

Н.Н. Григорьев, М.Ю. Кравецкий, Г.А. Пащенко, С.А. Сыпко, А.В. Фомин

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА БЕСКОНТАКТНОГО ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ПЛАСТИН

*Институт физики полупроводников НАН Украины,  
проспект Науки, 45, Киев-28, 03028, Украина*

**Введение.** В технологии производства полупроводниковых подложек на финишной и супер-финишной стадиях обработки широко применяется операция химико-механического полирования (ХМП) [1]. После указанных операций для получения поверхности без нарушенного слоя и с сохранением ее высокого качества используют различные методики химико-динамического полирования пластин или разновидность ХМП – бесконтактную безабразивную химико-механическую полировку (БХМП). Существует много литературных источников (например, [1 – 5]), посвященных в основном практическим поискам оптимальных режимов обработки и рецептурам полировальных смесей; значительно меньше работ по изучению механизмов и разработке моделей технологий полирования материалов [6 – 8] в связи со сложностью физических процессов и многообразием технологических приемов полирования.

Ранее [9] нами исследованы закономерности формообразования поверхности при бесконтактном химико-механическом полировании пластин. Настоящая работа продолжает рассмотрение особенностей процесса БХМП и посвящена модельному описанию и экспериментальным исследованиям кинетических особенностей операции.

В процессе операции БХМП на полировальнике находится химически активная жидкость, которая, взаимодействуя с веществом образца, растворяет его, а образующиеся продукты реакции удаляются из зоны обработки. Поскольку полирование осуществляется без контакта между образцом и полировальником, и абразивные частицы в зазор не подаются, нарушенный слой на поверхности образца не образуется.

Обрабатываемая пластина помещается в специальную кассету [10], которая обеспечивает возможность ее свободного движения в вертикальном направлении и ограничивает доступ травящей жидкости к боковой грани образца. Кассета устанавливается на химически инертный плоский полировальник на расстоянии от центра его вращения, намного превышающем линейные размеры образца. На поверхность полировальника непрерывно равномерным слоем подается травильный раствор, уровень которого в процессе обработки поддерживается постоянным.

Отсутствие контакта между материалом и инструментом, сохранение постоянной ширины жидкостного промежутка, заполненного травящей жидкостью, обеспечивается флотационной силой [11], возникающей во время движения инструмента. Ширина зазора, который образуется при операциях БХМП, согласно [9] зависит от скорости взаимного перемещения образца и инструмента, вязкости травильного раствора и при обычно применяемых режимах полирования находится в пределах 3 – 15 мкм.

**Модель.** Для модельного описания процессов, происходящих при заданных условиях химического формоизменения образцов, жесткий полировальник представим в виде бесконечной плоскости, которая движется поступательно с постоянной скоростью под поверхностью образца конечной длины. На полировальник равномерным слоем налита травильная жидкость с растворенной в

ней активной компонентой. Жидкость вносится полировальником под поверхность образца, и в результате промежутки разделяющий образец и полировальник, целиком заполнен травителем. Вещество полировальника инертно относительно избранного травителя, а растворение образца осуществляется благодаря взаимодействию между активной компонентой травителя и веществом образца.

Процесс бесконтактного химико-механического полирования протекает в узком (порядка нескольких микрометров) промежутке образец – инструмент в условиях прямолинейного движения жидкости и малых числах Рейнольдса ( $Re \ll 1$ ). Эти особенности течения позволяют условно разделить поток жидкости на два неподвижных слоя: один прилипает к полировальнику и движется с ним, другой – к поверхности покоящегося образца. Предполагается, что оба слоя на общей границе скользят один относительно другого без трения и не перемешиваются. Слой травителя, который движется вместе с полировальником, будем называть конвективным (КС), а неподвижный, – прилипший к образцу, – диффузионным слоем (ДС). Ширина промежутка в конечной точке (на выходе) образца поддерживается постоянной и не изменяется в процессе полирования, что является важной особенностью формообразования в нашем эксперименте.

Активная компонента травильной жидкости, находящаяся в конвективном слое, диффундирует в поперечном направлении к диффузионному слою жидкости, затем происходит диффузия реагента через неподвижный слой к поверхности образца и химическое взаимодействие с материалом образца. В результате химической реакции форма поверхности образца изменяется.

*Достижение стационарной стадии.* Пусть в начальный момент обработки расстояние между полировальником и поверхностью образца одинаково по всей длине образца, то есть поверхности полировальника и образца в исходном состоянии параллельны. Активная компонента раствора расходуется на травление поверхности образца, что приводит к тому, что ее концентрация вдоль образца уменьшается. В результате начальные участки образца травятся быстрее, и расстояние между плоскостью полировальника и образцом начинает изменяться вдоль образца. Жидкостной промежуток в начале образца становится большим, чем в конце, где это расстояние, как отмечено ранее, сохраняется постоянным.

Предполагается, что толщина прилипшего к полировальнику слоя постоянна по всей длине образца. Поэтому более быстрое травление в начале образца приводит к увеличению на входном участке образца толщины диффузионного слоя. Это затрудняет доставку активной компоненты травителя к поверхности образца, что приводит к уменьшению скорости травления в начале образца. В результате в сравнении с предшествующим моментом времени концентрация активной компоненты увеличивается на всех участках жидкостного промежутка. Поскольку величина промежутка в конечной точке образца фиксированная, это приводит к увеличению скорости травления по длине образца. Уменьшение последней в начальных участках образца и ее увеличение вдоль образца будут продолжаться до тех пор, пока скорости не станут одинаковыми. Начиная от этого момента процесс полирования становится стационарным и устанавливается конкретный профиль поверхности. В таком стабильном состоянии любое увеличение расстояния точек профиля от плоскости инструмента (конечная точка фиксирована), например, начальной, приводит в этом месте к уменьшению скорости растворения, и другие точки поверхности растравливаются быстрее. Тем самым восстанавливается постоянная скорость травления по всей поверхности образца.

На рис. 1 приведена схема процесса полирования в стационарных условиях. Полировальник представлен в виде бесконечной плоскости, которая движется с постоянной линейной скоростью  $U$  под поверхностью образца бесконечной ширины длиной  $l$ . Ось  $Y$  направлена перпендикулярно плоскости полировальника и проходит в начале образца вдоль его боковой стенки, ось  $X$  расположена в плоскости полировальника и направлена вдоль длинной стороны образца. Точка  $x = 0$  находится в начале образца и здесь пересекается с осью  $Y$ ; в точке  $x = l$ , между концом образца и полировальником сохраняется постоянный промежуток величиной  $2\delta$ . Предполагается, что в этой точке ширина диффузионного слоя минимальна и равняется ширине конвективного слоя, то есть диффузионный слой заполняет промежуток наполовину. В модели принимается, что боковая поверхность в начале образца закрыта инертной перегородкой, непроницаемой для травителя; подошва перегородки параллельна плоскости полировальника и постоянно находится на расстоянии  $2\delta$  от него.

Положим концентрацию активной компоненты раствора на входе в промежуток везде равной  $c_0$ . Вдоль всего образца диффузионный перенос активной компоненты осуществляется только в вертикальном направлении, причем настолько интенсивно, что концентрация реагента в слое, который прилегает к полировальнику (КС), в каждом сечении  $x = x_s$  постоянна и изменяется только в горизонтальном направлении. В диффузионном слое, прилегающем к образцу, концентрация в вертикальном

направлении линейно убывает от максимального значения на границе двух слоев к величине  $c_s$  на поверхности образца. В нашем случае стационарного полирования скорость растворения образца устанавливается одинаковой вдоль всей его длины, то есть концентрация активной компоненты на поверхности образца везде постоянная:  $c_s = \text{const}$ .

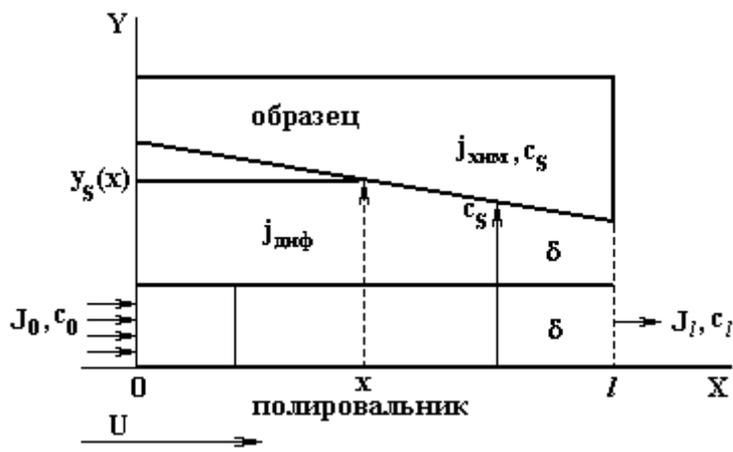


Рис. 1. Схема процесса бесконтактного безабразивного химико-механического полирования

Назовем потоком  $j$  активной компоненты раствора массу вещества компоненты, которая проходит через поперечное сечение промежутка в единицу времени. Тогда поток реагента  $j_0$ , вносимого в промежуток между образцом и плоскостью полировальника:

$$j_0 = U\delta \cdot c_0 . \quad (1)$$

При движении вдоль промежутка, который заполнен травителем, реагент расходуется на травление образца, поэтому концентрация его постепенно уменьшается, и на выходе из промежутка она станет равной  $c_l$ , а поток реагента, который выносится из промежутка, уменьшится:

$$j_l = U\delta \cdot c_l . \quad (2)$$

В каждой точке  $x$  на границе конвективного и диффузионного слоев концентрация травящей компоненты будет изменяться вдоль направления потока жидкости – оси  $X$ , то есть зависеть от координаты:  $c = c(x)$ . В прилегающем к образцу слое концентрация в вертикальном направлении убывает от значения на границе двух слоев  $c(x)$  до величины  $c_s$  на поверхности образца. Поэтому диффузионный поток реагента к поверхности образца будет равным:

$$j_D = D \frac{c(x) - c_s}{y_s(x) - \delta} , \quad (3)$$

где  $y_s(x)$  – расстояние от плоскости полировальника до поверхности образца в точке  $x$ .

Активная компонента расходуется на поддержку химической реакции между веществом образца и травящей компонентой. Если предположить константу химической реакции равной  $k$ , то тогда поток реагента в точке  $j_{хим}$  (химический поток), который расходуется на травление образца

$$j_{хим} = kc_s^n . \quad (4)$$

В общем случае  $n$  может быть любым, но в нашей модели будем рассматривать случай реакции первого порядка, то есть показатель степени  $n = 1$ .

Плотность потока  $j_{ст}$ , который расходуется на полирование, определим из следующих соображений. На границе конвективного и диффузионного слоев активная компонента травящей жидкости переходит из конвективного слоя в диффузионный, диффундирует к образцу и, достигая его

поверхности, расходуется при создании новой поверхности. В стационарных условиях убыль реагента вдоль оси  $X$  равняется диффузионному потоку  $j_D$  реагента к поверхности образца в точке  $x$ :

$$-U\delta \frac{dc(x)}{dx} = j_D = D \frac{c(x) - c_s}{y_s(x) - \delta}. \quad (5)$$

С другой стороны

$$j_{хим} = kc_s = D \frac{c(x) - c_s}{y_s(x) - \delta}, \quad (6)$$

поэтому

$$y_s(x) = \delta + \frac{D[c(x) - c_s]}{kc_s}. \quad (7)$$

Поскольку в стационарных условиях

$$-U\delta \frac{dc(x)}{dx} = j_{хим} = kc_s, \quad (8)$$

найдем  $c(x)$ , интегрируя последнее уравнение

$$c(x) = c_0 - \frac{kc_s}{U\delta} x. \quad (9)$$

Величину потока  $j_{cm} = j_{хим} = j_D = k \cdot c_s$  находим, интегрируя уравнение (6). Тогда для диффузионного потока в любой точке образца:

$$j_D = \frac{U\delta}{x} \cdot [c_0 - c(x)]. \quad (10)$$

В стационарных условиях в любой точке образца поток одинаковый, поэтому в конце образца, где  $x = l$ :

$$j_l = j_{cm} = j_D = \frac{U\delta}{l} \cdot (c_0 - c_l). \quad (11)$$

С другой стороны

$$j_D = \frac{D}{\delta} \cdot (c_l - c_s),$$

откуда

$$c_l = c_s + \frac{j_D \delta}{D}.$$

Подставляя выражение для химического потока:  $j_{хим} = j_D = k \cdot c_s$ , исключаем из этого выражения  $c_s$

$$c_l = \frac{j_{cm}}{k} + \frac{j_{cm} \delta}{D}$$

и

$$j_{cm} = \frac{U\delta}{l} \cdot (c_0 - \frac{j_{cm}}{k} - \frac{j_{cm} \delta}{D})$$

Поток реагента, который расходуется на полирование:

$$j_{cm} = \frac{U\delta}{l} c_0 / (\frac{1}{k} + \frac{\delta}{D}),$$

или, в обратных величинах:

$$\frac{1}{j_{cm}} = \frac{1}{c_0} (\frac{l}{U\delta} + \frac{1}{k} + \frac{\delta}{D}). \quad (12)$$

*Скорость процесса бесконтактного химико-механического полирования.* Скорость полирования  $V$  определяется как изменение толщины  $h$  удаленного при полировании поверхностного слоя образца за время полирования  $t$ :

$$V = \frac{dh}{dt}.$$

Установим вид зависимости скорости полирования от плотности потока  $j_{cm}$ . Плотность потока  $j_{cm} = j_{хим} = j_D$ , это масса вещества активной компоненты травителя в объеме всего травителя, проходящая через единичную площадку, которая полностью расходуется на травление образца. Полный диффузионный поток  $J$  молекул реагента, которые расходуются на полирование всей поверхности обрабатываемого материала, равен

$$J = j_{cm} \cdot l \cdot d,$$

где  $l$ ,  $d$  – соответственно длина и ширина образца. Положим, что в травителе, содержащем единицу массы реагента, можно максимально растворить  $\beta$  единиц массы вещества обрабатываемого образца. Тогда объем  $W$  вещества образца, переходящего в раствор в единицу времени, можно записать в виде

$$\frac{dW}{dt} = J \cdot \frac{\beta}{\rho},$$

где  $\rho$  – плотность растворяемого вещества. С другой стороны,

$$\frac{dW}{dt} = l \cdot d \cdot \frac{dh}{dt} = l \cdot d \cdot V,$$

приравнявая выражения

$$l \cdot d \cdot V = J \frac{\beta}{\rho} = j_{cm} \cdot l \cdot d \frac{\beta}{\rho},$$

получаем

$$V = j_{cm} \cdot \frac{\beta}{\rho}. \quad (13)$$

Подставляя полученное выражение для потока (13) в (6), для обратной скорости полирования получим

$$\frac{1}{V} = \frac{\rho l}{U \delta \beta c_0} + \frac{\rho}{k \beta c_0} + \frac{\rho \delta}{D \beta c_0}. \quad (14)$$

Из формулы (14) видно, что зависимость  $\frac{1}{V}$  от длины образца  $l$  при фиксированных остальных параметрах  $\delta_0$ ,  $U_0$ ,  $c_0$ ,  $\beta_0$  имеет вид прямой линии:

$$\frac{1}{V_{U,\beta C}} = \frac{\rho}{U_0 \delta_0 \beta_0 c_0} \times l + \rho \left( \frac{1}{k \beta_0 c_0} + \frac{\delta_0}{D \beta_0 c_0} \right) = A_1 \times l + B_1. \quad (15)$$

Аналогичный вид имеют зависимости  $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{U}\right)$  (фиксированные значения  $\delta_0, l_0, c_0, \beta_0$ ) и  $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{\beta \times C}\right)$  (фиксированные значения  $\delta_0, U_0, l_0$ ):

$$\frac{1}{V_{l,\beta C}} = \frac{\rho l_0}{\delta_0 \beta_0 c_0} \times \frac{1}{U} + \rho \left( \frac{1}{k \beta_0 c_0} + \frac{\delta_0}{D \beta_0 c_0} \right) = A_2 \times \frac{1}{U} + B_1, \quad (16)$$

$$\frac{1}{V_{l,U}} = \rho \left( \frac{l_0}{U_0 \delta_0} + \frac{1}{k} + \frac{\delta_0}{D} \right) \times \frac{1}{\beta C} = A_3 \times \frac{1}{\beta C}, \quad (17)$$

параметры которых  $A_1, A_2, A_3, B_1$  могут быть найдены путем сопоставления выражений (15) – (17) с экспериментальными данными.

**Методика и результаты эксперимента.** Для проверки адекватности модели нами проведены исследования зависимости скорости БХМП подложек InSb и NaCl от длины кристалла  $l$ , концентрации активной компоненты травящей жидкости  $C$  и скорости вращения полировальника  $U$ . Обрабатываемые пластины прямоугольного сечения  $2,0 \times 2,0$  см<sup>2</sup> монтировались по центру цилиндрической кассеты без зазора по краям, [9]. Кассета располагалась на полировальнике таким образом, что передняя грань образца всегда была перпендикулярна направлению движения полировальника. Во время эксперимента на полировальник непрерывно подавалась травильная жидкость, покрывающая его поверхность сплошным слоем. Диаметр плоской подошвы кассеты значительно превышал размер образца. Течение жидкости в зазоре при используемых скоростях вращения полировальника являлось ламинарным. Кассета устанавливалась на расстоянии 30 см от центра вращения полировальника, поэтому движение жидкости в месте расположения образца можно считать прямолинейным. Для полирования подложек NaCl применяли раствор воды в этаноле; величину съема за единицу времени определяли после каждой операции полирования по профилограммам (профилограф–профилометр мод. 252), и с помощью часового индикатора с точностью до 1 мкм. Измерения проводились в пяти фиксированных точках образца (по две боковые точки на входе и выходе и центральная точка) в условиях, когда процесс полирования достигал стационарной стадии [9]. Полученные значения величины съема для каждой операции усреднялись.

Величины коэффициентов  $\beta$  найдены экспериментально для каждой исследуемой концентрации активной компоненты травителя. В исследуемой области в зависимости от концентрации активной компоненты, значения  $\beta$  изменялись по линейному закону (рис. 2). Плотность  $\rho$  для NaCl и коэффициент диффузии  $D$  воды в этаноле принимали  $\rho = 2,161$  г/см<sup>3</sup>,  $D = 1,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [12].

Экспериментальные зависимости  $1/V_{U,\beta C}^* = f(l)$  (здесь  $U_0 = 10$  см/с,  $C_0 = 0,2$  г/см<sup>3</sup>,  $\beta_0 = 0,029$ ) и  $1/V_{U,\beta C}^* = f(l) \times 10^4$ , ( $l_0 = 2$  см и те же значения  $C_0$  и  $\beta_0$ ), приведены соответственно на рис. 3 и 4. В обоих случаях экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии (пунктир (рис. 2)), в соответствии с полученными теоретическими выражениями (15), (16). Экспериментальная зависимость  $\frac{1}{V_{U,\beta C}^*} = A_1 \times l \times B_1$  (рис. 3) имеет наклон  $A_1 = 3,44 \cdot 10^4$  с/см<sup>2</sup>. Наклон прямой на

рис. 4  $\frac{1}{V_{U,\beta C}^*} = A_2 \times \frac{1}{U} \times B_1$ ,  $A_2 = 1,01 \cdot 10^6$ .

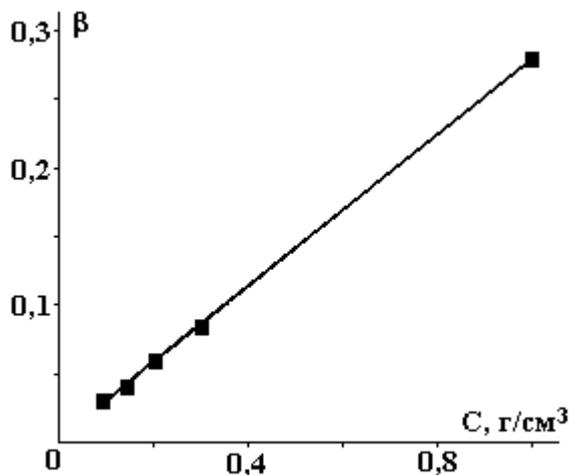


Рис. 2. Зависимость параметра  $\beta$  от концентрации воды в этаноле

На рис. 5 приведена экспериментальная зависимость скорости полирования от концентрации воды в этаноле:  $\frac{1}{V_{l,U}^*} = f\left(\frac{1}{\beta \times C}\right)$  (здесь  $U_0 = 10$  см/с, длина образца  $l_0 = 2,0$  см; интервал изменения массовой концентрации  $C$  воды в спирте составлял  $0,1 - 1,0$  г/см<sup>3</sup>). Как видно из рис. 5, указанную зависимость можно, в пределах ошибки эксперимента, представить в виде прямой  $\frac{1}{V_{l,U}^*} = A_3 \times \frac{1}{\beta \times C}$  с наклоном  $A_3 \approx 630$  с·г/см<sup>4</sup>.

