.

На первом этапе выполняется синтез энергоисточника на основе высоковольтного электрического разряда в конденсированных средах путем решения обратной задачи синтеза для гидродинамической, электродинамической и электротехнической подсистем по заданным, исходя из технологических потребностей, функциям давления $P(t)$ в определенных точках волновой зоны технологического объема. В результате определяются параметры энергоисточника, в качестве которого используется генератор импульсных токов, и полная величина электроэнергии W_{Π} , которая обеспечивает необходимую функцию технологического воздействия на объект обработки.

На втором этапе осуществляется переход к энергоисточнику на основе ВЭХВ путем замещения части определенной полной электроэнергии W_{Π} , необходимой для обеспечения заданного технологического воздействия на объект обработки, химической энергией, выделяющейся при взрывном горении экзотермической смеси, помещенной в канал разряда. Распределение полной энергии между электрической и химической составляющими выполняется таким образом, чтобы обеспечить максимальную эффективность выделения химической энергии при сгорании ЭС и максимально возможный импульс давления.

С целью определения критериев оптимального распределения полной необходимой энергии между электрической и химической составляющими проведены экспериментальные исследования функций силового воздействия от энергетических характеристик ВЭХВ. Полученные зависимости импульса давления от массы экзотермической смеси $J(G)$ при различных значениях $W_3 = \text{const}$ имеют максимум при определенном значении удельной энергии $w_3 = W_3/G$, которое является критерием обеспечения максимального значения импульса давления. Критерием обеспечения максимальной эффективности выделения химической энергии при сгорании ЭС является $\mu = \Delta W_X/G$, которое определяется по зависимости $\mu(E_0, w_3)$. Использование установленных критериев позволяет осуществить оптимальное распределение полной энергии между электрической и химической составляющими $W_{\Pi} = W_3 + \Delta W_X$.

Приведен пример конкретного использования разработанного алгоритма синтеза комбинированного энергоисточника на основе ВЭХВ, подтверждающий возможность его использования для инженерных расчетов комбинированных энергоисточников, обеспечивающих заданное технологическими требованиями пространственно-временное силовое и энергетическое влияние на объекты обработки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый, Г.А., *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
2. Ризун, А.Р., Голень, Ю.В., Яцюк, С.А., Электро-разрядное разрушение донных грунтов, *ЭОМ*, 2006, т. 42, № 1, с. 70.
3. Рытов, С.А., Смирнов, П.В., Электро-разрядные технологические устройства буровых свай большого диаметра, *Информ. вестник*, 2006, т. 1, № 12, с. 10.
4. Ризун, А.Р., Голень, Ю.В., Денисюк, Т.Д., Муштатный, Г.П., Импульсные электро-разрядные технологии в строительстве, *Будівництво України*, 2008, № 10, с. 39.
5. Вовченко, А.И., Посохов, А.А., *Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах*. Киев: Наукова думка, 1992. 168 с.
6. Vovchenko, A., Demydenko, L. and Kozyrev, S., Control of high voltage discharge-pulse installation for implementation of technological modes of electrochemical explosion, *Eastern-Europ. J. Enterprise Technol.*, 2020, vol. 104, nos. 2–5, p. 29.
7. Вовченко, А.И., Демиденко, Л.Ю., Старков, И.Н., Алгоритм расчета параметров комбинированного электроразрядного источника энергии при высоковольтном электрохимическом взрыве в ограниченных объемах, *ЭОМ*, 2018, т. 54, № 3, с. 69.
8. Вовченко, А.И., Демиденко, Л.Ю., Параметры высоковольтного электрохимического взрыва в условиях управляемого ввода электрической энергии, *ЭОМ*, 2020, т. 56, № 2, с. 35.
9. Вовченко, А.И., Демиденко, Л.Ю., Козырев, С.С., Овчинникова, Л.Е., Высоковольтный электрохимический взрыв в разрядно-импульсных технологиях, *ЭОМ*, 2022, т. 58, № 1, с. 85.
10. Вовченко, А.И., Шомко, В.В., Шишов, А.М., Математическое моделирование и оптимизация электрогидроимпульсных технологических процессов, *Техническая электродинамика*, 2005, № 3, с. 68.
11. Романов, В.Г., *Обратные задачи математической физики*. М.: Наука, 1984. 264 с.
12. Тихонов, А.Н., Кальнер, В.Д., Гласко, В.Б., *Математическое моделирование технологических процессов и метод обратных задач в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1990. 270 с.
13. Гласко, В.Б., *Обратные задачи матфизики*. М.: МГУ, 1984. 112 с.
14. Барбашова, Г.А., О восстановлении характеристик канала подводного искрового разряда по временной зависимости давления в жидкости, *Прикладная гидромеханика*, 2007, т. 9, № 4, с. 69.
15. Кривицкий, Е.В., Шамко, В.В., *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
16. Барбашова, Г.А., Косенков, В.М., Цуркин, В.Н., О влиянии гидростатического давления на гидродинамические процессы при электрическом разряде, *Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий*, 2000, вып. 3, с. 36.
17. Хайрер, Э., Ваннер, Г., *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи*. М.: Мир, 1999. 685 с.
18. Вовченко, А.И., Богуславский, Л.З., Мирошниченко, Л.Н., Тенденции развития мощных высоковольтных генераторов импульсных токов в ИИПТ НАН Украины, *Техническая электродинамика*, 2010, № 5, с. 69.

Summary

An algorithm of the stage-by-stage synthesis of combined energy sources based on a high-voltage electrochemical explosion (HVECHE) was developed. The algorithm provides the necessary space-time force and energy impact on processing objects to perform specified technological operations. At the first stage, the synthesis of an energy source based on a high-voltage electric discharge in condensed media was done by means of solving inverse synthesis problems and, as a result,

determining the required total energy with its subsequent optimal separation into electrical and chemical components. Experimental studies of the dependence functions of the force impact on the processing object on the energy characteristics of the HVECHe were carried out. Based on those studies, the criteria for the optimal proportion between the electrical and chemical components of the required total energy were determined. An example of a specific use of the developed algorithm for the synthesis of a combined energy source based on the HVECHe was

given, which confirms the possibility to use this algorithm for engineering calculations.

Keywords: pulse-discharge technologies, high-voltage electrical discharge, high-voltage electrochemical explosion, exothermic composition, pulse current generator, synthesis algorithm for energy sources, pressure pulse, specific electrical energy, efficiency of energy conversion