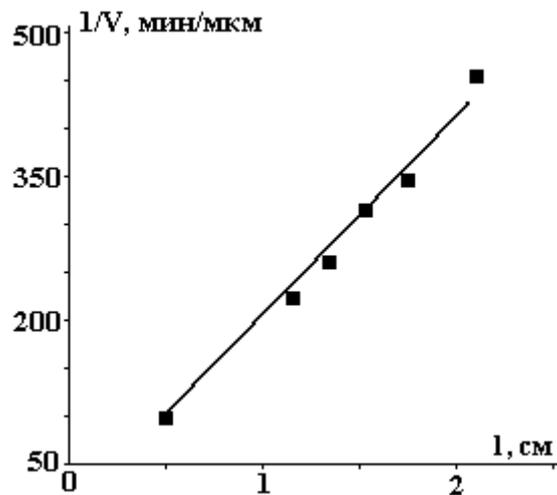


Рис. 3. Зависимость обратной скорости полирования образцов NaCl от длины образца. Скорость движения полировальника,  $U = 10$  см/с; концентрация воды в эталоне  $C = 0,2$  г/см<sup>3</sup>

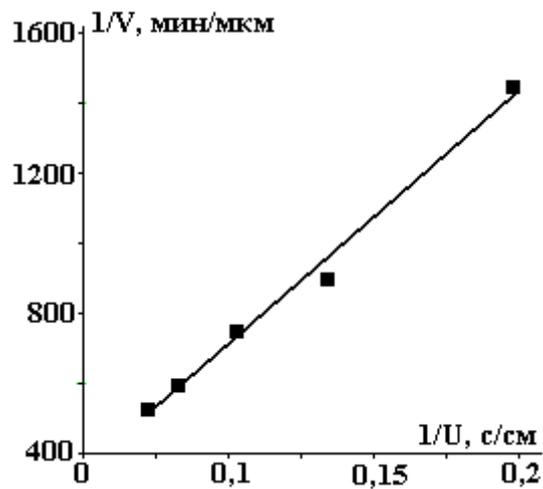


Рис. 4. Зависимость обратной скорости полирования пластин NaCl от скорости движения полировальника ( $C = 0,2$  г/см<sup>3</sup>)

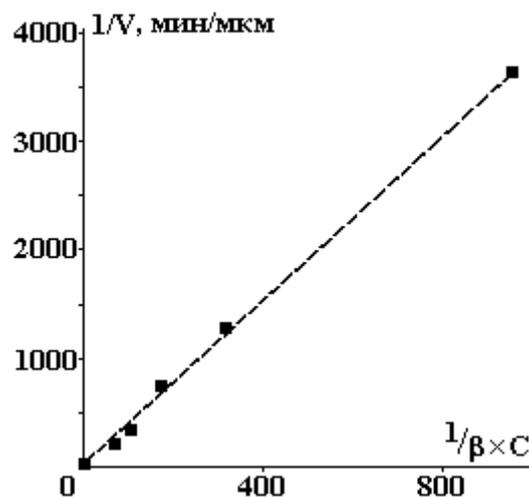


Рис. 5. Зависимость обратной скорости полирования пластин NaCl  $1/V$  от  $1/(\beta \times C)$ . Скорость вращения полировальника  $U = 10$  см/с,  $l = 2$  см

Полученные экспериментальные зависимости совпадают с теоретическими (15), (16), (17) если положить

$$A_1 = \frac{\rho}{U_0 \delta_0 \beta_0 c_0}; \quad (18)$$

$$A_2 = \frac{\rho l_0}{\delta_0 \beta_0 c_0}; \quad (19)$$

$$B_1 = \rho \left( \frac{1}{k \beta_0 c_0} + \frac{\delta_0}{D \beta_0 c_0} \right). \quad (20)$$

$$A_3 = \rho \left( \frac{l_0}{U_0 \delta_0} + \frac{1}{k} + \frac{\delta_0}{D} \right). \quad (21)$$

Используя (18), (19), можно определить толщину слоев травящей жидкости  $\delta_0$  которые прилегают к полировальнику и образцу. В таблице приведены значения промежутка  $\delta_0$  между обрабатываемой пластиной и полировальником, полученные по наклону экспериментальных зависимостей (рис. 3 – 5) –  $\delta_{l_{\text{экс}}}$ ,  $\delta_{U_{\text{экс}}}$ ,  $\delta_{c \times \beta_{\text{экс}}}$  соответственно и теоретические –  $\delta_{l_{\text{теор}}}$ ,  $\delta_{U_{\text{теор}}}$ ,  $\delta_{c \times \beta_{\text{теор}}}$ , рассчитанные из (14) по пяти экспериментальным точкам. (Оценки показывают, что в наших экспериментальных условиях химический член значительно меньше конвективного и диффузионного, то есть:  $\frac{1}{k} \ll \frac{l_0}{U_0 \delta_0}$  и  $\frac{\delta_0}{D}$ ; поэтому в расчетах им можно пренебречь). Из таблицы видно, что значения  $\delta_{\text{экс}}$  и

$\delta_{\text{теор}}$  в разных экспериментах достаточно хорошо согласуются друг с другом; величины конвективного и диффузионного слоев составляют 7 – 9 мкм. Теоретическая зависимость (14) и экспериментальные данные по концентрационной зависимости  $\frac{1}{V_{l,u}^*} = f\left(\frac{1}{\beta \times C}\right)$  (рис. 5) дают два значения  $\delta$ ; меньшее из которых приведено в таблице. Обсуждение физического смысла указанной двужначности, будет предметом последующих работ.

*Величины промежутка  $\delta_0$ , мкм, между обрабатываемой пластиной и полировальником, вычисленные по наклону ( $\delta_{\text{экс}}$ ) экспериментальных зависимостей (рис. 3 – 5), и вычисленные ( $\delta_{\text{теор}}$ ) по формуле (14)*

$\delta_{l_{\text{экс}}}$ , (рис. 3)	$\delta_{l_{\text{теор}}}$	$\delta_{U_{\text{экс}}}$ , (рис. 4)	$\delta_{U_{\text{теор}}}$	$\delta_{\frac{1}{c \times \beta_{\text{экс}}}}$ (рис. 5)	$\delta_{\frac{1}{c \times \beta_{\text{теор}}}}$
6,5	5,8	8,5	6,5	8,6	8,2
	6,8		7,6		7,3
	6,6		7,1		9,7
	7,6		7,5		8,6
	7,9		7,6		8,1
	среднее – 6,9		среднее – 7,2		среднее – 8,3

Прямое определение величины жидкостного промежутка, проведенное в подобных экспериментальных условиях [9], дает величину  $\delta_{\text{экс}} \sim 6$  мкм.

**Выводы.** Предложена физическая модель, которая описывает процессы, происходящие при бесконтактном безабразивном химико-механическом полировании; на ее основе получено аналитическое выражение зависимости скорости полирования пластин от основных параметров процесса.

Скорость обработки зависит как от свойств полировальной жидкости – концентрации активного компонента  $c$ , его коэффициента диффузии  $D$ ; характеристик химической реакции – константы химической реакции  $k$ , способности к химическому взаимодействию  $\beta$  веществ образца и раствора;

свойств образца – плотности обрабатываемого вещества  $\rho$ , так и от условий обработки – скорости движения полировальника, длины образца, величины жидкостного промежутка.

Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей на примере полирования монокристаллических пластин NaCl показало, что они хорошо согласуются. Их количественное совпадение имеет место при реальных значениях коэффициента диффузии  $D$  и величины промежутка  $\delta$  без использования подгоночных параметров. Это свидетельствует о правильности модели и позволяет прогнозировать величину скорости полирования обрабатываемого образца подбором скорости вращения полировальника, вязкости растворителя, концентрации активной компоненты, вида химической реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Перевоицков В. А., Скупов В. Д.* Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников. Нижний Новгород, 1992.
2. *Карбань В. И., Рогов В. В., Хофман Х. и др.* Обработка полупроводниковых материалов. Киев, 1982.
3. *Луфт Б. Д., Перевоицков В. А., Возмилова Л. Н. и др.* Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М., 1982.
4. *Карбань В. И., Борзаков Ю. И.* Обработка монокристаллов в микроэлектронике. М., 1988.
5. *Панина М. А., Назарова Л. Б., Мелев В. П.* Влияние механической обработки на дефектность арсенида галлия // *Поверхность. Физика. Химия. Механика.* 1988. № 8. С. 142–144.
6. *Roger C., Raer L., Filipossian A.* Analysis of Flow between a water and pedduring CMP processes // *J. of Electronic Materials.* 1998. V. 27. № 10. P. 1082 –1087.
7. *Zabasajia I., Merchant T., Belinda N., Green D.* Modeling and characterization of Tungsten chemical and mechanical polishing processes // *J. of Electrochem.Soc.* 2001. V. 148. № 2. P. 673 – 677.
8. *Steigerward I. M., Murarka S. P., Gutwan R. I.* Chemical mechanical planarization of microelectron materials. Part I. New York: Wiley and Sons., 1997. 276 p.
9. *Григорьев Н. Н., Кравецкий М. Ю., Пащенко Г. А., Сыпко С. А.* Закономерности формообразования поверхности при бесконтактном химико-механическом полировании пластин // *Электронная обработка материалов.* 2002. № 6. С. 12 – 17.
10. *Венгель П. Ф., Панчук О. О., Фомин А. В.* Кассета для обработки плоских поверхностей деталей // *А. с. СССР № 1792060.*
11. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М., 1974.
12. *Краткий справочник физико-химических величин.* Под ред. А. А. Равделя, М., 1983.

*Поступила 25.07.03*

## Summary

The physical model for the non-contact chemo-mechanical polishing operations which are used in a process of manufacture of substructures was developed. The analytical expressions which are connecting geometry and a velocity of treatment of a formed surface to physical parameters of flowing past processes were obtained. The velocity of treatment essentially depends on concentration of an active component of etchant, type of chemical reaction, physical properties of the sample and etchant. The comparison of experimental relationships of treated NaCl samples with theoretical expressions has shown their qualitative and good quantitative co-ordination. It allows to use conclusions of work for development an etchant and choice of optimum technological conditions for the operations of non-contact treatment of samples during manufacturing of substructures from semiconducting and ionic materials.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ЛОКАЛЬНОГО УЧАСТКА ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОМ ВЫРЕЗАНИИ

*Черкасский государственный технологический университет,  
бульв. Шевченко, 460, г. Черкассы, 18005, Украина*

### **Введение**

Широкое использование в экономических условиях стран СНГ сравнительно дешевых электроэрозионных вырезных проволочных станков, не комплектуемых системами автоматической заправки проволоки и адаптивного управления параметрами энерговыделения, делает весьма актуальным решение задачи безобрывной обработки. Ручная заправка проволоки после обрыва на 20 – 80% увеличивает время обработки, снижает точность и качество обработанных поверхностей. Простое уменьшение энергии, подаваемой в межэлектродный промежуток (МЭП), до уровня, обеспечивающего отсутствие обрывов, значительно снижает производительность резания. Рассмотрим вопрос подробнее.

В процессе электроэрозионного вырезания проволочный электрод–инструмент (ПЭИ) нагружен термически и механически. Известно [1], что температурное поле ПЭИ имеет две составляющие: постоянную, неподвижную, связанную с прохождением тока по электроду и интегральным действием разрядов ( $T_n$ ), и переменную, подвижную, связанную с локальным действием разрядов и количеством разрядов в гнезде (гнездо – определенное количество последовательных пространственно локализованных разрядов).

В работах [2, 3] показано, что основной причиной обрыва ПЭИ является локальное тепловое действие гнезда разрядов, приводящее к нагреванию участка проволочного электрода и температуре, при которой усилие натяжения создает в проволоке напряжения, превышающие предел прочности материала ПЭИ. В режиме реального времени измерять распределение температуры в произвольном сечении ПЭИ практически невозможно. Это обусловлено как геометрическими размерами проволоки и МЭП, так и кратковременным воздействием теплового потока локально ограниченного гнезда разрядов. Одним из решений, позволяющих повысить производительность безобрывной обработки, является согласование локальной тепловой нагрузки, которая подается на ПЭИ, с возможностью среды удалить теплоту из промежутка. Решение данной задачи требует адекватного математического описания теплового состояния локального участка проволочного электрода, с помощью которого можно определить оптимальный с точки зрения максимальной производительности при безобрывной обработке электрический режим и постоянные времени работы генератора. С целью поиска условий, обеспечивающих повышение производительности и стабильности электроэрозионного вырезания, проведены теоретические исследования температурного режима локального участка проволоки.

### **Теоретический анализ**

В общем случае баланс энергии единичного искрового разряда в МЭП можно представить в виде

$$E_{и} = E_{с} + E_{ар} + E_{ат} + E_{кр} + E_{кт} \quad (1)$$

где  $E_{и}$  – полная энергия импульса;  $E_{с}$  – энергия, которая выделилась в столбе разряда;  $E_{ар}$ ,  $E_{кр}$  – энергия, израсходованная на эрозионное разрушение материалов анода и катода;  $E_{ат}$ ,  $E_{кт}$  – энергия, отведенная в тело электродов за счет механизма теплопроводности.

Для оценки тепловой нагрузки на ПЭИ достаточно определить величину одной составляющей –  $E_{кт}$ . Действительно, из-за отсутствия контакта между деталью и ПЭИ  $E_{ат}$  не будет влиять на тепловое состояние проволоки, струи пара удаленного материала электродов (факелы) отдают свою

энергию в основном рабочей жидкости, то есть для условий электроэрозионной проволочной резки факельным механизмом передачи энергии электродам можно пренебречь [4]. Нагревание рабочей жидкости учитывается коэффициентом теплоотдачи.

В зависимости от условий обработки (длительности импульса, амплитуды рабочего тока, материалов ПЭИ и детали, гидродинамических условий в локальной зоне МЭП) распределение энергии между составляющими уравнения (1) может существенно различаться. Так, при  $E_{и} = 1 - 10$  мДж и продолжительности импульса  $t_{и} = 1 - 5$  мкс  $E_{кт}$  изменяется в диапазоне  $\approx 0,08 - 0,35 E_{и}$  [4]. В дальнейшем при проведении расчетов будем пользоваться экспериментальными данными о значениях  $E_{кт}$  [3].

Общий вид уравнения теплопроводности без учета подвижного источника энергии [5]

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(c\rho T) = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad}T), \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность материала проволоки;  $c$  – теплоемкость;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

Рассмотрим процесс как задачу о нагревании бесконечного цилиндра аperiodическим источником энергии в произвольной точке участка, выделенного на поверхности проволоки и охлаждении путем теплопроводности вглубь материала электрода и теплообмена с рабочей жидкостью (рис. 1). Поэтому вполне логично рассматривать тепловое поле в ПЭИ в цилиндрической системе координат:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (3)$$

Начальные условия состоят в том, что в момент времени  $\tau = 0$  известна функция  $T(r, \theta, z, 0)$ . Для рассматриваемой системы начальная температура ПЭИ равна  $T_{п}$ , следовательно,  $T(r, \theta, z, 0) = T_{п} = \text{const}$  (при выполнении расчетов принимаем  $T_{п} = 80^\circ\text{C}$  [2]).

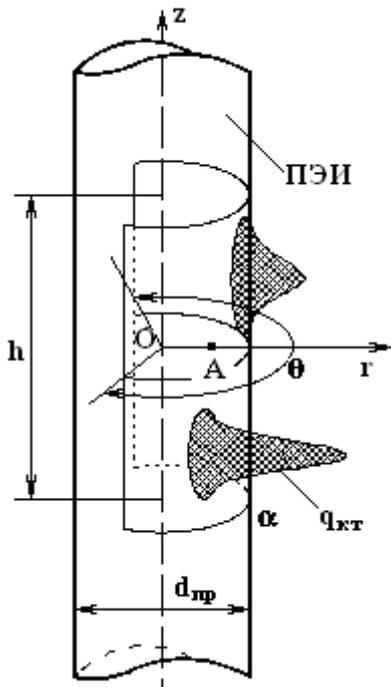


Рис. 1. Схема нагрева локального участка ПЭИ последовательной серией импульсов:  $h=0,5$  мм – длина выбранного локального участка (длина зоны пластической деформации проволоки при обрыве);  $\theta=240^\circ$  – угол, в пределах которого возможно возникновение разрядов на поверхности ПЭИ

Граничные условия – это те, которые определяют характер взаимодействия рассматриваемого объекта с окружающей средой. Для электроэрозионной вырезной обработки характерна форма лунки, близкая к кругу диаметром 50 – 100 мкм в зависимости от параметров рабочей жидкости, величины МЭП и энергетических показателей режима обработки.

Возьмем наиболее достоверную и принятую большинством исследователей процессов электроэрозионного разрушения материалов гипотезу о том, что тепловой поток вводится в тело электрода через поверхность, ограниченную площадью эрозионной лунки. Поступление энергии в ПЭИ происходит в момент прохождения разряда. В месте контакта плазмы с электродом на последний действует плоский источник энергии с распределением Гауссова типа и удельным тепловым потоком нагрева электрода, который представлен зависимостью

$$q_{кт} = \frac{E_{кт}}{\tau} \frac{1}{\sigma^2 \cdot 2 \cdot \pi} \exp \left( - \frac{(z - z_0)^2 + (\theta - \theta_0)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right) \quad (4)$$

где  $\tau$  – продолжительность импульса;  $\sigma$  – коэффициент кривой Гаусса, (99,7% площади кривой находится в границах  $[-3\sigma; +3\sigma]$ ,  $6\sigma = d_{пр}$ );  $z_0, \theta_0$  – координаты центра катодного пятна на поверхности ПЭИ;  $d_{пр}$  – диаметр ПЭИ.

Между поверхностью ПЭИ, которая не контактирует с плазмой канала разряда, и рабочей жидкостью происходит процесс теплоотдачи

$$q_{то} = \pm \alpha(T_s) \cdot (T_s - T_{cp}), \quad (5)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К) (коэффициент теплоотдачи существенно зависит от гидродинамических условий в МЭП и температуры среды и поэтому рассчитывается в любой момент времени для каждой точки на поверхности проволоки [2]);  $T_s$  – температура поверхности ПЭИ в рассматриваемой точке;  $T_{cp}$  – температура среды.

Вне зоны локализации разрядов температура ПЭИ приближается к  $T_{II}$ , то есть

$$T|_{z \rightarrow \pm\infty} = T_{II}. \quad (6)$$

Исходя из этого, сформирована система дифференциальных уравнений в цилиндрической системе координат с начальными и граничными условиями, которая описывает распространение тепла в локальном участке ПЭИ:

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\lambda(T)}{c(T) \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\lambda(T)}{c(T) \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\lambda(T)}{c(T) \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\lambda(T)}{c(T) \cdot \rho} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ T(r, \theta, z, 0) = T_{II}; \\ q_{то} |_{s} = \pm \alpha(T_s) \cdot (T_s - T_{cp}); \\ q_{кт} |_{s} = \begin{cases} \frac{E_{кт}}{\tau} \frac{1}{\sigma^2 \cdot 2 \cdot \pi} e^{-\frac{(z-z_0)^2 + (\theta-\theta_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}}; & i \cdot T_{пер} \leq T \leq \tau + i \cdot T_{пер}; \\ 0; & \tau + i \cdot T_{пер} < T < (i+1) \cdot T_{пер}; \end{cases} \\ T|_{z \rightarrow \pm\infty} = T_{II}. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь не учитывается скорость перемотки проволоки, что вполне допустимо для интервала времени  $\tau = 0,5$  мс (скорость перемотки проволоки 15 – 30 мм/с).

Поставленная задача нелинейная. Точное решение данной системы целесообразнее получить методом конечных разностей при реализации конечно-разностной схемы решения [6–8].

В отличие от известных исследований [1, 2, 9, 10] решение системы уравнений (7) методом конечных разностей с использованием специально разработанных программ, позволяет при выполнении расчетов учитывать:

- зависимость теплофизических параметров материала ПЭИ и коэффициента теплоотдачи от температуры;
- изменение теплофизических параметров при использовании двухслойной конструкции ПЭИ;
- равную вероятность прохождения импульса в любой точке в границах гнезда.

### Результаты

Получены графические зависимости, показывающие динамику изменения температуры каждой точки выделенного участка проволоки от действия единичного импульса, группы импульсов, которые проходят в одной точке, или с равной вероятностью в любой точке данного участка при различных условиях обработки.

Рассмотрим случай, наиболее характерный для электроэрозионной вырезной обработки и такой, что может привести к обрыву проволоки, когда разряды проходят с равной вероятностью в зоне, ограниченной размерами  $h$ ,  $\theta$  (рис. 1). Размеры локального участка выбраны, исходя из визуальных исследований зоны обрыва проволоки. Критической с точки зрения высокой вероятности обрыва для большинства латунных проволок является температура сечения  $\sim 400^\circ\text{C}$ , при которой предел прочности материала снижается почти в два раза. Практически не влияет на границу прочности температура ниже  $\sim 200^\circ\text{C}$  [3]. Для упрощения графического материала рассмотрим динамику изменения температуры в точке  $A$  ( $\theta = 0$ ,  $r = 0,25 d_{пр} = 0,05$  мм,  $z = 0$ ), температура которой наиболее близка к средней по сечению (см. рис. 1).

Как видно из графиков, представленных на рис. 2, скорость роста и равновесное значение температуры для  $E_{кт} \sim 0,18$  мДж определяются частотой прохождения разрядов и величиной коэффициента теплоотдачи. В реальном процессе резания за счет образования газовых пузырей в МЭП, может происходить быстрое изменение коэффициента теплоотдачи в зоне локализации разрядов, при этом действительная температура сечения в любой момент времени находится в зоне, ограниченной кривыми 1 и 3. Точка перегиба кривой соответствует прекращению подачи энергии на промежуток.

Следует отметить, что в области исследованных режимов нагревание локального участка ПЭИ до опасной температуры возможно лишь при условии ее пребывания достаточное время в газопаровой смеси.

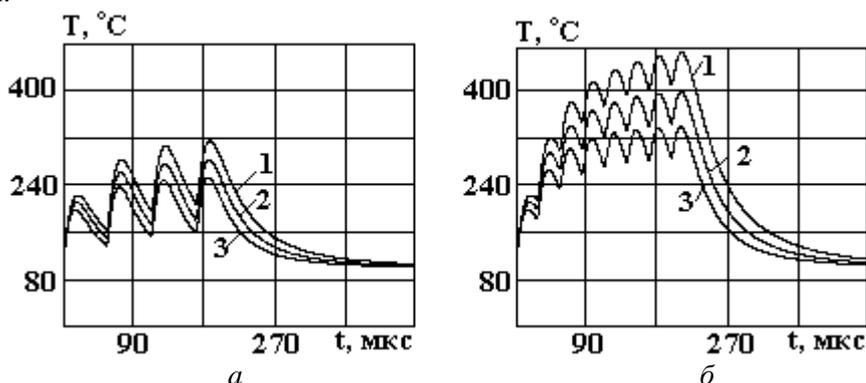


Рис. 2. Динамика изменения температуры в точке А:

Частота прохождения импульсов 22 (а) и 44 (б) кГц; 1 –  $\alpha = 10^3 - 10^4 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ ; 2 –  $\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ ; 3 –  $\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ ;  $I_A = 80 \text{ А}$ ;  $\tau = 1,0 \text{ мкс}$ ;  $E_{\text{км}} = 0,18 \text{ мДж}$

### Выводы

1. Разработана математическая модель, позволяющая оценить динамику изменения температуры каждой точки локального участка ПЭИ от действия единичного импульса, группы импульсов, которые проходят в одной точке или с равной вероятностью в любой точке данного участка при разных условиях обработки.

2. Модель может служить основой для инженерных расчетов постоянных времени режимов работы генератора и условий обработки, которые гарантируют повышение производительности электроэрозионных вырезных станков при безобрывной обработке.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Левит М.Л., Парадизова. Аналитическая оценка постоянной составляющей температурного поля электрода-проволоки // Электронная обработка материалов. 1988. № 3. С.12 – 15.
2. Осипенко В.И. Повышение производительности и точности размерной электроэрозионной обработки на вырезных станках с ЧПУ: Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1999.
3. Ступак Д.О. Оптимізація процесу енерговиділення в між електродному проміжку для умов електроерозійного дротяного різання: Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 2002.
4. Иоффе В.Ф., Коренблюм М.В., Шавырин В.А. Автоматизированные электроэрозионные станки. Л., 1984.
5. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., 1967.
6. Шуп Терри Е. Прикладные численные методы в физике и технике. М., 1990.
7. Беляев Н.М., Рядно А.А. Математические методы теплопроводности. Киев, 1993.
8. Волков Е.А. Численные методы. М., 1982.
9. Коренблюм В.М., Бихман Б.М., Алексеев Г.А. Методика расчета параметров режима высокопродуктивного вырезания на электроэрозионных станках с проволочным электродом // Электронная обработка материалов. 1988. № 6. С. 6–11.
10. Коренблюм М.В. О связи величины шероховатости поверхности с длительностью и амплитудой импульсов разрядного тока при электроэрозионной обработке // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 4. С. 135 – 138.

Поступила 03.10.03

### Summary

Motivation of building mathematical models for the evaluation of heat condition of local area wire electrode-instrument (WEI) and results of according studies direct on the determination of parameters of heat load on WEI depending on leading energy and condition of cooling wire are brought in the article. During performing calculation on developing mathematical models experimental dates given on sharing energy between the detail and wire and correlation of energy, consumed on the heating and removing an electrode material were used. Detailed analysis of received results has confirmed a possibility of use developed model as a basis to engineering calculation of constant time of states of working generator and condition of processing, which guarantees increasing of electrodischarge wire tool production and ensure processing without tear of electrode.

А.Д. Верхотуров\*, Ю.И. Мулин\*, Е.С. Астапова\*\*, В.А. Агапатов\*\*\*,  
М.И. Щетинин\*\*\*, А.В. Козырь\*, В.В. Соловьев\*\*\*

### ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ

*\*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия*

*\*\*Амурский комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН  
пер. Релочный 1, г. Благовещенск, 675006, Россия*

*\*\*\*Амурский государственный университет,  
Игнатьевское шоссе, 21, г. Благовещенск, 675006, Россия*

#### **Введение**

В настоящее время интенсивно исследуются процессы образования упрочняющих покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ). Под воздействием низковольтных импульсных электрических разрядов и за счет химического взаимодействия материалов электродов на катоде формируется измененный поверхностный слой с уникальным комплексом свойств, обеспечивающих значительное повышение многих эксплуатационных характеристик [1]. Одним из факторов, способствующим повышению износостойкости, является субструктурное упрочнение композиции, состоящей из материала поверхностного слоя подложки и легирующих элементов [2]. Оно связано со спецификой протекания микрометаллургических процессов в зоне действия разряда при ЭИЛ и существенно влияет на физико-химические характеристики покрытий [3].

Наряду с химическим и фазовым составом поверхностного слоя параметры тонкой кристаллической структуры оказывают влияние на твердость и предел текучести материала, определяют механизм и величину износа при трении [2]. Субструктура позволяет выявить соотношение факторов деформационного упрочнения и термического возврата в материале при термопластическом воздействии импульсного разряда. Целью данной работы является определение возможности управления степенью упрочнения поверхностных слоев металлов методом ЭИЛ путем изменения энергетических параметров процесса, изучение особенности формирования субструктуры в поверхностном слое электродами из материалов с различным элементным составом, типом кристаллической решетки и влияния степени упрочнения на износостойкость покрытий.

#### **Материалы и методика исследования**

Образцы из стали 45 и P18 имели форму параллелепипеда с основанием 10×10 мм толщиной 5 мм. Легирование образцов осуществлялось на установке "Элитрон 16" при значениях средней энергии искрового разряда  $W_u = 0,043; 0,103; 0,240$  Дж и времени легирования  $t = 1 - 3$  мин/см<sup>2</sup>. Эталонами служили исходные образцы, отожженные при 900°С. В качестве электродов применяли: Ti, Ni, Cu, W, твердые сплавы ВК6М и Т15К6. Исследовались также образцы после последовательного упрочнения сплавом Т15К6 и Cu. Рентгеновская съемка выполнена на дифрактометре ДРОН-3М с фокусировкой по Бреггу–Брентано на  $\text{Cu K}\alpha$  излучении методом Дебая–Шеррера. Для ограничения расхождения пучка использовали щели 2, 4, 0,25 мм и щели Соллера. Скорость вращения гониометра составляла 1 град/мин при съемке рентгенодифрактометрического спектра стали и 0,25 град/мин при съемке отдельных дифракционных линий для расчета параметров тонкой структуры. Скорость счета –  $1 \cdot 10^3$  имп/с, постоянная времени – 2,5 с. Влиянием шероховатости можно пренебречь ввиду малых значений ее параметров [4]. Уширение дифракционных линий в легированных образцах стали вызва-

но как возникающими микронапряжениями, так и изменением (увеличением) степени дисперсности структуры. При представлении величины физического уширения  $\beta$ , состоящего из частей  $m$  и  $n$ , обусловленных соответственно уменьшением размеров блоков и микронапряжениями в них, известна следующая зависимость:

$$\beta = \frac{m \cdot n}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x) \cdot N(x) dx},$$

где  $M(x)$ ,  $N(x)$  – рентгеновские профили, обусловленные малостью блоков и микронапряжениями.

При разделении указанных эффектов использован "с-критерий", – наиболее точное совпадение теоретического и экспериментального значения, который был получен с помощью функции Лауэ вида  $\sin^2(kx)/(kx)^2$  [5–7]. Параметры субструктуры определяли с помощью графического метода Холла и по уравнениям

$$D = \frac{3\lambda m/n}{\beta(3m/n - 1) \cos \theta},$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta(3m/n - 1)}{12 m/n \cdot \text{tg} \theta},$$

где  $\theta$  – угол отражения [8].

Изменяемыми параметрами технологического процесса, определяющими степень упрочнения, являлась приведенная энергия –  $W_n$  искровых разрядов при легировании подложки площадью  $1 \text{ см}^2$  при частоте следования импульсов  $f_u = 600 \text{ Гц}$ . Численно величина рассчитывалась как  $W_n = W_u \cdot N_u \cdot t = W_u (60f_u \cdot K_u) \cdot t$  где  $N_u$  – среднее количество импульсов за 1 мин;  $t$  – время легирования  $1 \text{ см}^2$  поверхности;  $K_u = N_u/f_u$  – коэффициент, определяющий вероятность прохождения искрового разряда [9]. С повышением времени легирования  $W_n$  линейно увеличивается. Дюрметрический анализ упрочненных слоев выполнен с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Сравнительные испытания покрытий на износостойкость выполнены в соответствии с ГОСТ 23.222-84 на машине трения МТ-22П под нагрузкой 100 Н по схеме "вал – колодка" при скорости скольжения вращающегося диска по образцу 0,25 м/с в условиях граничного трения с подводом смазки "Индустриальное 20". Вращающийся диск был изготовлен из закаленной стали 40Х (HRC 62 – 64). Износостойкость покрытий оценивалась по сравнению с износом образцов без покрытия через каждые 5 км испытания на базовом пути трения 20 км взвешиванием образцов на весах ВЛР-200.

### Результаты и обсуждение

После сравнения экспериментальных данных по межплоскостным расстояниям и интенсивностям дифракционных максимумов для используемых режимов легирования теоретических данных [10] определены значения по средним размерам блоков  $D$  и средней величине микроискажений  $\Delta d/d$ , которые приведены в табл. 1. Анализ результатов показывает, что нелинейные закономерности изменений в субмикроструктуре поверхностного слоя в зависимости от величины приведенной энергии при выполнении процесса ЭИЛ имеют одинаковый характер. Влияние типа кристаллической решетки материала анода на изменение субмикроструктуры поверхностных слоев не установлено. Размер блоков в исследуемых сталях до обработки ЭИЛ составляет  $D = 800 - 950 \text{ \AA}$ . В начальный период обработки они значительно уменьшаются до  $200 - 600 \text{ \AA}$  в зависимости от используемых материалов электродов. Полученные закономерности определяют наличие точек минимума, которые для электродных материалов Ni и Cu при значении  $W_n = 5,9 \text{ кДж/см}^2$  приближаются к размерам блоков  $150 \text{ \AA}$ , обеспечивающих сочетание высоких прочностных и пластических свойств поверхностных слоев. Вторичное упрочнение Cu образцов из стали P18 после их легирования твердым сплавом T15K6 значительно способствует образованию мелкодисперсной структуры. При дальнейшем продолжении ЭИЛ размеры блоков стабилизируются.

Величины микроискажений в поверхностных слоях стальных подложек до обработки ЭИЛ составляют  $(1-2) \cdot 10^{-3}$ . В начальный период обработки микроискажения увеличиваются до  $(1,3 - 3,8) \cdot 10^{-3}$  и при продолжении ЭИЛ до  $W_n = 5,9 \text{ кДж/см}^2$  повышаются до  $(2,5 - 4,5) \cdot 10^{-3}$ . При дальнейшем продолжении процесса значения микроискажений уменьшаются незначительно (стабилизируются). Для подложек из стали P18 с последовательной обработкой T15K6 и Cu изменение микроискажений максимально на последнем этапе.

Исследованиями установлены изменения значений микротвердости указанных выше субструктур в поверхностном слое в зависимости от энергетического параметра  $W_n$  (табл. 2).

Таблица 1. Результаты исследования субмикроструктуры поверхностного слоя от энергии воздействия при ЭИЛ

Величина приведенной энергии, $W_n$ , Дж/см <sup>2</sup>	Материал электродов для ЭИЛ													
	подложка – сталь 45										подложка – сталь P18			
	Ti		Ni		Cu		W		BK6M		T15K6		T15K6+Cu	
	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$	$D, \text{Å}$	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
2,5	370	3,2	260	3,6	280	3,6	400	1,3	550	1,5	600	2,5	400	3,8
5,9	230	3,8	195	4,6	250	3,7	–	–	300	2,5	520	3,2	360	4,2
17,3	–	–	200	4,2	275	3,5	–	–	–	–	560	2,6	360	2,7

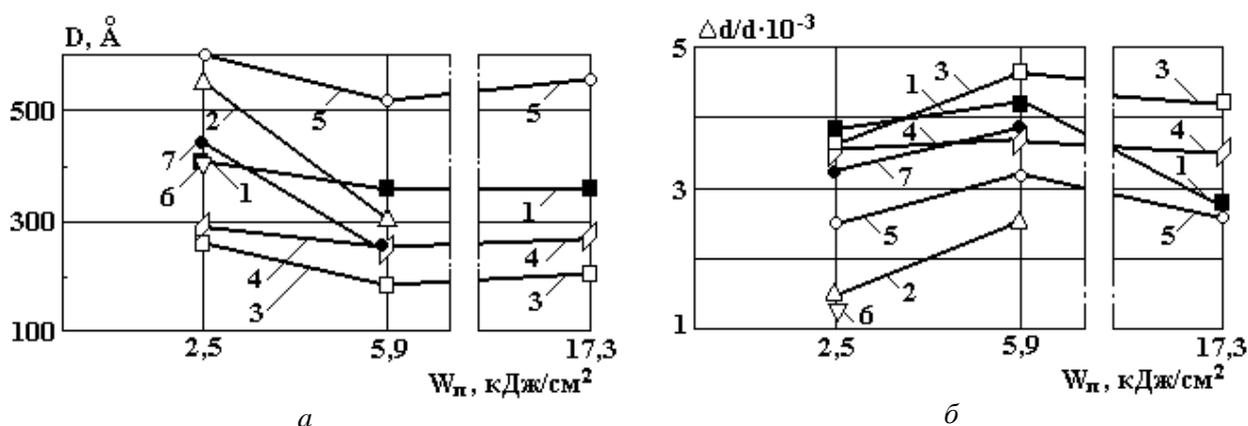


Рис. 1. Зависимости средних размеров блоков  $D$  (а) и средних значений микроискажений  $\Delta d/d$  (б) поверхности покрытий от значений приведенной энергии  $W_n$  при ЭИЛ для материалов электродов: 1 – T15K6+Cu, 2 – BK6M, 3 – Ni, 4 – Cu, 5 – T15K6, 6 – W, 7 – Ti

Таблица 2. Усредненные значения микротвердости поверхностного слоя образцов в зависимости от энергии воздействия при ЭИЛ

Величина приведенной энергии, $W_n$ , кДж/см <sup>2</sup>	Материал электродов для ЭИЛ						
	подложка – сталь 45				подложка – сталь P18		
	Ti	Ni	Cu	W	BK6M	T15K6	T15K6+Cu
	Микротвердость $H_{ц}$ , МПа						
2,5	5920	3100	860	7500	7800	9300	970
5,9	6230	4010	920	–	8300	10800	1080
17,3	–	2710	820	–	–	7410	1030

Закономерности изменения микротвердости поверхностных слоев образцов в зависимости от энергии воздействия при ЭИЛ адекватны закономерностям изменения средних величин микроискажений. Наибольшие значения микротвердости поверхностей в процессе ЭИЛ получены при  $W_n = 5,9$  кДж/см<sup>2</sup>.

Результаты сравнительных испытаний на износ при значениях приведенной энергии процесса  $W_n = 2,5; 5,9; 17,3$  кДж/см<sup>2</sup> в зависимости от пути трения приведены на рис.2. Меньшие величины износа образованных покрытий получены при значениях приведенной энергии процесса  $W_n = 5,9$  кДж/см<sup>2</sup> (рис. 2,б) при соответствии меньшим средним значениям блоков, достаточно высокой величины микроискажений и микротвердости поверхности. При этом установлено, что меньшие значения величины износа на пути трения  $L = 20$  км имеют покрытия, не обладающие наибольшей микротвердостью.

Наименьший износ получен для поверхностей при последовательном легировании электродами T15K6 и Cu ( $U = 50$  г/м<sup>2</sup>). Эти результаты объясняются положительным градиентом механических

свойств по глубине поверхности образованного покрытия  $d\sigma_x/dz > 0$ , где  $\sigma_x$  – разрушающее напряжение в направлении плоскости касания,  $z$  – координата, перпендикулярная к плоскости касания [11]. По мере увеличения износа остальные материалы электродов можно ранжировать в следующем порядке: ВК6М, Ni, Cu, T15K6, W, Ti. Основные триботехнические характеристики поверхностей, легированных указанными электродными материалами при значении приведенной энергии  $W_n = 5,9$  кДж/см<sup>2</sup>, представлены в табл. 3.

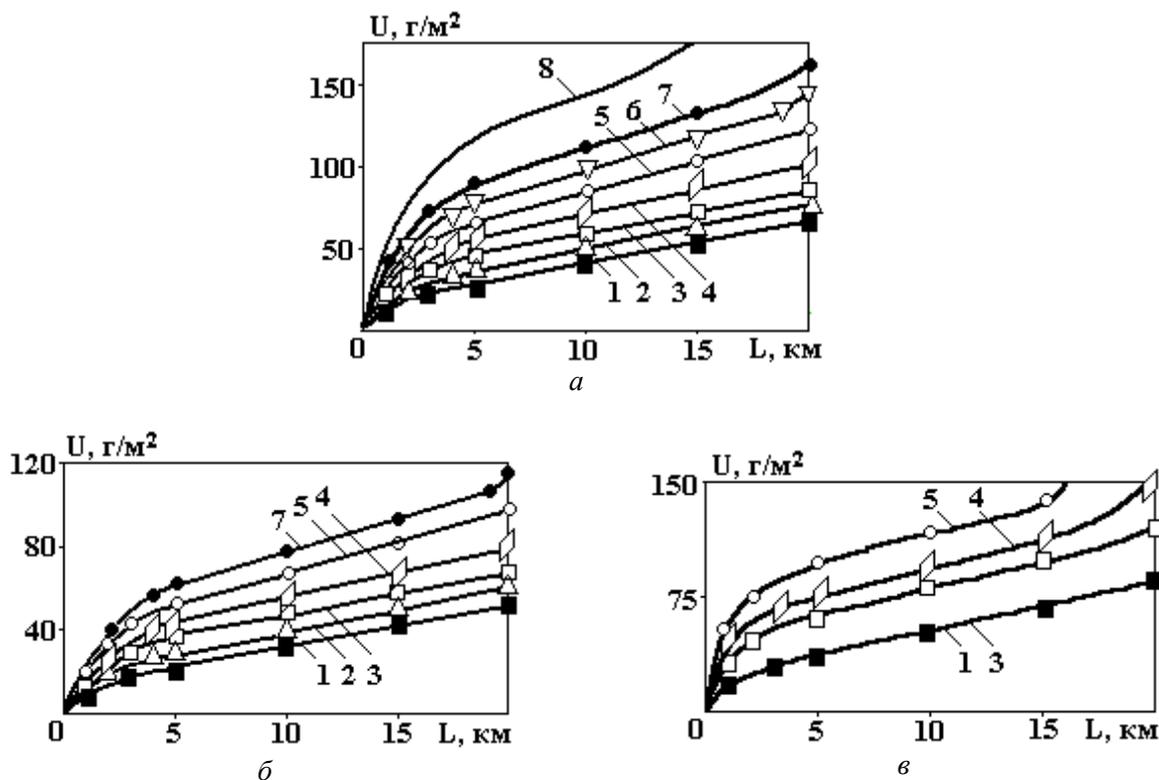


Рис. 2. Зависимости величин износа поверхностей от путей трения для покрытий, образованных ЭИЛ при значениях приведенной энергии  $W_n$ : а – 2,5 кДж/см<sup>2</sup>, б – 5,9 кДж/см<sup>2</sup>, в – 17,3 кДж/см<sup>2</sup> для материалов электродов: 1 – T15K6+Cu, 2 – ВК6М, 3 – Ni, 4 – Cu, 5 – T15K6, 6 – W, 7 – Ti, 8 – Сталь 45 без покрытия

Таблица 3. Триботехнические характеристики поверхностей после ЭИЛ при значении приведенной энергии  $W_n = 5,9$  кДж/см<sup>2</sup>

Триботехнические характеристики	Материал электрода					
	подложка – сталь 45				подложка – сталь P18	
	Ti	Ni	Cu	ВК6М	T15K6	T15K6+Cu
Средняя величина участка приработки, $L_{пр}$ , км	3,80	2,20	2,21	2,00	3,10	1,50
Средняя величина участка нормального износа, $L_n$ , км	15,2	17,8	17,8	18,0	16,9	18,5
Коэффициент трения, $f_n$	0,28	0,24	0,22	0,24	0,26	0,19
Скорость изнашивания поверхности, $J_n$ , г/м <sup>2</sup> ·км	3,55	2,70	2,91	2,39	3,31	2,16
Повышение износостойкости по сравнению с неупрочненной поверхностью, раз	1,58	2,07	1,92	2,34	1,69	2,60

Анализ результатов испытаний на износ и полученных триботехнических характеристик поверхностей после ЭИЛ свидетельствует о их взаимосвязи с параметрами формируемой субструктуры: средними размерами блоков и величинами микроискажений кристаллической решетки. Параметры субструктуры значительно влияют на величину участка приработки и нормального износа поверхно-

сти, коэффициента трения и скорости изнашивания поверхностей, обеспечивая повышение износостойкости по сравнению с неупрочненными поверхностями от 1,58 до 2,6 раза.

### **Выводы**

1. Размеры блоков и величина микроискажений кристаллической решетки существенно зависят от величины приведенной энергии процесса ЭИЛ, причем каждый электродный материал имеет свою минимальную величину блоков и наибольшие значения микроискажений.

2. Энергетический параметр процесса ЭИЛ – приведенная величина энергии неаддитивно влияет на параметры субмикроструктуры поверхностного слоя, износ и триботехнические характеристики.

3. Установлена взаимосвязь состава, субмикроструктуры электродных материалов, энергетических параметров процесса ЭИЛ со степенью упрочнения, износом и триботехническими параметрами формируемых поверхностных слоев.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Мулин Ю.И., Верхотуров А. Д. Электроискровое легирование рабочих поверхностей инструментов и деталей машин электродными материалами, полученными из минерального сырья. Владивосток, 1999.
2. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металла. М., 1982.
3. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985.
4. Клевцов Г.В., Швец Г.Б. Рентгенографический анализ как метод исследования изломов // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1986. Вып. 35. С. 3 – 11.
5. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972.
6. Любушкин В.А., Любушкина Л.М. Применение функции Лауэ в методе аппроксимации // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1983. Вып. 31. С.80 – 84.
7. Смыслов Е.Ф., Нагорнов В.П. Простой критерий выбора аппроксимирующих функций // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1985. Вып. 34. С.140 – 141.
8. Нагорнов В.П. Формулы для определения размеров блоков и величины микроискажений с помощью функции Лауэ // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1983, С. 75 – 80.
9. Мулин Ю.И., Климова Л.А., Ярков Д.В. Феноменологическое описание закономерностей формирования поверхностного слоя при электроискровом легировании // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 3. С. 50 – 56.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.
11. Справочник по триботехнике / Под общей ред. М. Хебды, А. В. Чичинадзе. Т. 1. Теоретические основы. М., 1989.

*Поступила 25.09.03*

### **Summary**

Analysis of structure of 45 and R18 – type steels surface layer hardened by electrospark alloying with Ti, Ni, Cu, W, WC<sub>6</sub>, TiC<sub>15</sub>Co<sub>6</sub> hard alloy was made. Effect of process energy on crystal thin structure parameters was studied by Auger spectroscopy and the increasing of wear-resistance.

---

В.А. Титов\*, Т.Г. Шикова\*, А.И. Максимов\*\*, Ю.В. Титова\*\*

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ СИСТЕМЕ

*\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия*

*\*\*Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 152045, Россия*

### Введение

Процессы модифицирования полимеров в неравновесной газоразрядной плазме уже вышли за рамки лабораторных исследований и используются в промышленном масштабе для придания текстильным материалам требуемых потребительских и технологических свойств [1, 2]. В то же время опыт исследования и промышленного применения плазмохимической обработки тканей и пленок полимеров в плазме пониженного давления показал не только перспективность, но и ограничения ее возможностей [3]. В первую очередь это связано с очень высокой химической активностью плазмы низкого давления, следствием чего является низкая селективность плазменного воздействия на обрабатываемый материал. Другой проблемой, ограничивающей использование вакуумных плазменных технологий при отделке текстильных материалов, является высокая стоимость оборудования и сложность объединения в одном технологическом цикле вакуумных операций с традиционными химическими процессами, которые осуществляются в растворах. В связи с этим большой интерес представляет поиск путей объединения активности неравновесной плазмы с направленностью и избирательностью процессов, протекающих в растворах. Инициирование химических превращений в растворах под действием неравновесной плазмы открывает новые перспективы прикладного использования плазменно-растворных систем [3 – 5].

Цель данной работы – исследование возможностей применения системы плазма – раствор для улучшения гидрофильности текстильных и пленочных полимерных материалов.

### Методика экспериментов

Обработку полимерных материалов в плазменно-растворной системе проводили в разрядной ячейке, схема которой показана на рис. 1. Образец полимера, закрепленный в рамке-держателе из полиметилметакрилата, погружался в раствор на глубину 3 – 5 мм. Объем раствора составлял 70 мл, размеры образцов – 45×75 мм. Глеющий разряд постоянного тока при атмосферном давлении возбуждали между анодом, выполненным из бронзы, и поверхностью раствора, служившей катодом. Межэлектродное расстояние составляло 3 мм.

В качестве электролитов использовали водные растворы KCl с концентрацией 0,025; 0,03; 0,05; 0,1 и 0,5 моль/л; КОН ( $C = 0,05$  моль/л), а также дистиллированную воду. Обработке подвергали неотбеленную хлопчатобумажную ткань (артикул 43), промышленные пленки полиэтилена высокого давления (ПЭ), изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Время обработки изменяли в интервале  $t = 5 – 40$  мин при значениях тока разряда  $I = 10 – 40$  мА. После обработки образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Гидрофильность текстильного материала характеризовали временем растекания капли воды, а также кинетикой капиллярного подъема смачивающей жидкости (раствора бихромата калия) по ткани в соответствии со стандартной методикой [6]. При всех экспериментальных условиях выполняли 5 – 8 независимых опытов для оценки воспроизводимости результатов. Погрешности, рассчитанные с доверительной вероятностью 0,9, приведены на графиках.

О степени модифицирования пленок судили по величине краевых углов смачивания водой и глицерином, а также по рассчитанным на их основе значениям поверхностной энергии материала.

Углы смачивания определяли по методике, основанной на регистрации картины отражения параллельного пучка света от поверхности капли в области точки соприкосновения трех фаз. В качестве источника излучения использовался гелий–неоновый лазер ЛГ-109 ( $\lambda = 632,8$  нм). Методика подробно изложена в работе [7].

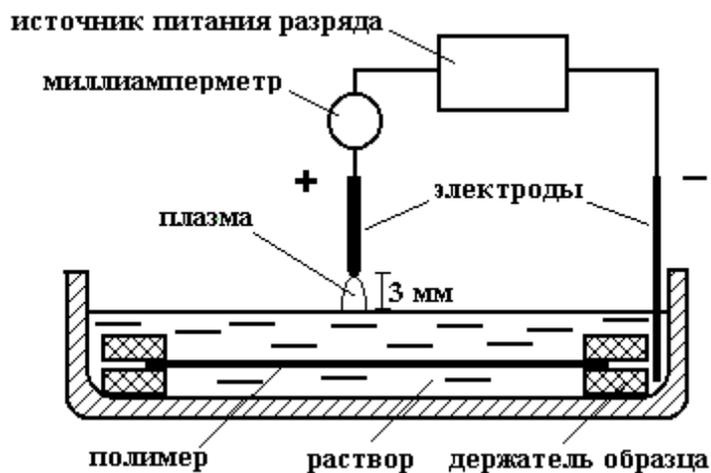


Рис. 1. Схема разрядной ячейки для обработки полимеров в плазменно-растворных системах

Поверхностную энергию материала  $\gamma$  рассчитывали, используя уравнение Фаукса–Юнга в предположении, что величина  $\gamma$  является аддитивной суммой дисперсионной  $\gamma_d$  и полярной  $\gamma_p$  составляющих:  $\gamma = \gamma_d + \gamma_p$  [8].

Состав поверхностного слоя полиэтилена и полипропилена исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО). Измерения проводили на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» в диапазоне волновых чисел  $400 - 4000$   $\text{см}^{-1}$ . Использовалась призма МНПВО из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял  $45^\circ$ , число сканирований – 32.

Для сравнения эффективности модифицирования пленок в плазменно-растворной системе и плазме пониженного давления образцы полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата обрабатывали в положительном столбе разряда постоянного тока в кислороде и воздухе, а также в области послесвечения плазмы (в потоке газа, активированного разрядом). В последнем случае образцы располагались на расстоянии 4 см от зоны плазмы. Разряд возбуждали в стеклянном цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 3 см при давлении  $p = 100$  Па, скорости потока газа 30 см/с и токе разряда 20 мА. Время обработки составляло 30 с.

#### Результаты и обсуждение

Предварительные опыты показали, что исходная ткань гидрофобна: капля смачивающей жидкости испаряется, не впитываясь в материал; капиллярный подъем жидкости практически не регистрируется. Промывка образцов в дистиллированной воде или щелочных и нейтральных рабочих растворах при комнатной температуре незначительно изменяет смачиваемость материала: средняя высота капиллярного подъема за час не превышает 8 мм.

Гидрофильность ткани заметно улучшается после обработки в растворе, который активируется тлеющим разрядом атмосферного давления. Время растекания капли воды в зависимости от условий обработки сокращается до 40 – 180 с. На рис. 2 показаны типичные кинетические кривые капиллярного подъема жидкости по ткани. Отметим, что увеличения капиллярности не наблюдается, если время обработки при токе разряда 40 мА меньше 10 мин. С ростом длительности плазменно-растворной активации материала увеличиваются как предельное значение капиллярности, так и скорость капиллярного подъема (рис. 3). При продолжительности плазменной обработки более 30 мин достигаемая капиллярность превышает 60 мм/час: образец смачивается жидкостью полностью.

На эффективность модифицирования текстильного материала влияет концентрация раствора: скорость капиллярного подъема (как и предельное значение капиллярности) уменьшается с ростом концентрации (рис. 4). Максимальная скорость наблюдается при обработке ткани в дистиллированной воде.

Очевидно, что за эффекты модифицирования отвечают активные частицы, образующиеся в растворе под действием ионной бомбардировки. Первичными активными частицами являются про-

дукты неравновесной диссоциации растворителя: радикалы Н, ОН, О, а также сольватированные электроны. Они порождают ряд вторичных, активных частиц, в основном пероксид водорода. Рекомбинация радикалов на поверхности обрабатываемого материала сопровождается выделением энергии и инициированием химических реакций. Так, при рекомбинации радикалов Н и ОН выделяющейся энергии диссоциации молекулы воды (~ 8 эВ) вполне достаточно для разрыва химических связей в макромолекулах с образованием макрорадикалов. Кроме того, известна высокая химическая активность гидроксил-радикала ОН, который может присоединяться к макромолекуле полимера с образованием полярной гидроксильной группы. Эксперименты показывают, что с увеличением концентрации раствора электролита уменьшается катодное падение потенциала [9]. При этом падает энергия бомбардирующих раствор ионов. По-видимому, результатом этого является снижение скоростей генерации активных частиц в растворе и наблюдаемое в опытах уменьшение эффективности обработки материала с ростом концентрации раствора.

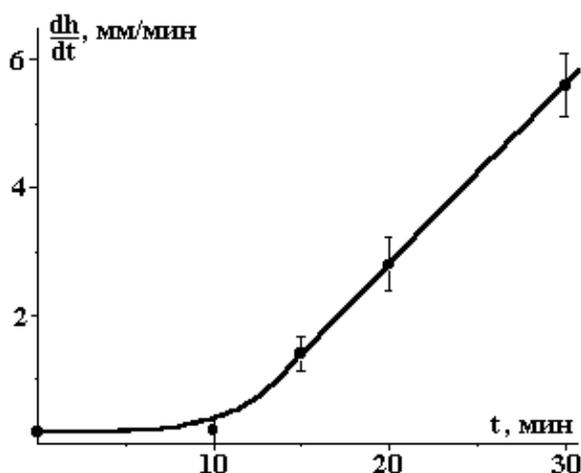
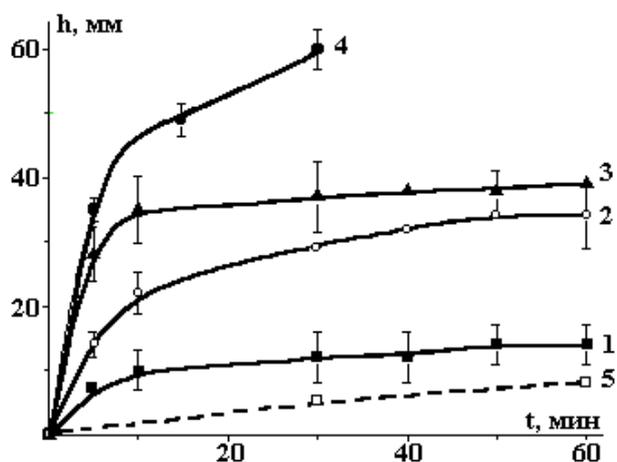


Рис. 2. Кинетика подъема жидкости по капиллярам ткани, обработанной в плазменно-растворной системе. Условия обработки: ток разряда 40 мА; кривой в зависимости от времени обработки раствор КСl с концентрацией 0,05 моль/л (кривые ткани в плазменно-растворной системе. 1 – 3); дистиллированная вода (4); время обработки, мин: 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4). 5 – контроль-ный необработанный образец

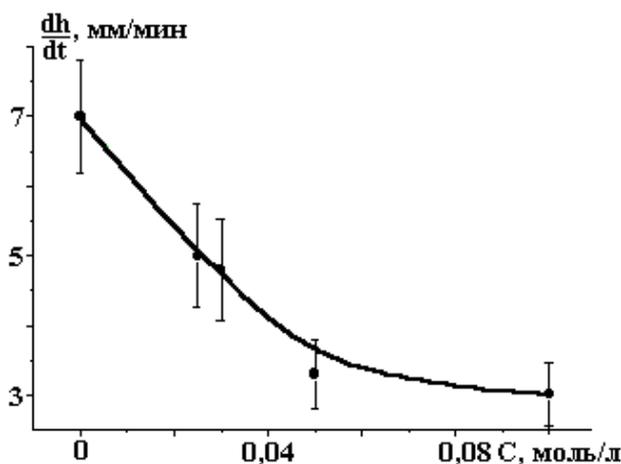


Рис. 4. Влияние концентрации раствора КСl на скорость капиллярного подъема жидкости. Время обработки 20 мин, ток разряда 40 мА

В активированных под действием газовых разрядов растворах наблюдаются пост-эффекты: химические превращения продолжают в растворе и после прекращения действия разряда [10]. Это указывает на образование в жидкой фазе долгоживущих активных агентов. Таким является, в частности, уже упомянутый пероксид водорода, который эффективно генерируется в растворах под воздей-

ствием разряда. Чтобы проверить роль пероксида водорода в улучшении гидрофильности ткани, образцы материала выдерживались и в растворе  $H_2O_2$  ( $C = 3\%$ ) в течение 30 мин. Концентрация пероксида при этом значительно выше той, что достигается при плазменной активации растворов в экспериментальных условиях [11]. В другой серии опытов раствор предварительно обрабатывали действием разряда в течение 20 мин, и лишь после этого в него помещали образец ткани на 20 и 30 мин. Во всех этих экспериментах существенного улучшения гидрофильности не наблюдалось. Полученные результаты позволяют заключить, что одним только действием пероксида водорода, генерируемого в плазменно-растворной системе, нельзя объяснить повышение смачиваемости ткани.

Капиллярность текстильных материалов зависит как от характеристик их пористости, так и от поверхностной энергии волокнообразующего полимера. Для оценки изменений поверхностной энергии при модифицировании полимеров в плазменно-растворной системе использовали модельные объекты: пленки полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата. Опыты показали, что обработка этих материалов ведет к уменьшению углов смачивания. Так, если для исходных пленок ПЭ, ПП и ПЭТФ углы смачивания водой составляют 86, 83 и 75 градусов соответственно, то после обработки в течение 20 мин они достигают в разных опытах от 40 до 52 градусов. При этом поверхностная энергия увеличивается за счет роста полярной составляющей (табл. 1).

Таблица 1. Влияние плазменной обработки на поверхностную энергию полимеров

Образец	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>			$\gamma_p / \gamma$
	$\gamma$	$\gamma_d$	$\gamma_p$	
Исходные полимеры				
ПЭ	28,7	23,1	5,6	0,19
ПП	25,7	14,3	11,4	0,44
ПЭТФ	43,0	34,4	8,6	0,2
После обработки в плазменно-растворной системе (дистиллированная вода, $I = 35$ мА, $t = 40$ мин)				
ПЭ	49,7	18,5	31,2	0,63
ПП	46,7	15,9	30,8	0,66
После обработки в плазменно-растворной системе (раствор KCl, $C = 0,05$ моль/л, $I = 35$ мА, $t = 40$ мин)				
ПЭ	55,5	19,5	36,0	0,65
ПП	49,5	13,9	35,6	0,72
ПЭТФ	50,5	19,5	31,0	0,61
После обработки в зоне плазмы ( $p = 100$ Па, $I = 20$ мА, $t = 30$ с)				
ПЭ	55,2 / –	8,2 / –	47,0 / –	0,85 / –
ПП	43 / 45,5	14 / 12,5	29 / 33,0	0,67 / 0,73
После обработки в зоне послесвечения ( $p = 100$ Па, $I = 20$ мА, $t = 30$ с)				
ПП	60 / 55	15 / 13	45 / 42	0,75 / 0,76

*Примечание: в числителе приведены значения, полученные с использованием кислорода, в знаменателе – воздуха*

Целесообразно сравнить значения поверхностной энергии, которые достигаются модифицированием полимеров с использованием плазменно-растворных систем и плазмы пониженного или атмосферного давления. В табл. 1 представлены экспериментальные результаты, а в табл. 2 для сравнения приведены литературные данные, которые получены при плазменной обработке пленок полипропилена и полиэтилена в широком диапазоне экспериментальных условий. Сравнение показывает, что плазменно-растворная обработка по достигаемым значениям поверхностной энергии и ее полярной составляющей не уступает обработке в традиционных газовых разрядах. Отметим лишь, что изменение поверхностной энергии полимеров под воздействием плазмы пониженного давления или ее потокового послесвечения происходит значительно быстрее, чем при обработке материала в системе плазма – раствор.

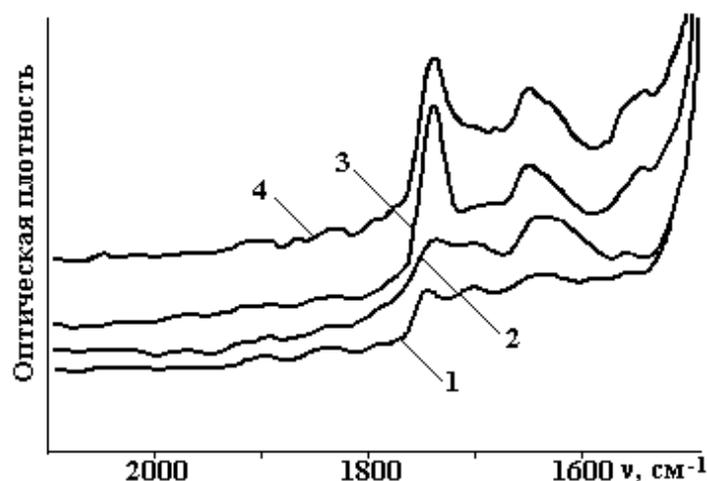


Рис. 5. Фрагмент ИК спектра МНПВО пленки полипропилена после различных видов модифицирования. 1 – исходный образец; 2 – после обработки в плазме  $O_2$ ; 3 – после обработки в плазменно-растворной системе (раствор  $KCl$ , ток разряда 35 мА, время – 40 минут); 4 – после обработки в плазменно-растворной системе (дистиллированная вода, остальные условия те же)

Таблица 2. Поверхностная энергия полимеров после обработки в плазме

Полимер	Условия обработки	$\gamma_p$	$\gamma_d$	$\gamma_c$	$\gamma_p / \gamma$	Литература
		мДж/м <sup>2</sup>				
ПП	Необработанный	2	23	25	0,08	[12]
	Коронный разряд в смеси $O_2-N_2$	33	15	48	0,69	
ПП-ПЭ пластик	Необработанный	5,25	23,40	28,65	0,18	[13]
	Плазма $O_2$ низкого давления	18,32	23,13	41,46	0,44	
	Плазма воздуха низкого давления	14,63	25,96	40,59	0,36	
ПЭ	Необработанный	0	37	37	0	[14]
	Плазма воздуха, $p = 13,3$ Па, $t = 20$ с	7	40	47	0,15	
	$t = 60$ с	7	41	48	0,15	
	Плазма азота, $p = 13,3$ Па, $t = 20$ с	7	39	46	0,15	
	$t = 60$ с	12	40	52	0,23	
ПП	Необработанный	0	35	35	0	[15]
	Послесвечение плазмы $O_2$ , $p = 350$ Па, $t = 1200$ с	9	39	48	0,19	
ПП	Необработанный	1,3	22,6	23,9	0,05	[16]
	Послесвечение	17,6	26,6	44,2	0,40	
	$O_2-N_2$ (80/20)					
	$O_2-Ar$ (20/80)					
	$CF_3Cl$	1,2	32,0	33,2	0,04	
ПП	Катодная область разряда постоянного тока в воздухе, $p = 13,3$ Па, $t = 60$ с, ток разряда 20 мА	44,6	15,1	59,7	0,75	[17]
ПП	Разряд переменного тока ( $f = 50$ Гц) в воздухе, $p = 13,3$ Па, $t = 60$ с, ток разряда 200 мА	39,4	13,5	25,9	0,66	[18]

Инфракрасные спектры МНПВО исходных (необработанных) пленок ПЭ и ПП показывают, что оба полимера содержат в поверхностном слое некоторое количество гидроксильных и карбоксильных групп. Их наличие может быть обусловлено как естественными процессами «старения» полимерного материала, так и присутствием в образцах неконтролируемых добавок, связанных с технологией получения пленок. Обработка обоих полимеров в плазме кислорода при пониженном давлении и в плазменно-растворных системах ведет к качественно сходным результатам. Уширяется поло-

са поглощения в области  $1700 - 1750 \text{ см}^{-1}$ , которая отвечает группам  $C = O$  в различном окружении; растет оптическая плотность на волновом числе  $1740 \text{ см}^{-1}$  (поглощение карбонильной группы в составе сложных эфиров); увеличивается поглощение в области  $1600 - 1680 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает образованию енольных diketонов или ненасыщенных оксикетонов (рис. 5). Растет интенсивность полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям групп  $OH$  и валентным колебаниям связей  $C-O$  ( $1000 - 1400 \text{ см}^{-1}$ ). При воздействии плазмы кислорода увеличивается оптическая плотность полос  $1420$  и  $1095 \text{ см}^{-1}$ , что можно связать с образованием вторичных спиртов. В то же время обработка полимера в плазменно-растворной системе ведет к росту поглощения в области  $1240$  и  $1020 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено образованием первичных спиртовых групп. Накопление гидроксильных групп в поверхностном слое материала подтверждается и изменениями в области спектра, которая отвечает валентным колебаниям групп  $OH$  ( $3000 - 3800 \text{ см}^{-1}$ ). В большей мере это характерно для полиэтилена, обработанного в плазме пониженного давления. При таком способе модифицирования наблюдается и образование трансвиниленовых двойных связей  $-CH_2 = CH_2-$ , максимум поглощения которых приходится на  $970 \text{ см}^{-1}$ . Следует также отметить, что обработка ПП в плазменно-растворной системе ведет к большей интенсивности полос поглощения в области  $1740 \text{ см}^{-1}$ , чем воздействие плазмы пониженного давления, это указывает на более высокую концентрацию окисленных групп. Еще одно различие двух рассматриваемых способов модифицирования состоит в том, что обработка ПП в плазменно-растворных системах сопровождается ростом поглощения в области  $1535 \text{ см}^{-1}$ , что не отмечено при использовании плазмы низкого давления, однако нам пока не удалось выполнить отнесение этой полосы.

### Заключение

Таким образом, эксперименты показали, что обработка хлопчатобумажной ткани в плазменно-растворных системах ведет к улучшению ее капиллярности и скорости капиллярного подъема жидкости, а модифицирование полимерных пленок сопровождается уменьшением краевых углов смачивания поверхности за счет роста полярной составляющей поверхностной энергии материала.

Одной из возможных причин улучшения гидрофильности является образование на поверхности полимеров полярных функциональных групп, что подтверждается данными ИК спектроскопии МНПВО. Следует отметить сходство изменений химического состава поверхностного слоя полимеров при модифицировании в плазменно-растворной системе и в окислительной плазме пониженного давления.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Maximov A.I., Gorberg B.L., Titov V.A. Possibilities and problems of plasma treatment of fabrics and polymer materials // *Textile Chemistry: Theory, Technology, Equipment*. Nova Science Publishers, Inc., New York. 1997. P. 225 – 245.
2. Горберг Б.Л., Иванов А.А. Промышленное оборудование для плазмохимической обработки текстильных материалов и пленок // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. Т. 2. Иваново, 2002. С. 460 – 462.
3. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // *Российский химический журнал*. 2002. Т. XLVI. № 1. С. 103 – 115.
4. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // *Доклады Российской академии наук*. 1997. Т. 357. № 6. С. 782 – 786.
5. Захаров А.Г., Максимов А.И. Экологически чистые плазменные технологии модифицирования и облагораживания текстильных и полимерных материалов // *Текстильная химия*. 1998. № 1. С. 42 – 46.
6. Магунов А.Н., Мудров Е.В. Методы локального измерения краевых углов смачивания / *Препринт № 6 Института микроэлектроники АН СССР*. Ярославль, 1989.
7. Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах. М., 1987.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М., 1991.
9. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Электрические характеристики тлеющего разряда с электролитным катодом и механизм эмиссии электронов из раствора в плазму // *Материалы 9-ой школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ*. Иваново, 1999. С. 132 – 134.
10. Титова Ю.В., Сергеева И.Н., Максимов А.И. Плазмоиницированная деструкция красителя метиленового синего в водном растворе // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. Т. 1. Иваново, 2002. С. 99 – 102.

11. *Тимова Ю.В., Сергеева И.Н., Кузьмичева Л.А., Максимов А.И.* Синтез пероксида водорода в растворе электролита под действием разрядов атмосферного давления // Там же. С. 103 – 105.
12. *Amaroux J., Arefi F., Spartacus P., Mournet S., Goldman M.* Evolution of the wettability and the adhesion of polymeric materials treated by a non equilibrium plasma // *Polymer Mater. Sci. and Eng. Proc. Asc. Div.* 1987. V.56. № 2. P. 332 – 336.
13. *Tsutsui K., Iwata A., Ikeda S.* Plasma surface treatment of polypropylene-containing plastics // *J. of Coating Technol.* 1989. V. 61. № 6. P. 65 – 72.
14. *O`Kell S., Henshaw T., Farrow G., Aindow M., Jones C.* Effects of low-power treatment on polyethylene surfaces // *Surface and Interface Anal.* 1995. V. 23. № 3. P. 319 – 327.
15. *Normand F., Marec J., Leprince Ph., Granier A.* Surface treatment of polypropylene by oxygen microwave discharge // *Mater. Sci. and Eng.* 1991. V. A139. № 1. P. 103 – 109.
16. *Garby L., Chabert B., Sage D., Soulier J.P.* Surface modification of polypropylene film by microwave plasma and the adhesion of a vacuum-deposited aluminum layer // *Die Ang. Makromol. Chem.* 1995. № 230. P. 73 – 87.
17. *Гильман А.Б., Ришина Л.А., Драчев А.И., Шибряева Л.С.* Пленки полипропилена в разряде постоянного тока // *Химия высоких энергий.* 2001. Т. 35. № 2. С. 151 – 156.
18. *Гильман А.Б., Ришина Л.А., Визен Е.И., Шибряева Л.С., Сосновская Л.Н., Потапов В.К.* Действие тлеющего низкочастотного разряда в воздушной среде на пленки полипропилена // Там же. 1997. Т. 31. № 5. С. 393 – 396.

*Поступила 16.09.03*

### **Summary**

Alteration of gray cotton fabric and polymer films wetting induced by their treatment in electrolyte solutions activated by atmospheric pressure glow discharge is studied. Plasma-solution treatment is shown to increase capillarity of fabric and polar component of the polymer films surface energy. Hydroxyl and carbonyl groups are formed in the polymer surface layer during the treatment. Results obtained by the modification of polymer films in the plasma – solution system and in the low pressure oxidative plasmas are compared.

---

---

Ф.П. Гросу\*\*, М.К. Болога\*, И.А. Кожухарь\*

**ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ  
В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ  
ПЛОСКОНЕПАРАЛЛЕЛЬНОГО КОНДЕНСАТОРА**

*\*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова  
\*\*Государственный аграрный университет Молдовы,  
ул. Мирчеица, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова*

**1. Вводные замечания.** Известно, что электропроводящая частица, находящаяся в постоянном поле плоскопараллельного горизонтального конденсатора, коснувшись одного из электродов, устремляется в перпендикулярном направлении к противоположному, достигнув которого повторяет свое движение в обратном направлении. Таким образом, частица совершает колебательное движение вдоль отрезка перпендикуляра, соединяющего электроды. Ясно, что этот эффект возникает из-за зарядки и перезарядки частицы на электродах и ее последующего отталкивания от них.

Усложним задачу, допустив, что пластины конденсатора непараллельны и образуют некоторый угол –  $\gamma$ ; такой клинообразный конденсатор назовем «плосконепараллельным». Представляет интерес, каково в таком случае будет движение частицы и в, частности, по какой траектории она будет двигаться?

Имеются экспериментальные данные [1] о движении заряженного волокна в камере электрофлокатора, представляющего собой конденсатор, одна из обкладок которого плоская, другая – сферическая (рис. 1), и служащего для нанесения ворса на ткани (текстильная промышленность). Траектория волокна  $M$  представляет собой зигзагообразную кривую и, совершая колебания между электродами, частица перемещается в область более слабого поля. На основе данного эффекта предложены способ получения ворсового материала [2] и устройство для измерения однородных частиц [3].

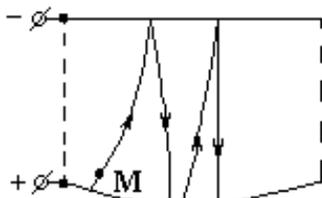


Рис. 1.

В работе [4] предпринимаются аналогичные исследования, но с плосконе параллельным конденсатором (рис. 2) и показано, что, как и в случае рис. 1, частица отклоняется в область меньшей напряженности поля, двигаясь по траектории  $M_0M$  правее силовой линии  $M_0M'$  (дуга окружности).

Наблюдаемый эффект согласно [1] можно объяснить, рассматривая движение заряженной частицы одновременно в гравитационном и электрическом полях. По-видимому, это и побудило авторов [4] поставить и решить на ЭВМ рассматриваемую задачу на основе системы двух дифференциальных уравнений динамики

$$\begin{cases} \frac{Ky}{x^2 + y^2} = \frac{d^2x}{dt^2}; & K \equiv \frac{qU}{m(\gamma_0 + \beta_0)}; \\ \frac{Kx}{x^2 + y^2} - g = \frac{d^2y}{dt^2}; & r|_{t=0} = r_0; \quad \vec{v}|_{t=0} = 0; \end{cases} \quad (1)$$

где  $q$  – заряд частицы,  $m$  – масса частицы,  $U$  – разность потенциалов,  $r_0 = OM_0$  – начальное расстояние частицы от начала координат (рис. 2).

В результате оказалось, что расчеты согласуются с экспериментальными данными лишь для сравнительно тяжелых частиц и малых углов  $\gamma$  между плоскостями ( $\gamma_0 = 0; \beta_0 = 20^\circ$ ), то есть учет силы тяжести оказался недостаточным для объяснения наблюдаемых особенностей движения частиц. Вместе с тем отклонение траектории частиц в сторону малых напряженностей поля, то есть зигзагообразная траектория на рис. 1 – 3 легко объяснимы без привлечения к рассмотрению сил тяжести. Суть состоит в том, что направление результирующей силы  $F$  никогда не совпадает с направлением траектории, то есть тангенциального ускорения  $\vec{a}_\tau$ , и  $\vec{a} \parallel \vec{a}_\tau$ . Более того, траектория всегда расположена «снаружи» относительно силовой линии в силу того, что полное ускорение всегда ориентировано внутрь кривизны траектории, что наглядно отражено на рис. 1 – 3.

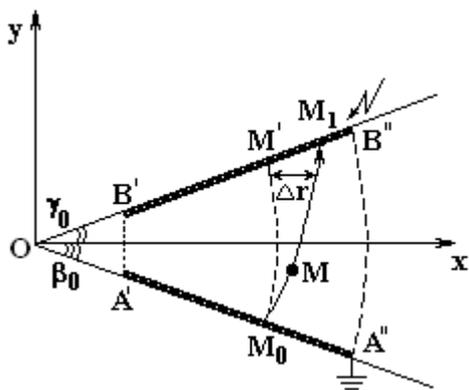


Рис. 2

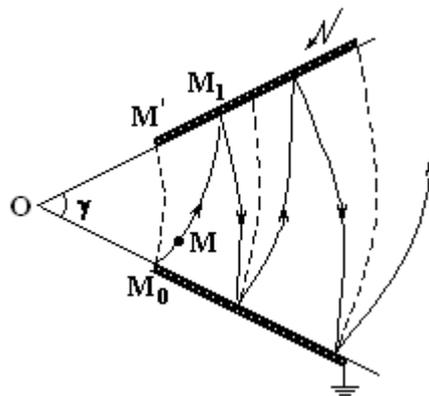


Рис. 3

Точное численное решение задачи [4] с учетом кулоновской силы  $q\vec{E}$  и гравитационной  $m\vec{g}$  как уже отмечалось, не дает полного объяснения экспериментально наблюдаемым траекториям движения частиц. Поэтому предпринимаются попытки трактовки рассматриваемых явлений и, в частности, отмечается [2], что действуют еще пондеромоторная

$$\vec{F}_\varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \nabla E^2 \quad (2)$$

и дипольная [5] силы

$$\vec{F}_p = (\vec{P} \nabla) \vec{E}, \quad (3)$$

так как волокно биполярно заряжено [4].

В отношении этих сил сделаем следующие замечания. Во-первых, если в [3]  $\vec{P}$  – дипольный момент частицы, наведенный внешним полем  $\vec{E}$ , то это учитывается силой (2), поэтому следует ограничиться ее учетом, либо (3). Во-вторых, если речь идет о силе, действующей на изолированную частицу, пользоваться формулой (2) некорректно, поскольку эта формула не обеспечивает получение правильного результата при предельном переходе к проводящим частицам (то есть при  $\varepsilon \rightarrow \infty$ ). Правильное выражение для силы, действующей на сферическую частицу, имеет вид (3), где дипольный момент определяется формулой [5, 6]

$$\vec{P} = \frac{4\pi R^3 \varepsilon_0 (\varepsilon - 1)}{\varepsilon + 2} \vec{E}, \quad (4)$$

где  $R$  – радиус частицы,  $\vec{E}$  – напряженность внешнего поля неискаженного частицей, размеры которой предполагаются малыми, чтобы поле в ее пределах можно было считать однородным.

Кроме того, немаловажную роль, очевидно, должна играть сила сопротивления среды (воздуха), которую на первых порах можно предположить линейной функцией скорости

$$\vec{F}_\mu = -\mu \vec{v}, \quad (5)$$

где  $\mu$  – коэффициент сопротивления.

Практическая значимость рассматриваемой задачи выходит далеко за рамки текстильной промышленности. Она возникает во всякой подобласти электрогидродинамики (ЭГД) гетерогенных сред, предметом которой является взаимодействие внешних электрических полей с потоком жидкообразных сред, в частности, при рассмотрении тепло- и массообменных процессов в двухфазных системах при кипении [7]. Например, установлено, что непроводящая среда типа фреона-113 втягивается в область более сильного электрического поля, как это следует из формулы (2), в то время как сравнительно проводящая (смесь фреона с ацетоном) выталкивается в область более слабого поля.

С учетом совокупно рассмотренных эффектов ниже приведено аналитическое приближенное решение задачи о движении частицы с учетом всех, действующих на нее сил, за исключением дипольной, которую применительно к интересующим нас дальнейшим задачам полагаем отсутствующей.

## 2. Общая постановка и решение задачи.

### а) Электрическое поле плосконепараллельного конденсатора.

Конденсатор считаем наклонным (рис. 4) под углом  $\alpha_0$  между нижней обкладкой и горизонтальной плоскостью XOZ. Положение частицы  $M$  как материальной точки задается полярными координатами ( $r \equiv OM$ ;  $\alpha \equiv \alpha_0 + \Psi$ ). Напряженность электрического поля определяется формулой

$$\vec{E} = \frac{U}{\gamma r} \vec{l}_\alpha, \quad (6)$$

где  $U$  – напряжение на обкладках конденсатора,  $\vec{l}_\alpha$  – орт по направлению силовой линии, которая является дугой окружности  $M_0M'$ . Заметив, что  $\gamma r = l$  – длина силовой линии, находим, что напряженности поля

$$E = \frac{U}{\gamma r} = \frac{U}{l}. \quad (7)$$

При  $\gamma \rightarrow 0$  имеем  $l \rightarrow d$  – расстоянию между обкладками конденсатора – плоский случай. Этот переход целесообразен в окончательных формулах для выявления роли неоднородности поля в рассматриваемых эффектах.

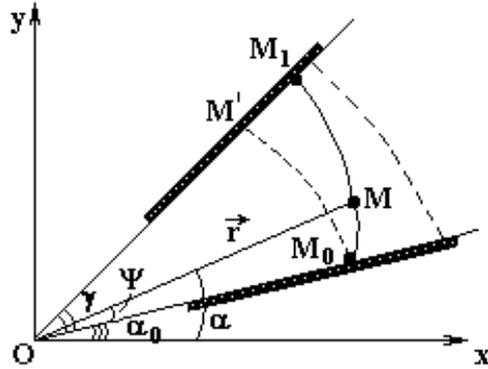


Рис. 4.

б) Силы действующие на частицу. Кулоновская сила является одной из первосмененных; она равна

$$\vec{F}_q = \frac{A'}{r} \vec{e}_\alpha, \quad A' \equiv \frac{qU}{\gamma}. \quad (8)$$

При этом вопрос о заряде частицы  $q$  не является тривиальным и пока остается открытым, считая его известным. Заметим, что эта сила направлена вдоль силовой линии, хотя, как отмечено, траекторией движения, обусловленной действием этой силой, будет кривая, лежащая правее силовой линии, то есть кривая  $M_0M_1$ .

Другая сила, подлежащая учету в нашей задаче, это дипольная (3), которую определим путем вычислений:

$$\vec{F}_p = P_r \frac{\partial}{\partial r} (E \vec{e}_\alpha) + P_\alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \alpha} (E \vec{e}_\alpha) = \vec{e}_\alpha P_r \frac{\partial E}{\partial r} - \frac{EP_\alpha}{r} \vec{e}_r,$$

где учтено  $\frac{\partial \vec{e}_\alpha}{\partial \alpha} = -\vec{e}_r$  – радиальный орт.

Вводя угол между направлением дипольного момента  $\vec{P}$  и напряженностью поля  $\vec{E}$ , то есть угол  $\theta \equiv (\vec{P}, \wedge \vec{E})$ , получим окончательную формулу:

$$\vec{F}_p = -\frac{PU}{\gamma r^2} (\vec{e}_\alpha \sin \theta + \vec{e}_r \cos \theta). \quad (9)$$

Здесь дипольный момент – наведенный, определяемый по формуле (4). Поэтому можно считать  $\theta = 0$ . Тогда с учетом (4), (7) из (9) найдем

$$\vec{F}_p = -\frac{B'}{r^3} \vec{e}_r, \quad B' = \frac{4\pi R^3 \epsilon_0 (\epsilon - 1) U^2}{\gamma^2 (\epsilon + 2)}. \quad (10)$$

В явном виде формула для  $\vec{F}_p$  может быть переписана:

$$\vec{F}_p = -\frac{4\pi R^3 \epsilon_0 (\epsilon - 1) U^2}{(\epsilon + 2) l^3} \cdot \gamma \cdot \vec{e}_r. \quad (11)$$

В отличие от (10) из формулы (11) видно, что в квазиоднородном поле ( $l \approx \text{const}$ ) дипольная сила возрастает с ростом угла  $\gamma$  и, наоборот,  $\vec{F}_p \rightarrow 0$  при  $\gamma = 0$ , то есть для плоскопараллельного конденсатора. Кроме того, положив  $\epsilon \rightarrow \infty$ , найдем силу, действующую на проводящую частицу

$$\vec{F}_p = -\frac{4\pi R^3 \epsilon_0 U^2}{l^3} \cdot \gamma \cdot \vec{e}_r, \quad (12)$$

чего нельзя получить, исходя из неприменимой к данному случаю формулы (2).

Итак, под действием кулоновской силы (8) частица, описывая зигзагообразную траекторию, должна мигрировать в сторону уменьшения напряженности электрического поля, а под действием дипольной (10), (11) радиально должна двигаться внутрь (к точке О) конденсатора. Очевидно, результирующий эффект может быть установлен лишь на основе решения дифференциальных уравнений движения типа (1), к формулировке которых и переходим.

в) *Уравнения движения и их приближенные решения.* Будем пользоваться полярной системой координат (рис. 4), в которой

$$\begin{aligned} m\ddot{\vec{r}} &= \vec{F}_q + \vec{F}_p + m\vec{g} + \vec{F}_\mu \Rightarrow \\ \Rightarrow \ddot{\vec{r}} &= \frac{A}{r} \vec{e}_\alpha - \frac{B}{r^3} \vec{e}_r - g(\sin \alpha \cdot \vec{e}_r + \cos \alpha \cdot \vec{e}_\alpha) - \mu(\omega r \vec{e}_\alpha + r \dot{\vec{e}}_r) \end{aligned}$$

или в проекциях

$$\begin{cases} \ddot{r} - \omega^2 r = -\frac{B}{r^3} - g \sin \alpha - \mu \dot{r}; & \Psi \equiv \alpha - \alpha_0; \quad \omega = \dot{\alpha} = \dot{\Psi}; \\ \dot{\omega} r + 2\omega \dot{r} = \frac{A}{r} - g \cos \alpha - \mu \omega r; & \alpha_0 = \alpha|_{t=0}; \quad \Psi|_{t=0} = \Psi_0 = 0; \quad \dot{\Psi}_0 = 0 \end{cases} \quad (13)$$

в соответствии с рис. 4, причем  $A \equiv A'/m$ ;  $B \equiv B'/m$ ; точка над буквами означает производную по времени  $t$ .

Переходя к углу  $\psi$ , получим

$$\begin{cases} \ddot{r} = \dot{\Psi}^2 r - \frac{B}{r^3} - g \sin(\Psi + \alpha_0) - \mu \dot{r}; \\ \ddot{\Psi} = -\frac{2\dot{\Psi}\dot{r}}{r} + \frac{A}{r^2} - \frac{g}{r} \cos(\Psi + \alpha_0) - \mu \dot{\Psi}. \end{cases} \quad (14)$$

Решение этой системы представим в виде ряда Маклорена и с точностью до членов  $\sim t^4$

$$\begin{cases} r = r_0 + \dot{r}_0 t + \frac{1}{2} \ddot{r}_0 t^2 + \frac{1}{3!} \dddot{r}_0 t^3 + \frac{1}{4!} \dots r_0^{(4)} t^4 + \dots \\ \Psi = \Psi_0 + \dot{\Psi}_0 t + \frac{1}{2} \ddot{\Psi}_0 t^2 + \frac{1}{3!} \dddot{\Psi}_0 t^3 + \frac{1}{4!} \dots \Psi_0^{(4)} t^4 + \dots \end{cases} \quad (15)$$

Причем согласно начальным условиям

$$r_0 = r|_{t=0} = OM_0; \quad \Psi_0 = \Psi|_{t=0} = 0. \quad (16)$$

Так как предполагается, что начальная скорость равна нулю, получим еще два коэффициента

$$\dot{r}_0 = \dot{r}|_{t=0} = 0; \quad \dot{\Psi}_0 = \dot{\Psi}|_{t=0} = 0. \quad (17)$$

Положив в (14)  $t = 0$ , получим следующие коэффициенты разложения (15):

$$\ddot{r}_0 \equiv \ddot{r}|_{t=0} = -\frac{B}{r_0^3} - g \sin \alpha_0; \quad \ddot{\Psi}_0 = \frac{A}{r_0^2} - \frac{g}{r_0} \cos \alpha_0. \quad (18)$$

Дифференцируя уравнение (14), найдем

$$\ddot{r}_0 \equiv \ddot{r}|_{t=0} = -\mu\ddot{r}_0; \quad \ddot{\Psi}_0 = -\mu\ddot{\Psi}_0. \quad (19)$$

Аналогично дифференцируя повторно (14), получим

$$\begin{cases} \dddot{r}_0 = (2r_0\ddot{\Psi}_0 - g \cos \alpha_0)\ddot{\Psi}_0 + \left(\mu^2 + \frac{3B}{r_0^4}\right)\ddot{r}_0, \\ \ddot{\Psi}_0 = -\frac{4\ddot{\Psi}_0\ddot{r}_0}{r_0} + \left(\mu^2 + \frac{g \sin \alpha_0}{r_0}\right)\ddot{\Psi}_0 + \left(g \cos \alpha_0 - \frac{2A}{r_0}\right)\frac{\ddot{r}_0}{r_0^2}. \end{cases} \quad (20)$$

Таким образом, все коэффициенты (15) найдены, а следовательно, и аналитическое решение с предполагаемой точностью  $\sim t^4$ , причем эти коэффициенты выражаются через  $\ddot{r}_0$  и  $\ddot{\Psi}_0$  в соответствии с формулами (18) – (20).

Остается уточнить вопросы о заряде частицы  $q$  и коэффициенте трения  $\mu$ . Первый из них весьма сложен, так как частица, попадая на электрод, заряжается не мгновенно, а постепенно, подобно конденсатору, согласно зависимости

$$q = CU \left(1 - e^{-\frac{t_*}{\tau}}\right), \quad (21)$$

где  $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon R$  – емкость частицы;  $t_*$  – время ее нахождения на электроде, которое может зависеть от ряда факторов, в частности, соотношения между силами зеркального притяжения частицы к электроду и электростатического отталкивания по мере ее зарядки. Анализ формулы (21) и других возможных механизмов зарядки требует отдельного рассмотрения, и в данной работе ограничимся качественным анализом.

Что касается коэффициента сопротивления  $\mu$ , то прибегнем к традиционному подходу, приняв силу сопротивления равной силе Стокса, откуда вытекает  $\mu = 6\pi\eta R$ , где  $\eta$  – динамическая вязкость среды. Таким образом, имеются фактически все данные для конкретных вычислений. Рассмотрим некоторые частные случаи.

**3. Частные случаи.** а) Движение под действием кулоновской силы  $A \neq 0$ ;  $B = 0$ ;  $g = 0$ ;  $\mu = 0$ .

Из (18) следует  $\ddot{r}_0 = 0$ ;  $\ddot{\Psi}_0 = A/r_0^2$ ;  $\ddot{\Psi}_0 = 0$ ;  $\ddot{r}_0 = 0$ ;  $\ddot{r}_0 = \frac{2A^2}{r_0^3}$

$$\begin{cases} r = r_0 + \frac{A^2}{12r_0^3}t^4, \\ \Psi = \frac{1}{2} \frac{A}{r_0^2}t^2. \end{cases} \quad (22)$$

Отсюда уравнение траектории

$$r = r_0 \left(1 + \frac{1}{3} \Psi^2\right), \quad \Delta r = r - r_0 = \frac{1}{3} r_0 \Psi^2. \quad (23)$$

Следовательно, траектория частицы представляет ломанную с постоянным шагом

$$h = \frac{1}{3} r_0 \gamma^2. \quad (24)$$

При  $r_0 = 0,18$  м,  $\gamma_1 = 20^\circ$  и  $\gamma_2 = 30^\circ$  получим соответственно:  $h_1 \cong 0,73$  и  $1,8$  см, что практически совпадает с численными расчетами [4].

Такое совпадение следует рассматривать как апробацию аналитического решения, причем, в данном случае коэффициенты разложения для  $r(t)$ , начиная с пятого порядка вплоть до восьмого, оказываются равными нулю, поэтому решения (22) – (24) практически точны.

б) Совместное действие кулоновских и гравитационных сил:  $A \neq 0$ ;  $g \neq 0$ ;  $B = 0$ ;  $\mu = 0$ .

Для этого случая численно рассчитаны траектории частиц [4]. Коэффициенты разложений (15) определяются равенствами (16) – (20). Отличными от нуля оказываются только четные по  $t$  слагаемые:

$$\Delta r = \frac{1}{2} \ddot{r}_0 t^2 + \frac{1}{4!} \ddot{\ddot{r}}_0 t^4; \quad \Psi = \frac{1}{2} \ddot{\Psi}_0 t^2 + \frac{1}{4!} \ddot{\ddot{\Psi}}_0 t^4, \quad (25)$$

где согласно (18), (20)

$$\begin{cases} \ddot{r}_0 = -g \sin \alpha_0; \quad \ddot{\Psi}_0 = \frac{A}{r_0^2} - \frac{g}{r_0} \cos \alpha_0; \\ \ddot{\ddot{r}}_0 = (2r_0 \ddot{\Psi}_0 - g \cos \alpha_0) \ddot{\Psi}_0; \quad \ddot{\ddot{\Psi}}_0 = -\frac{4\ddot{r}_0 \ddot{\Psi}_0}{r_0} + \frac{g \sin \alpha_0}{r_0} \ddot{\Psi}_0 + \left( g \cos \alpha_0 - \frac{2A}{r_0} \right) \frac{\ddot{r}_0}{r_0^2}. \end{cases} \quad (26)$$

Расчет траекторий по этим формулам согласуется с численными данными [4] в пределах  $\pm 20\%$ . Однако кривые, для которых расхождения наиболее значимы, нереализуемы на практике, поскольку кулоновские силы намного существеннее гравитационных, так что практически наиболее важным является предыдущий случай *a)*, он же и наиболее простой. Заметим также, что при малых значениях коэффициента  $K$  (в наших обозначениях  $A$ ) теоретически [4] возможна кривая с максимумом по углу  $\Psi$ , когда частица не достигает противозэлектрода. И эта особенность охватывается аналитическими решениями (25). Соответствующий максимум находится приравниванием к нулю производной  $\dot{\Psi}(t) = 0$ .

в) Действие лишь электрических сил:  $A \neq 0$ ;  $B \neq 0$ ;  $g = 0$ ;  $\mu = 0$  представляет интерес с точки зрения выяснения условий движения частицы по отношению к началу координат. Для коэффициентов разложений имеем

$$\ddot{r}_0 = -\frac{B}{r_0^3}; \quad \ddot{\Psi}_0 = \frac{A}{r_0^2}; \quad \ddot{\ddot{r}}_0 = 2r_0 \ddot{\Psi}_0^2 + \frac{3B}{r_0^4} \ddot{r}_0; \quad \ddot{\ddot{\Psi}}_0 = -\frac{4\ddot{r}_0 \ddot{\Psi}_0}{r_0} - \frac{2A}{r_0^3} \ddot{r}_0; \quad (27)$$

$$\ddot{\ddot{\ddot{r}}}_0 = \frac{2A^2}{r_0^3} - \frac{3B^2}{r_0^7}; \quad \ddot{\ddot{\ddot{\Psi}}}_0 = \frac{6AB}{r_0^6}. \quad (28)$$

Отсюда

$$\begin{cases} \Delta r = -\frac{Bt^2}{2r_0^3} \left( 1 + \frac{Bt^2}{4r_0^4} \right) + \frac{A^2 t^4}{12r_0^3}, \\ \Psi = \frac{At^2}{2r_0^2} \left( 1 + \frac{Bt^2}{2r_0^4} \right). \end{cases} \quad (29)$$

При  $B = 0$  решения (28), (29) переходят в (22), (23).

Из первого уравнения (29) видно, что допустимы и значения  $\Delta r < 0$ , то есть конфузорное движение частиц; для диффузорного движения (выноса частиц в область слабого поля) необходимо выполнение условия

$$\left( A^2 - \frac{3B^2}{2r_0^2} \right) t^2 > 6B, \quad (30)$$

откуда следует

$$A > \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{B}{r_0}. \quad (31)$$

При этом для

$$t < 2 \sqrt{\frac{3B}{2A^2 r_0^2 - 3B^2}} r_0 \equiv t_0 \quad (32)$$

$\Delta r < 0$ . В противном случае, то есть при  $t > t_0$  получим  $\Delta r > 0$ . Таким образом, в этом случае траектория будет иметь более сложный вид, (рис. 5).

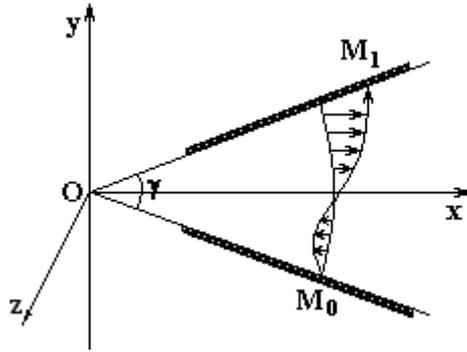


Рис. 5.

Ограничиваясь рассмотренными случаями, подчеркнем, что аналитическое решение задачи, хотя и приближенно, но позволит вскрыть физические особенности движения частиц более адекватно и наглядно.

На следующем этапе исследований можно применить полученные формулы для расчетов поведения ансамбля частиц. Так, например, для небольших концентраций можно рассчитать плотность потока массы согласно общей формуле

$$\vec{i} = \rho \vec{v}, \quad (33)$$

или для всего сечения

$$Q = \int_{(s)} \rho \vec{v} d\vec{s} = \rho_0 n L \int_0^\gamma v_r r d\Psi, \quad (34)$$

где  $\rho_0$  – плотность материала частиц,  $n$  – их концентрация,  $L$  – длина конденсатора по направлению оси Oz (см. рис. 5). Радиальная составляющая скорости находится из (15):

$$v_r = \dot{r} = \ddot{r}_0 t + \frac{1}{2} \ddot{\ddot{r}}_0 t^2 + \frac{1}{6} \ddot{\ddot{\ddot{r}}}_0 t^3 + \dots \quad (35)$$

Для случая (22)

$$v_r = \frac{A^2 t^3}{3r_0^3}. \quad (36)$$

Очевидно, в формулах (33) – (34) необходимо проводить усреднение по периоду колебаний, равному времени движения частицы от одного до другого электрода:

$$\bar{v}_r = \frac{1}{T} \int_0^T v_2(t) dt \quad (37)$$

Применительно к (36)

$$\bar{v}_r = \frac{A^2 T^3}{12 r_0^3} \quad (38)$$

Сам период находим, положив  $\psi = \gamma$ , например, в случае (22):

$$T = \sqrt{\frac{2\gamma}{A}} r_0. \quad (39)$$

Следовательно, для  $\bar{v}_r$  по формуле (38)

$$\bar{v}_r = \frac{1}{6} \gamma \sqrt{2\gamma A} \quad (40)$$

или с учетом выражения для  $A = \frac{qU}{\gamma t}$  получим весьма простую формулу

$$\bar{v}_r = \frac{1}{6} \gamma \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

Таким образом, средняя радиальная скорость пропорциональна углу раствора  $\gamma$  конденсатора и корню квадратному из напряжения  $U$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шляхтенко П.Г., Бершев Е.Н., Фирсов Е.И. О движении заряженных волокон в неоднородном электрическом поле // Электронная обработка материалов. 1984. № 6. С. 54 – 55.
2. А.с. 1024538 СССР. МКИ<sup>3</sup> 04Н11/00. Способ получения ворсового материала / Шляхтенко П.Г., Бершев Е.Н., Фирсов Е.И. Опубл. 23.06.83. Бюл. № 23.
3. Шляхтенко П.Г., Остовская Л.Ю. Устройство для измерения проводимости однородных частиц // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 84 – 85.
4. Шляхтенко П.Г., Щадилев В.Е., Буркова Л.А. Движение заряженных волокон в неоднородном электрическом поле // Электронная обработка материалов. 1988. № 5. С. 36 – 38.
5. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М., 1954.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957.
7. Мардарский О.И., Кожухарь И.А., Болога М.К. Кипение жидкости в пленке при диспергировании в поле электрических сил // Электронная обработка материалов. 1978. № 1. С. 35 – 38.

Поступила 03.09.03

#### Summary

The results of theoretical and experimental investigations of liquid particles movement in the direct electric field of a plane nonparallel electrodes in dependence on electric conductivity of particles, the angle between electrodes, and the difference of potentials between them. It is found that the conducting particles are expelled from the area, while the low-conducting ones are pulled into the area of maximum intensity.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯДИЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ЛЬНОВОЛОКНА, КОТОНИЗИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ РАЗРЯДАМИ

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

Определялись критерии оценки оптимальной подготовки льна низких номеров к процессу физико-механического котонирования, при котором основным средством воздействия являлся подводный электрический разряд. За критерий подготовки принята степень засоренности обрабатываемого коротковолокнистого льна (№ 2 – 4). Оценке подлежали параметры, определяющие прядельную способность волокна (средне штапельная длина  $L_{шт}$ , диаметр волокна (тонина)  $D$ , разрывная нагрузка  $P$ , засоренность котонина после процесса чесания  $C_c$ ).

Использовались подводные электрические разряды с энергией в импульсе  $W_0 = 25$  и  $50$  Дж при основной частоте следования импульсов  $f = 2$  Гц.

Принимались меры для обеспечения максимальной развитости электроразрядной кавитационной области. Электрические взрывы осуществлялись в классе "взрывов на мелкой воде", а расстояние горизонтальной оси электродной системы от свободной поверхности жидкости и дна технологического реактора, как и глубина размещения объекта обработки – льноволокна, являлись параметрами технологического процесса его котонирования.

Длина волокна является одним из важнейших показателей качества сырья, так как оказывает значительное влияние на физико-механические свойства пряжи – разрывную нагрузку, равномерность, удлинение, гладкость и др. Это наибольшее расстояние между концами волокна в распрямленном состоянии.

Длина волокна определяет выбор системы прядения (кардная, гребенная, аппаратная). Из более длинного волокна можно получить более тонкую и прочную пряжу (для кардной системы прядения прядомыми являются волокна длиной от 15 до 45 мм).

Средняя арифметическая длина  $\Lambda$  подсчитывается по формуле

$$\Lambda = \frac{\sum \Lambda_i \cdot N_i}{\sum N_i}, \quad (1)$$

где  $\Lambda_i$  – длина волокна определенной группы, мм;  $N_i$  – количество волокон в группе длиной  $\Lambda$ , ед.

Длина волокон, составляющих группу с наибольшим количеством волокон, называется модальной длиной  $\Lambda_M$  [1].

Штапельная длина – это средняя длина волокон, длина которых больше модальной. Ее определяют по формуле

$$\Lambda_{шт} = \frac{\Lambda_n N_n X + \Lambda_{n+k} N_{n+k} + \Lambda_{n+2k} N_{n+2k} + k}{N_n X + N_{n+k} + N_{n+2k} + k}, \quad (2)$$

где  $\Lambda_n$  – средняя длина волокна в группе с наибольшим количеством, мм;  $k$  – ширина интервала при сортировке волокон, мм;  $X$  – доля волокон в группе, имеющей длину больше модальной

$$X = \frac{\Lambda_n + 0,5k - \Lambda_M}{k}. \quad (3)$$

Результаты расчетов длины котонированного волокна приведены в табл. 1. Сводные характеристики результатов испытаний вычислялись методом произведений [2].

Таблица 1. Таблица измерений длины котонизированного волокна

Средняя длина волокна $\Lambda_{cp}$ , мм	28,5
Модальная длина $\Lambda_m$ , мм	22,0
Штапельная длина $L_{шт}$ , мм	37,0
Среднее квадратичное отклонение волокон по длине $S$ , мм	15,65
Коэффициент вариации $C_1$ , %	54,8

Диаграмма распределения волокон по длине изображена на рис. 1.

По результатам расчетов и диаграмме распределения волокон по длине можно сделать вывод, что волокно, котонированное с помощью электрического разряда в воде, близко по штапельной длине к хлопковому волокну. Для хлопка штапельная длина установлена в пределах 29 – 39 мм [1]. Анализ диаграммы показывает, что количество прядомых волокон (15 – 45 мм) составляет около 70%. Такое волокно в дальнейшем может быть использовано на хлопкоперерабатывающих предприятиях в кардной системе прядения для выработки пряжи средней линейной плотности (линейная плотность текстильного материала – отношение его массы к длине [1]).

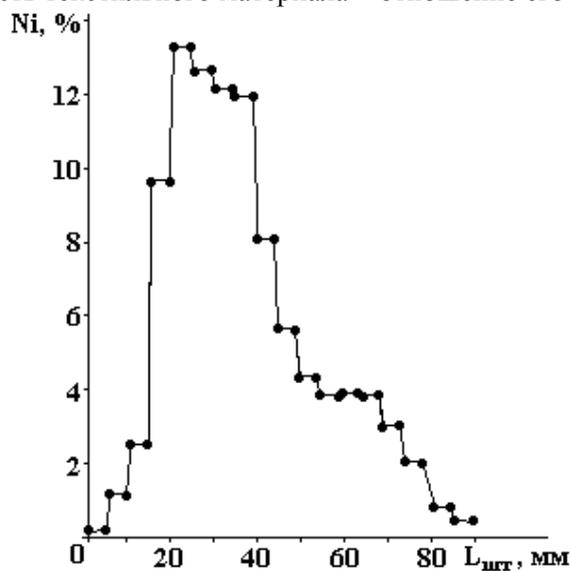


Рис. 1. Диаграмма распределения волокон по длине

Основной целью котонирования является разделение технических волокон на более мелкие волокнистые комплексы. Поэтому очень важна оценка полученного котонина по диаметру волокон (тонина). Тонина волокон наряду с их длиной существенно влияет на свойства пряжи. Чем тоньше волокна, тем больше площадь соприкосновения значительного числа волокон и возникающие при растяжении пряжи силы трения между волокнами, а также разрывная нагрузка пряжи (прочность). Из более тонких волокон можно получать тонкую пряжу достаточной прочности, потому что для получения пряжи нормального качества требуется определенное минимально допустимое число волокон в ее поперечном сечении.

Поперечное сечение волокон тонковолокнистого хлопка находится в пределах 10 – 15 мкм, средневолокнистого хлопка – 15 – 19 мкм [3].

Стандартной методики для определения диаметра котонина не существует, поэтому при данном исследовании руководствовались методикой определения толщины волокон шерсти [4] с помощью микропроекторного аппарата ланометра.

Выборочный средний диаметр  $\check{D}$  (мкм) определяется как

$$\check{D} = d_0 + k_{up} \cdot m_1, \quad (4)$$

где  $d_0$  – среднее значение границ класса при  $\alpha = 0$ ,  $d = 14,5$  мкм;  $k_{up}$  – интервал рассортировки, мкм,  $k = 2$ ;  $m_{1,2}$  – условный момент.

Было использовано общее число измерений  $n = 600$ .

Результаты расчетов приведены в табл. 2, диаграмма распределения волокон по диаметру изображена на рис. 2.

Таблица 2. Результаты расчетов диаметров волокон

Диаметр волокна $D$ , мкм	15
Среднее квадратичное отклонение $S$	5
Коэффициент вариации $C$ , %	33,5

Итак, средний диаметр котонированного электрическими разрядами льняного волокна равен 15 мкм, что соответствует поперечному сечению тонко- и средневолокнистого хлопка.

Чем больше прочность волокон, тем прочнее пряжа и в ней используется 40 – 60% прочности волокна.

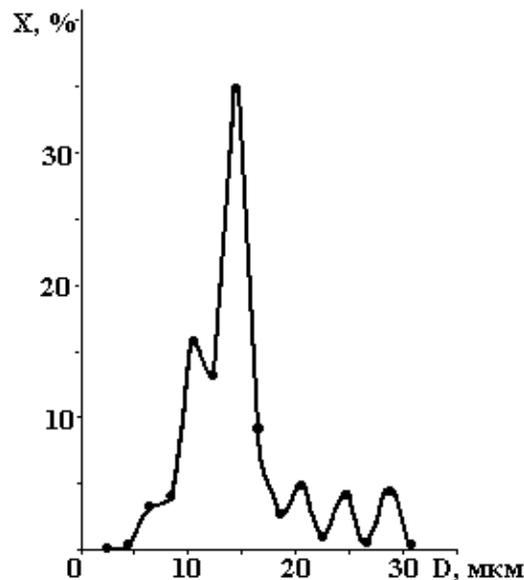


Рис. 2. Диаграмма распределения волокон по диаметру

Разрывная нагрузка котонина определялась как для хлопкового волокна, то есть разрывом пучков волокон на разрывной машине ДШ-3 [1].

Разрывная нагрузка штапелька в пересчете на одно волокно:

$$P_i = \frac{Q_i}{M_i + m}, \quad (5)$$

где  $Q_i$  – разрывная нагрузка штапелька, сН;  $m$  – количество волокон в 1 мг, ед./мг;  $M_i$  – вес штапелька, мг.

$$m = \frac{n_{ш}}{M_f + M}, \quad (6)$$

где  $n_{ш}$  – общее количество волокон в штапельке;  $M_f$  – масса середины длиной 10 мм, мг;  $M$  – масса оставшихся концов штапеля, мг.

Средняя промежуточная разрывная нагрузка одного волокна в сН:

$$P_c = \frac{P_1 + P_2 + \dots + P_{10}}{10}, \quad (7)$$

где  $P_1, P_2, \dots, P_{10}$  – разрывная нагрузка штапельков, сН.

Среднюю действительную разрывную нагрузку вычисляли по формуле

$$P = \frac{P_c}{0,97}, \quad (8)$$

где 0,97 – постоянный коэффициент, характеризующий долю одновременно разрываемых волокон штапелька, полученный экспериментально (для хлопка – 0,675).

Относительную разрывную нагрузку котонированного волокна льна определяли по формуле

$$P_0 = \frac{P}{T_e}, \quad (9)$$

где  $T_e$  – линейная плотность волокна, г/км.

Диаметр волокна  $D$ , который был определен, как показано выше, связан с линейной плотностью  $T_e$  и плотностью волокон  $\gamma$  (для льна  $\gamma = 1,5$ ), поэтому, зная диаметр волокна, можно определить его линейную плотность по формуле [3]

$$d = 35,7 \sqrt{\frac{T_e}{\gamma}}; \quad T_e = \frac{D^2 \cdot \gamma}{(35,7)^2}; \quad T_e = 0,26 \text{ Текс}. \quad (10)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Диаграмма распределения волокон по разрывной нагрузке изображена на рис. 3.

Таблица 3. Результаты расчетов характеристик прочности котонизированных разрядом льняных волокон

Разрывная нагрузка волокна, сН	8,8
Среднее квадратичное отклонение, $S$	0,66
Коэффициент вариации $C_v$ , %	10,34
Относительная разрывная нагрузка, сН/Текс	34,23

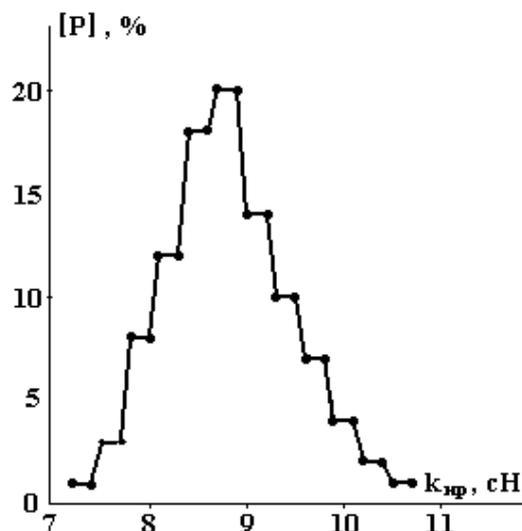


Рис. 3. Диаграмма распределения волокон по разрывной нагрузке

Результаты измерений основных параметров волокон льна после электроразрядного котонирования, сведенные в табл. 4, дают возможность произвести сравнение с аналогичными параметрами хлопковых волокон. Из этих данных видно, что прочность котонированного электрическим разрядом льноволокна превышает в два раза прочность хлопкового волокна.

Следовательно, результаты исследований указывают на возможность в дальнейшем изготавливать из котонина, полученного электроразрядной обработкой, прочную пряжу.

Таблица 4. Сравнительные характеристики котонина и хлопкового волокна

Наименование основных параметров волокна	Котонин	Хлопок
Штапельная длина $L_{шт}$ , мм	35	29 – 39
Диаметр $D$ , мкм	15	10 – 19
Разрывная нагрузка $P$ , сН	8,8	2,4 – 4,8

Таким образом, доказано, что основные параметры и характеристики получаемого подводными электрическими разрядами (в оптимальном режиме) льняного волокна не хуже хлопкового, а по прочности намного превосходят его.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Широков В.П., Владимиров Б.М., Полякова Д.А. Справочник по хлопкопрядению. М., 1985.
2. Кобляков А.И., Кукин Г.Н., Соловьев А.Н. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению / Учебное пособие для вузов. М., 1986.
3. Борзунов И.Г. Бадалов К.И., Гончаров В.Г. Прядение хлопка и химических волокон. М., 1982.
4. Пашин Е.Л. Повышение эффективности использования короткого льноволокна в хлопко- и шерстопрядении // Текстильная промышленность. 1996. № 3. С. 15 – 17.

Поступила 07.07.03

#### Summary

As it follows from a title of the article, it is dedicated to research of spinning capacity of linen fibres, which were cottonizing by electric discharges. During research the installations of estimation yardsticks of optimum linen opening-up to cottonizing process were made. The main asset of cottonizing is the electric discharge. Such yardsticks as length, angle diameter, burst load of a fiber are discussed also. Matching parameters of linen fibres after processing with parameters of fibres of cotton is made.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ГРАФИТОВЫХ ПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТИ. ЧАСТЬ 1

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

### 1. Введение

Благодаря уникальным физическим, механическим, химическим и другим свойствам графита [1] трудно найти такую отрасль промышленности, в которой не было бы потребности в графитовых либо углеродсодержащих материалах.

Электровзрыв (ЭВ) углеродсодержащих стержней (графитовых проводников) привлекает особое внимание в связи с открытием возможности использования их для получения сфероидальных кластеров углерода – фуллеренов [2] и поиском более дешевых современных технологий получения алмазов [3, 4]. Кроме того, ЭВ графитовых проводников представляет научный интерес как процесс неметаллических материалов с проводимостью гораздо большей, чем у диэлектриков, но меньшей, чем у металлов. Литературные сведения по этим вопросам крайне скудны.

В работе [5] приведены качественные зависимости вида рассмотренных взрывных режимов графитовых проводников от соотношений между запасенной энергией  $W_0$  и энергией сублимации проводника  $W_s$ . Кроме того, в [5] утверждается об универсальности, в том числе применимости к ЭВ графитовых проводников, безразмерных комплексов – критериев подобия  $П_1, П_2, П_3$  [6], характеризующих соответственно три его стадии: нарастание тока, фазу взрыва, разряд через продукты взрыва проводника. Эти критерии успешно используются при расчете характеристик ЭВ металлических проводников для беспаузных режимов.

Результаты наших исследований значительно дополнили и выявили существенные отличия от приведенных в [5], особенно по механизму ЭВ графитовых проводников при удельной электропроводности  $\sigma_0 \leq 10^4$  См/м.

Настоящие исследования посвящены выявлению особенностей, определению характеристик и механизма ЭВ графитовых проводников при изменении параметров генератора и проводника; определению возможности управления процессом.

### 2. Методика исследований

В качестве основного метода исследований использовалось осциллографирование силы тока  $I(t)$  в разрядной цепи и напряжения на разрядном промежутке  $U(t)$  с последующей обработкой полученных осциллограмм.

Применялась традиционная электрическая схема [7] с силовыми конденсаторами типа К75-29-А. Коммутатором служил воздушный шаровый разрядник, на который с блока поджига подавался импульс высокого напряжения. Блок поджига запускался прямоугольным импульсом с выхода генератора Г5-60. Одновременно с генератора импульс синхронизации подавался на вход запоминающего двухлучевого осциллографа С8-17.

В прямоугольной металлической разрядной камере емкостью 1,5 л, заполненной жидкостью (технической водой), расположены вертикально два электрода, между которыми с помощью специальных зажимов крепился исследуемый проводник. На дне камеры имелся слив, через который извлекалась жидкость с продуктами взрыва образцов.

Электровзрыв проводников осуществлялся в условиях изменения запасенной энергии конденсаторной батареи  $W_0$  от 12 до 1000 Дж при индуктивности разрядного контура  $L = 2,3$  мкГн. Зарядное напряжение  $U_0$  изменяли от 5 до 40 кВ, а емкость  $C$  конденсаторной батареи от 1 до 3 мкФ.

В качестве исследуемых образцов использовали цилиндрические стержни из прессованного

поликристаллического графита (графитовые проводники) диаметром  $d = 0,3; 0,5; 0,7$  и  $2$  мм. Длину стержней  $l$  изменяли от  $10$  до  $40$  мм, величины удельной электропроводности  $\sigma_0$  составляли от  $5 \cdot 10^3$  до  $2,4 \cdot 10^5$  См/м при плотности графита  $\rho$  от  $1,8 \cdot 10^3$  до  $2,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

В качестве датчиков для измерения тока  $I(t)$  и напряжения  $U(t)$  применяли соответственно коаксиальный низкоомный шунт и экранированный емкостный делитель напряжения, хорошо зарекомендовавшие себя при исследовании металлических проводников.

При расчете характеристик ЭВ с помощью осциллограмм  $I(t)$  и  $U(t)$  индуктивную составляющую сигнала напряжения на разрядном промежутке в основном исключали расчетным путем. Энергию, выделенную в канале разряда, определяли путем численного интегрирования полученных зависимостей  $I(t)$  и  $U(t)$ . Точность измерений контролировали по балансу энергии в разрядной цепи.

Энергию сублимации проводников рассчитывали по формуле:

$$W_s = W_s^{yd} m = W_s^{yd} \pi \cdot \rho a^2 l, \quad (1)$$

где  $W_s^{yd}$  – удельная энергия сублимации материала проводника,  $m$  и  $a$  – исходные масса и радиус проводника соответственно.

Согласно [1], в спектре испаряющегося графита обнаружены как одно-, так и многоатомные молекулы углерода с разными энергиями сублимации. Количество испаряющихся молекул разного вида зависит от температуры испарения. При  $T_0 = 2500$  К отношение  $C_1:C_2:C_3:C_4:C_5 = 1:2,8:4,5:0,35:0,5$ , а энергии сублимации соответственно  $5,9 \cdot 10^7$ ;  $3,42 \cdot 10^7$ ;  $2,18 \cdot 10^7$ ;  $2,0 \cdot 10^7$  и  $1,62 \cdot 10^7$  Дж/кг [1]. Эти данные позволяют определить энергию сублимации, необходимую для образования указанного состава молекул,  $W_s^{yd} \approx 2,9 \cdot 10^7$  Дж/кг, которая и использована для расчетов.

Несмотря на широкое практическое использование графита его теплофизические свойства и поведение в диапазоне температур от  $3000$  К до точки плавления, изучены весьма слабо [8], что затрудняет интерпретацию экспериментальных данных.

В отличие от металлов графит имеет очень высокую температуру плавления. Плавление графита происходит при достижении температуры тройной точки на его фазовой диаграмме твердое тело – жидкость – пар. По различным данным [1, 8, 9], тройная точка находится в диапазоне от  $4000$  до  $5000$  К (а то и  $6800$  К [9]) и давлений  $P^*$  от  $10$  до  $20$  МПа. При меньших давлениях нагретый до этих температур графит испаряется в твердой фазе (возгонка). Следует отметить, что наличие примесей в проводнике снижает температуру его испарения [1]. В выполненных расчетах использовано значение  $P^* = 20$  МПа.

Магнитное давление в проводнике  $P(r)$  оценивали по известной формуле

$$P(r) = \frac{\mu_0 I^2(t)}{(2\pi a)^2} \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right), \quad (2)$$

где  $r$  – расстояние от оси проводника;  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м;  $\mu$  – относительная магнитная проницаемость материала проводника, для графита  $\mu = 1$ .

Максимальное магнитное давление в проводнике (на его оси)  $P_m$  рассчитывалось из (2) при  $r = 0$  и токе  $I(t)$ , равном амплитуде первого импульса тока  $I_{m1}$ . Известно [10], что к моменту времени достижения  $I_{m1}$  для металлических проводников увеличение диаметра  $d$  не превышает 5%.

Результаты расчетов сопоставлялись с фазовой диаграммой графита, что наряду с осциллографированием, высокоскоростной киносъемкой и исследованиями продуктов взрыва позволило полнее выявить особенности и механизм ЭВ графитовых проводников.

### 3. Результаты исследований и их анализ

Рассмотрим ЭВ графитовых проводников с  $\sigma_0 \cong 2 \cdot 10^5$  См/м.

Для сравнения с ЭВ металлических проводников на рис.1 приведены осциллограммы ЭВ медного и вольфрамового проводников диаметром  $d = 0,2$  мм и длиной  $l = 40$  мм. Графитовые стержни той же длины имели диаметр  $0,3$  и  $0,5$  мм и электропроводность  $\sigma_0$  соответственно  $1,97 \cdot 10^5$  и  $2,05 \cdot 10^5$  См/м.

На всех приведенных в работе осциллограммах верхняя кривая – напряжение, нижняя – ток,  $m_u$ ,  $m_i$  и  $m_t$  – масштабы напряжения тока и времени соответственно.

Результаты расчета характеристик ЭВ проводников приведены в табл. 1. Как видно, электропроводность  $\sigma_0$  у графита приблизительно на два порядка ниже, чем у металлов, при этом плотность  $\rho$  меньше в  $4,4$  раза, чем у меди, и в  $9,5$  раза, чем у вольфрама. Энергия сублимации  $W_s$  значительно меньше у металлических проводников (табл.1).

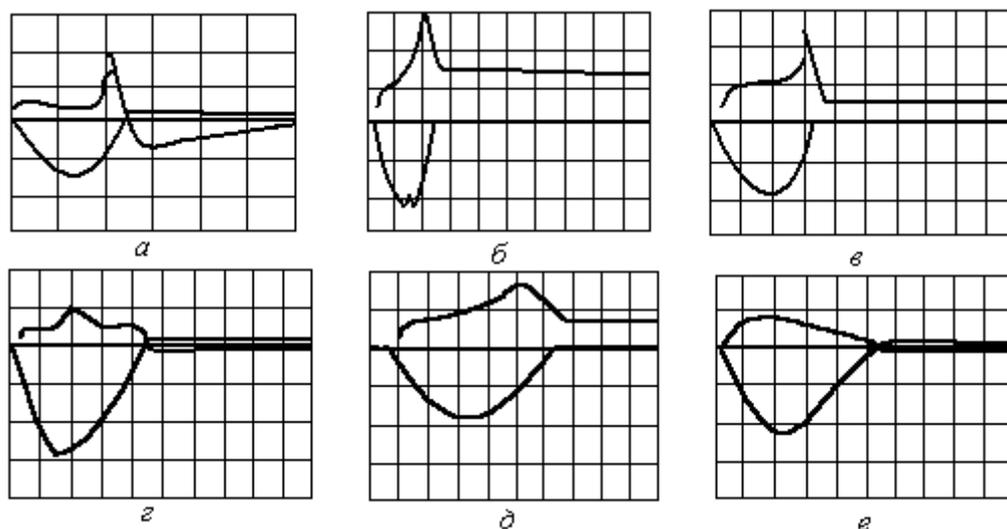


Рис.1. Осциллограммы взрыва медного (а), вольфрамового (з) и графитовых (б, в, д, е) проводников:  $U_0 = 20$  ( а, б, в ) и  $15$  кВ ( г, д, е );  $C = 1$  мкФ;  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м ( б, в, д, е );  $m_U = 10$  кВ/дел;  $m_t = 1$  мкс/дел ( а, б, в, г, е );  $m_t = 0,5$  мкс/дел ( д );  $m_I = 8,6$  кА/дел ( а );  $m_I = 2,6$  кА/дел ( б, в, г, д, е )

Таблица 1. Характеристики электровзрыва металлических и графитовых проводников при  $l = 40$  мм

$d$ , мм	$\sigma_0$ , См/м	$\frac{U_0}{U_m}$	$\frac{W_0}{W_1}$	$W_s$ , Дж	$I_{m1}$ , кА	$N_m$ , МВт	$P_m$ , МПа	$\Pi_1$	$\Pi_2$	Примечание
0,2	$5,7 \cdot 10^7$	$\frac{20}{30}$	$\frac{200}{173}$	60,4	$\frac{12,2}{12,8^*}$	213	474	0,11	0,06	медь рис.1, а
0,2	$1,8 \cdot 10^7$	$\frac{15}{10,3}$	$\frac{112,5}{104}$	97,2	$\frac{7,4}{10,6^*}$	74	174	0,15	0,04	вольфрам рис.1, з
0,3	$1,97 \cdot 10^5$	$\frac{35}{53,5}$	$\frac{572,1}{245,4}$	178	$\frac{8,5}{6,9^*}$	301	102	1,98	6,81	графит рис.2, в
0,3	$1,97 \cdot 10^5$	$\frac{20}{28}$	$\frac{200}{151}$	178	$\frac{5,8}{5,0^*}$	179	97,5	1,98	2,61	графит рис.1, б
0,3	$1,97 \cdot 10^5$	$\frac{15}{15}$	$\frac{112,5}{86}$	178	$\frac{4,7}{4,3^*}$	53	31,5	1,98	1,48	графит рис.1, д
0,3	$1,97 \cdot 10^5$	$\frac{10}{6}$	$\frac{50}{44,4}$	178	$\frac{3,1}{3,5^*}$	18	14,0	1,98	0,65	графит
0,5	$2,05 \cdot 10^5$	$\frac{20}{20}$	$\frac{200}{183}$	400	$\frac{7,8}{7,9^*}$	81	31,4	0,76	0,41	графит рис.1, в
0,5	$2,05 \cdot 10^5$	$\frac{15}{8}$	$\frac{112,5}{110}$	400	$\frac{5,9}{6,9^*}$	45	18,1	0,76	0,23	графит рис.1, е
0,5	$2,4 \cdot 10^5$	$\frac{30,5}{30}$	$\frac{434,4}{403,4}$	479	$\frac{11,8}{10,9^*}$	284	71,0	0,64	0,61	графит рис.2, а
0,5	$1,8 \cdot 10^5$	$\frac{31}{39,7}$	$\frac{448,7}{357}$	441	$\frac{11,6}{10,0^*}$	256	69,7	0,81	0,90	графит рис.2, б

Примечание: звездочкой отмечены расчетные значения  $I_{m1}$ .

Однако полученные осциллограммы ЭВ этих проводников имеют много общего. Это, прежде всего, наличие пика напряжения  $U_m$ , что может свидетельствовать о распространении волны испаре-

ния. Отклонение времени достижения пика напряжения  $t_n$  от четверти периода колебаний тока  $T/4$  при режиме короткого замыкания (КЗ), а также наличие остаточного напряжения на батарее конденсаторов  $U_{ост}$  после первого импульса тока вызвано отклонением размеров проводника от оптимальных, когда энергия первого импульса тока  $W_1 = 0,83W_0$  [6].

Как и для металлических [11], для графитовых проводников характерны токовые паузы с наличием или отсутствием (рис. 2) вторичного пробоя (дуговой стадии ЭВ). Режим ЭВ, представленный на рис. 2, *з*, соответствует режиму осциллограммы, показанной на рис. 1, *б* и полученной при меньшей длительности развертки осциллографа. Отсутствие вторичного пробоя привело к постепенному стеканию заряда конденсаторов через сопротивление разрядного промежутка.

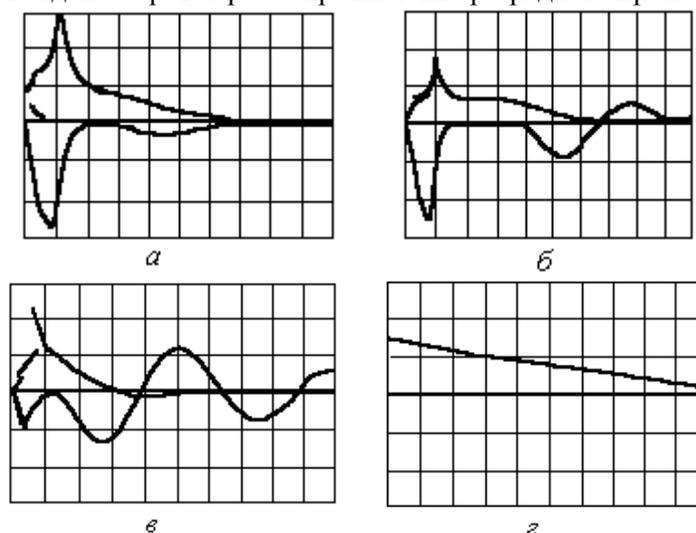


Рис.2. Осциллограммы взрыва графитовых проводников с наличием токовой паузы ( *а*, *б*, *в* ) и отсутствием вторичного пробоя (*з*) при  $l = 40$  мм: *а*)  $U_0 = 30,5$  кВ,  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 2,4 \cdot 10^5$  См/м,  $m_t = 2$  мкс/дел,  $m_U = 10$  кВ/дел,  $m_I = 4,6$  кА/дел; *б*)  $U_0 = 31$  кВ,  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 1,8 \cdot 10^5$  См/м,  $m_t = 2$  мкс/дел,  $m_U = 25$  кВ/дел,  $m_I = 4,6$  кА/дел; *в*)  $U_0 = 35$  кВ,  $d = 0,3$  мм,  $\sigma_0 = 1,97 \cdot 10^5$  См/м,  $m_t = 2$  мкс/дел,  $m_U = 25$  кВ/дел,  $m_I = 8,9$  кА/дел; *з*)  $U_0 = 20$  кВ,  $d = 0,3$  мм,  $\sigma_0 = 1,97 \cdot 10^5$  См/м,  $m_t = 20$  мкс/дел,  $m_U = 10$  кВ/дел,  $m_I = 2,6$  А/дел

Сравнение осциллограмм  $I(t)$  ЭВ графитовых проводников с осциллограммой тока в режиме КЗ показало, что отклонение их друг от друга в момент времени  $t_T$  соответствует уменьшению разрядного тока и изгибу на осциллограмме  $U(t)$ . Известно, что при взрыве металлических проводников время  $t_T$  соответствует переходу материала проводника в жидкую фазу, затем вблизи времени  $t_n$  – в газожидкостную среду, а при  $t = t_n$  – в плазму [10, 11]. Для графитовых же проводников при  $t = t_T$  происходит испарение твердой фазы графита. Режимам, при которых появляется пик на осциллограммах  $U(t)$ , соответствует (согласно высокоскоростным фотограммам процесса) образование светящегося канала разряда, который существует до момента появления токовой паузы либо при ее отсутствии и переходит в канал дугового разряда.

Расчет характеристик ЭВ показал (см. табл. 1), что для металлов и графита амплитуды тока первого импульса и мощности сравнимы по величине. Максимальное магнитное давление в металлических проводниках, имеющих меньший диаметр, больше – 474 и 174 МПа. Для графитовых проводников  $P_m$  изменялось от 14 до 102 МПа.

Пик на осциллограмме напряжения  $U_n$  наблюдался лишь при  $P_m > P^*$ , соответствующего появлению жидкой фазы графита. Причем  $U_n$  может превышать либо быть меньше зарядного напряжения  $U_0$ , но во всех случаях запасенная энергия  $W_0$  больше либо близка к энергии сублимации проводника  $W_s$ .

Из сопоставления приведенных зависимостей мощности  $N(t)$ , выделенной в проводнике и активного сопротивления  $R(t)$ , показанных на рис. 3 с осциллограммами (см. рис. 1), следует, что, как и для металлических, для графитовых проводников максимум кривой мощности  $N_m$  совпадает по времени с пиком напряжения на осциллограмме  $U(t)$  и моментом появления перегиба на возрастающей части кривой сопротивления  $R(t)$ . Этот перегиб у графитовых проводников выражен значительно слабее, чем у металлических.

Зависимость  $N(t)$  для взрыва графитового проводника  $d_n = 0,3$  мм при  $U_0 = 20$  кВ (см. рис. 3, кривая 2) по форме близка к полученным для металлических проводников (кривые 1, 4), но, как и

другие (3, 5, 6), сдвинута по времени к началу процесса. Это может быть вызвано тем, что в отличие от металлических, у графитовых проводников после нагрева процесс начинается не с объемного плавления проводника, а с испарения поверхностных слоев твердой фазы материала проводника (в первую очередь примесей).

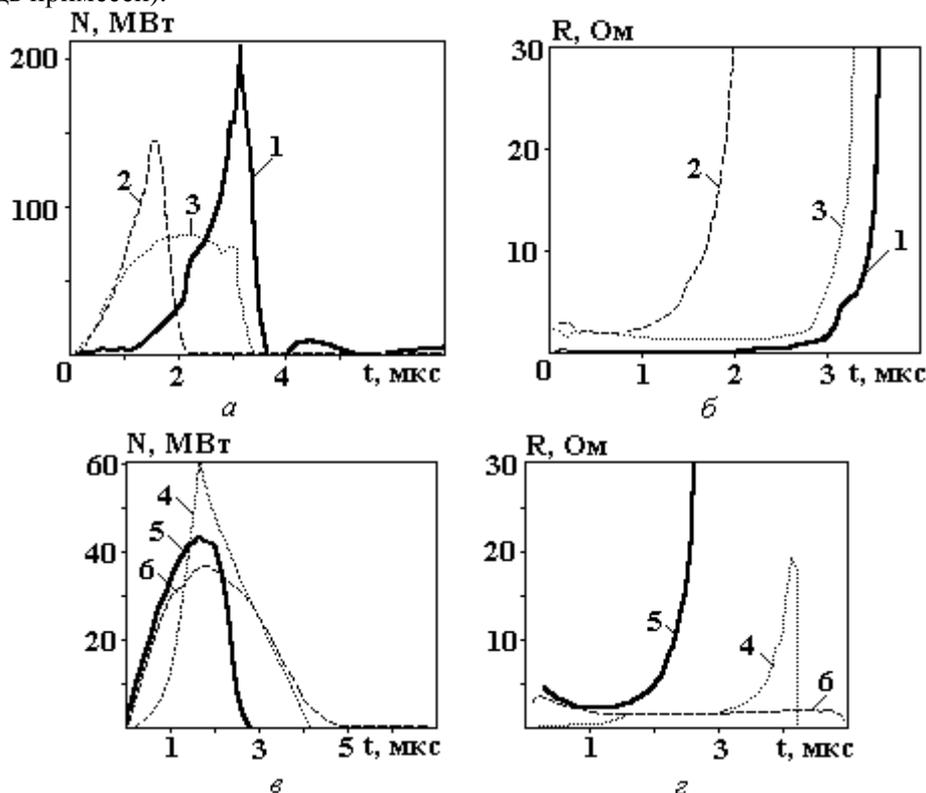


Рис.3. Мощность (а, в) и сопротивление (б, г) взрыва медного, вольфрамового и графитовых проводников при  $l = 40$  мм:  $U_0 = 20$  кВ: 1– медь,  $d = 0,2$  мм; 2– графит  $d = 0,3$  мм; 3– графит,  $d = 0,5$  мм;  $U_0 = 15$  кВ: 4– вольфрам,  $d = 0,2$  мм; 5 – графит,  $d = 0,3$  мм; 6 – графит,  $d = 0,5$  мм

Кроме кривой 2, зависимости  $N(t)$  графитовых проводников имеют (см. рис. 3) не вогнутую, как для металлических, а выпуклую нарастающую часть. Пик на кривых мощности 3 и 5 достигается по времени позже, чем максимальное значение мощности.

Наибольшее отличие от ЭВ металлических проводников наблюдалось при ЭВ графитового проводника  $d = 0,5$  мм при  $U_0 = 15$  кВ (см. табл. 1; рис. 1, е; рис. 3, кривая б), когда отсутствовали пики напряжения  $U(t)$  и мощности  $N(t)$ . При давлении  $P_m < P^*$  длительность процесса выделения энергии соответствовала полупериоду колебаний  $\tau_1 \cong \pi\sqrt{LC}$ . При этом энергия, выделенная за время первого импульса тока  $W_1 \cong W_0$ , но  $W_0 < W_s$  в 3,6 раза. Не наблюдался также и характерный (как после  $t = t_n$ ) резкий спад кривой мощности. Следовательно, механизм разрушения проводника за время процесса ЭВ не изменялся.

Если считать, что вся энергия  $W_1$  израсходована на испарение графита, то удельная энергия  $h^* = W_1/m$  составила бы  $0,8 \cdot 10^7$  Дж/кг, что гораздо меньше, чем  $W_s^{yA}$ . Это свидетельствует о неполном испарении графита.

Очевидно, разрушение проводника происходило за счет неравномерного по объему нагрева его током и объемного парообразования в местах нахождения микронеоднородностей (газовых включений, примесей и пр.).

При  $U_0 = 10$  кВ на осциллограммах взрыва проводников  $d_n = 0,3$  мм и  $d_n = 0,5$  мм пик напряжения также отсутствовал. Уменьшились величины  $N_m$ ,  $I_m$ ,  $P_m$ . При этом энергии  $W_0$  и  $W_1$  близки между собой, но значительно меньше  $W_s$  (см. рис. 4, е; табл. 1, 2).

Для графитовых проводников при снижении напряжения  $U_0$  до 5 кВ (даже при уменьшении  $\sigma_0$  до  $6 \cdot 10^3$  См/м и увеличении диаметра  $d$  до 2 мм) осциллограммы, соответствующие режиму КЗ, как для металлических проводников, не наблюдались. При этом осциллограммы  $I(t)$  и  $U(t)$  имели вид, близкий к приведенным на рис. 1, е, а проводник, в отличие от металлических, разрушался. Следова-

тельно, режим ЭВ, соответствующий рис. 1, *е*, является характерным для графитовых проводников, когда  $W_0 \cong W_1$ , а  $W_0 < W_s$  (при  $W_s^{yd} \approx 2,9 \cdot 10^7$  Дж/кг) и  $P_m < P^*$ .

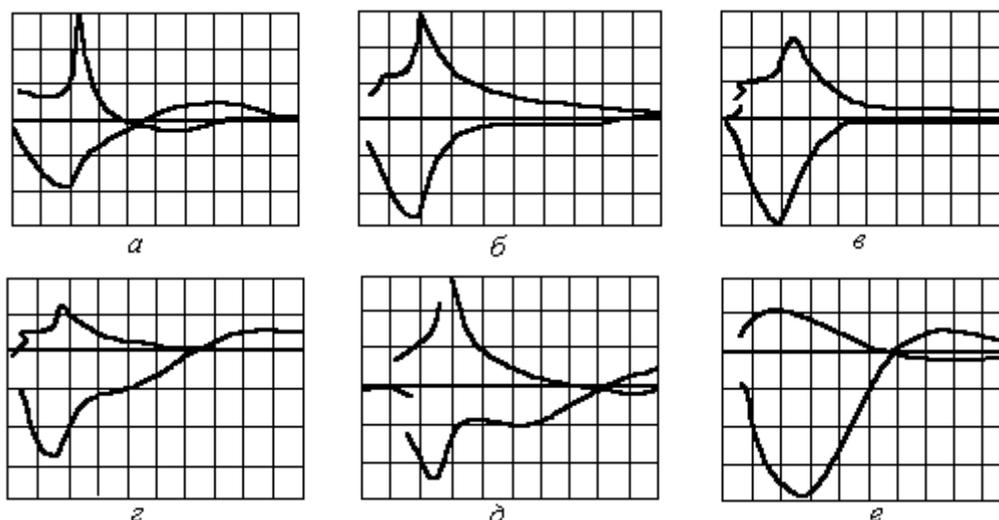


Рис.4. Осциллограммы ЭВ медного (а) и графитовых (б, в, г, д, е) проводников при  $W_1 = (0,82 - 0,99)W_0$ :  $m_t = 1$  мкс/дел: а)  $d = 0,2$  мм,  $l = 40$  мм,  $U_0 = 30$  кВ,  $m_u = 10$  кВ/дел,  $m_i = 8,9$  кА/дел; б)  $d = 0,5$  мм,  $l = 30$  мм,  $U_0 = 28,5$  кВ,  $m_u = 10$  кВ/дел,  $m_i = 4,6$  кА/дел; в)  $d = 0,5$  мм,  $l = 30$  мм,  $U_0 = 28,2$  кВ,  $m_u = 10$  кВ/дел,  $m_i = 4,6$  кА/дел; г)  $d = 0,5$  мм,  $l = 30$  мм,  $U_0 = 30$  кВ,  $m_u = 25$  кВ/дел,  $m_i = 4,6$  кА/дел; д)  $d = 0,3$  мм,  $l = 10$  мм,  $U_0 = 15,1$  кВ,  $m_u = 5$  кВ/дел,  $m_i = 2,7$  кА/дел; е)  $d = 0,5$  мм,  $l = 40$  мм,  $U_0 = 10$  кВ,  $m_u = 5$  кВ/дел,  $m_i = 1,1$  кА/дел

Представляют интерес режимы электровзрыва графитовых проводников, при которых  $W_0 \cong W_1$ , а осциллограмма  $U(t)$  имеет пик напряжения, расположенный по времени ближе к  $t = T/4$  (рис. 4, б, в, г, д). Такие осциллограммы подобны полученным при оптимальном ЭВ металлических проводников. Для сравнения на рис. 4, а приведена осциллограмма ЭВ медного проводника  $d = 0,2$  мм,  $l = 40$  мм, близкая к оптимальной. Характеристики ЭВ медных и графитовых проводников, соответствующих осциллограммам (рис. 4), содержатся в табл. 2. В отличие от описанного выше режима, когда  $W_0 \cong W_1$ , но  $W_0 < W_s$  при  $P_m < P^*$  (см. рис. 1, е; 4, е), здесь  $W_0$  близко к  $W_s$  а давление  $P_m > P^*$ , в 2,6 – 4,3 раза. Величина  $h^*$  для этих режимов близка к  $W_s^{yd}$ , кроме режима с  $d_n = 0,3$  мм,  $l = 10$  мм, когда  $h^* = 5,73 \cdot 10^7$  Дж/кг. Это вызвано отмеченной выше зависимостью  $W_s^{yd}$  от температуры испарения графита, а следовательно, и вида испаряющихся молекул углерода.

Таблица 2. Характеристики ЭВ медного ( $d = 0,2$  мм) и графитовых ( $d = 0,3$  и  $0,5$  мм) проводников при  $W_1 = (0,81 - 0,98)W_0$

$d$ , мм	$l$ , мм	$\frac{U_0}{U_m}$ , кВ	$\frac{W_0}{W_1}$ , Дж	$W_s$ , Дж	$I_{m1}$ , кА	$N_m$ , МВт	$P_m$ , МПа	$\Pi_1$	$\Pi_2$
0,2 (медь)	40	$\frac{30}{30}$	$\frac{420}{340}$	60,4	$\frac{16,9}{14,6^*}$	433	$10^3$	0,12	0,115
0,5	30	$\frac{28,5}{31}$	$\frac{379}{377}$	359	$\frac{12,4}{10,6^*}$	370	78,0	0,51	0,53
0,5	30	$\frac{28,2}{21,5}$	$\frac{371}{369}$	359	$\frac{12,9}{10,5^*}$	228	85,7	0,51	0,52
0,5	30	$\frac{30}{30}$	$\frac{420}{387}$	359	$\frac{12,5}{10,8^*}$	349	79,6	0,51	0,59
0,3	10	$\frac{15,1}{15,2}$	$\frac{106}{88}$	44,5	$\frac{6,1}{4,5^*}$	77,8	52,5	0,54	1,27
0,5	40	$\frac{10}{5}$	$\frac{46,7}{40}$	400	$\frac{4,0}{5,6^*}$	19,5	8,35	0,76	0,10

Примечание: звездочкой отмечены расчетные значения  $I_{m1}$

Очевидно, что сначала происходит испарение внешних слоев проводника. Затем наблюдается более энергоемкий процесс – испарение центральных слоев проводника, находящихся в жидком состоянии. Уменьшение проводящей площади сечения проводника вследствие испарения способствует повышению давления и температуры. Таким образом, для всех режимов, при которых  $P_m > P^*$ , характерно наличие пика на осциллограмме  $U(t)$ .

Увеличение диаметра  $d$  проводника ведет к росту времени  $t_n$ , уменьшению максимального напряжения  $U_m$ , отношения энергий  $W_0/W_s$  и начального напряжения токовой паузы. Уменьшение длины проводника приводит к снижению энергии  $W_s$  и изменению характеристик и механизма ЭВ в соответствии с приведенными выше качественными соотношениями между  $W_0$ ,  $W_1$ ,  $W_s$ ,  $U_n/U_0$ ,  $P_m/P^*$ .

Замечено, что беспазузный ЭВ графитовых проводников достаточно стабильный, поскольку процессы происходят внутри проводника. Стабильность ЭВ с токовой паузой, особенно длительной, значительно снижается после загрязнения рабочей жидкости продуктами ЭВ, что характерно и для взрыва металлических проводников.

Уменьшение  $\sigma_0$  до  $2,6 \cdot 10^4$  См/м при  $d = 0,7$  мм и до  $10^4$  См/м при  $d = 0,5$  мм привело к изменению характера осциллограмм вследствие большего начального сопротивления  $R_0$  проводника. Такой ЭВ, а также процессы в более толстых проводниках рассмотрены во второй части настоящей работы.

#### 4. Критерии подобия

Представляет интерес проверить применимость к ЭВ графитовых проводников критериев подобия  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  [6, 12]

$$\Pi_1 = (R_{\text{ц}} + R_0) \sqrt{C/L}; \quad \Pi_2 = \frac{CU_0^2 \sqrt{C/L}}{d^4 \rho_0 \sigma_0 (\lambda + \gamma)}; \quad (3)$$

где  $R_{\text{ц}}$  – сопротивление элементов разрядной цепи,  $R_{\text{ц}} \cong 0,1 \sqrt{L/C}$ ;  $\lambda$  и  $\gamma$  – удельная теплота плавления и парообразования соответственно.

С целью сравнения с экспериментальными данными использовалась зависимость, приведенная для расчета  $I_{m1}$  металлических проводников [6, 12],

$$I_{m1} \approx 0,5 \Pi_2^{-1/4} U_0 \sqrt{C/L}. \quad (4)$$

Возможность расчета величины  $I_{m1}$  важна для определения давления  $P_m$  по формуле (2) при оценке механизма процесса ЭВ для графитовых проводников.

Для металлических проводников при расчете тока  $I_{m1}$  по формуле (4) пренебрегали критерием  $\Pi_1$  ввиду малого сопротивления  $R_0$ .

В табл. 1, 2 приведены значения критериев  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  и тока  $I_{m1}$ , рассчитанных по формулам (3) и (4) при условии, что  $\lambda + \gamma = W_s^{yd} = 2,9 \cdot 10^7$  Дж/кг. Значения критериев  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  для графитовых проводников значительно больше, чем для металлических, и изменялись в диапазоне 0,51 – 1,98 и 0,1 – 6,81 соответственно. Меньшие  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  наблюдались в режимах, когда  $W_0 \cong W_1$  (см. табл.2), большие – при  $d = 0,3$  мм,  $U_0 \geq 20$  кВ (см. табл. 1). При этом расчетные значения  $I_{m1}$  практически совпадали либо отличались от экспериментальных в основном менее чем на 20%. Наибольшее отличие наблюдалось при крайних значениях критерия  $\Pi_2$ .

В работе [13] для расчета  $I_{m1}$  ЭВ металлических проводников в формуле, на основе которой получена (4), имеется множитель  $\Pi_1^{1/3}$ . Согласно расчетам, для рассмотренных ЭВ графитовых проводников введение в формулу (4) этого множителя целесообразно, когда  $\Pi_1 > 1$  и  $\Pi_2 > 2$ . Это существенно увеличивает  $I_{m1}$  и приближает для  $d = 0,3$  мм,  $U_0 > 20$  кВ расчетные значения  $I_{m1}$  к экспериментальным.

Аналогичное увеличение расчетных значений  $I_{m1}$  получается при использовании в формуле (3), (4) вместо  $W_s^{yd} \approx 2,9 \cdot 10^7$  Дж/кг величины  $W_s^{yd} \approx 5,9 \cdot 10^7$  Дж/кг. Это соответствует преимущественному содержанию в углеродном паре одноатомных молекул  $C_1$ , что вполне возможно при  $d = 0,3$  мм и высоких  $U_0$  либо малой длине ( $l = 10$  мм).

Для режимов,  $W_0 < W_s$  и  $P < P^*$  (рис. 1, e; 4, e), приближение к экспериментальным обеспечивает использование  $W_s^{yd} \leq 2,1 \cdot 10^7$  Дж/кг, что соответствует преимущественному содержанию в паре многоатомных молекул углерода.

## 5. Заключение

Исследования электровзрыва (ЭВ) графитовых проводников  $d \leq 0,7$  мм при  $\sigma_0 \geq 10^5$  См/м показали, что между ЭВ графитовых и металлических проводников много общего, но есть существенные различия в характеристиках, а также механизме процесса ЭВ. Показана возможность управления ЭВ графитовых проводников при использовании полученных качественных соотношений для выбора необходимого режима и механизма процесса, а также расчета амплитуды первого импульса тока и максимального магнитного давления при отсутствии осциллограмм ЭВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мармер Э.Н. Углеродистые материалы. М., 1973.
2. Богуславский Л.З., Гук И.П., Кускова Н.И., Хайнацкий С.А. Электровзрывной метод получения фуллеренов // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 30 – 34.
3. Верещагин Л.Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия. М., 1982.
4. Бушман А. В., Воробьев В. С., Рахель А. Д., Фортон В.Е. О возможности электровзрывного синтеза искусственных алмазов // ДАН СССР. 1990. Т. 315. №5. С. 1124 – 1126.
5. Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Петриченко В.Н., Хайнацкий С. А. Электрический разряд в графите и его особенности // Электронная обработка материалов. 2002. № 3. С. 32 – 38.
6. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
7. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект. М.; Л., 1955.
8. Шейндлин М.А., Сенченко В.Н. Экспериментальное исследование термодинамических свойств графита в окрестности точки плавления // ДАН СССР. 1988. Т. 293. № 6. С. 1383 – 1386.
9. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 141 – 153.
10. Коваль С.В., Кривицкий Е.В., Раковский Г.В. Исследование высокотемпературных свойств металлов методом подводного электрического взрыва проводников // Препринт № 7. ПКБЭ АН УССР. Николаев, 1989.
11. Взрывающиеся проволоки / Под ред. А. А. Рухадзе. М., 1963.
12. Шолом В.К. Исследование процессов преобразования электрической энергии при подводном электрическом взрыве проводников // Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1975.
13. Азаркевич Е.Н. Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников // Журнал техн. физики. 1973. Т. 45. Вып. 1. С. 141 – 145.

Поступила 08.10.03

## Summary

Peculiarities and electrotechnical characteristics of electrical explosion of graphite conductors (EE) with diameter 0.3 – 0.7 mm and specific conductivity not less than  $10^5$  Sm/m are determined. Qualitative relations for choosing of a necessary mode and mechanism of EE are obtained. The possibility of calculation of amplitude of the first pulse of a current and magnetic pressure for EE graphite conductors is shown.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ БЕСКОНТАКТНОГО ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

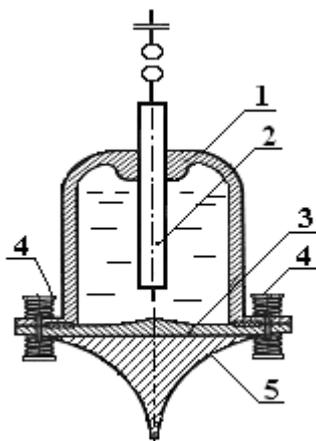
*Институт импульсных процессов и технологий Национальной академии наук Украины,  
проспект Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

Электроразряд как инструмент воздействия на материал может быть контактным и бесконтактным. Контактное электроразрядное дробление происходит в жидкости, в большей степени в воде, при непосредственном контакте канала разряда с материалом дробления, бесконтактное дробление – без контакта канала разряда с материалом дробления может быть мокрым (жидкая среда) или сухим. В бесконтактном дроблении электроразряд осуществляется в замкнутом объеме, и нагрузка на объект разрушения передается от канала разряда через ударный инструмент.

Целью данной работы является разработка методики расчета параметров разрушения бесконтактного электроразрядного дробления. В работе расчетным путем определены давление в канале разряда на основных его стадиях развития и установлена динамическая нагрузка на разрушаемый материал. Полученный результат определяет возможности бесконтактного электроразрядного дробления. Теоретическими расчетами установлено и экспериментально подтверждено, что бесконтактное электроразрядное дробление применимо для разрушения самых высокопрочных материалов.

Основным параметром динамического воздействия на разрушаемый объект является импульсное давление  $P_{\phi}$ , передаваемое ударным инструментом (УИ). Источником импульсного давления является электрическая энергия  $W_0$ , запасаемая в батарее конденсаторов и преобразуемая в движении УИ – днище камеры с долотом, при электрическом разряде в воде внутри разрядной камеры ограниченного объема.

Схема электрогидроимпульсного разрядного инструмента приведена на рис. 1. Технические параметры технологического узла представлены в табл. 1.



*Рис. 1. Технологический узел: 1 – разрядная камера, 2 – электрод, 3 – днище, 4 – пружины, 5 – долото*

*Таблица. 1. Основные параметры технологического узла*

Запасенная энергия, $W$ , кДж	0,624 – 2,5
Рабочее напряжение, кВ	50
Масса техузла, кг	45
Диаметр нижней части долота, мм	30

Закон движения ударного инструмента описывается неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + g \frac{dx}{dt} + k_{ж} \cdot x = f(t), \quad (1)$$

где  $m$  – масса УИ,  $x$  – перемещение УИ,  $k_{ж}$  – коэффициент жесткости,  $g$  – коэффициент сопротивления среды,  $f(t)$  – силовая функция времени.

Разделив уравнение (1) на массу, получим уравнение движения центра днища камеры

$$\ddot{x} + 2k\dot{x} + \omega^2 x = \frac{1}{m} f(t). \quad (2)$$

Коэффициент  $2k$  характеризует сопротивление воздуха движению днища камеры

$$2k = \frac{S_d \rho_{в} c_b}{m} = \frac{0,1235 \cdot 1,3 \cdot 332}{35} = 1,52 \frac{1}{c}, \quad (3)$$

где  $S_d$  – площадь днища,  $\rho_{в}$  – плотность воздуха,  $c_b$  – скорость звука в воздухе.

Коэффициент  $\omega^2$  (круговая частота) характеризует сопротивление пружин и разрушаемого материала движению ударного инструмента.

В качестве амортизатора выбраны 24 тарельчатые пружины диаметром 40 мм и индивидуальной жесткостью  $\kappa_{+ж} = 175$  Н/м, установленные на 6 болтах по 4 штуки на каждом.

В качестве разрушаемого объекта использована литейная форма из жидкостекольных смесей с пределом прочности  $\sigma_{сж} = 50$  МПа.

В работе [1] приведена табличная зависимость плотности плиты  $\rho$ , давления  $P$  и перемещения  $x$ . По этим данным получена эмпирическая зависимость

$$P = 75(\rho \cdot 10^{-3} - 1)^3 x \left[ \frac{H}{M^2} \right], \quad (4)$$

$$\omega^2 = \frac{S_d \cdot 75(\rho \cdot 10^{-3} - 1)^3 + k_3}{m} = \frac{0,0707 \cdot 75 \cdot 0,0156 \cdot 10^6 + 2,6 \cdot 10^6}{35} = 7,65 \cdot 10^4 \frac{1}{c^2}.$$

В данном случае имеем условие  $k^2 \ll \omega^2$ .

Поэтому уравнение (2) можно переписать в упрощенном виде:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{1}{m} f(t). \quad (5)$$

Электроразряд состоит из трех временных режимов  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  – времени стадий развития канала разряда развития и схлопывания парогазовой полости (ПП):  $\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени расширения ППП,  $\tau_3 - \tau_2$  – промежуток времени схлопывания ППП,  $P_k$  – давление в канале разряда,  $P_n$  – давление внутри ППП,  $P_1, P_2, P_3$  – давления внутри разрядной камеры в соответствующие промежутки времени ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ ).

Силовая функция времени  $f(t)$  для промежутка времени  $\tau_1$  запишется в следующем виде:

$$f(t) = G + F_K(t) + S_d \cdot P(t), \quad (6)$$

где  $F_K(t)$  – сила воздействия канала разряда на днище разрядной камеры;  $S_d$  – площадь днища;  $G$  – вес разрядной камеры.

В соответствии с предложением о линейном изменении давления внутри разрядной камеры [2] в пределах времени от 0 до  $\tau_1$

$$P = b_1(t), \quad (7)$$

где

$$b_1 = \frac{P_1}{\tau_1}.$$

$F_K(t)$  – силу воздействия канала разряда на днище для разрядных камер, наполненных водой, запишем как  $F_m(1 - a^t)$ .

Подставив уравнения (7) в (6), получим силовую функцию во времени первой стадии для развития канала разряда.

$$f(t) = G + F_m(1 - a^{-t}) = S_d b_1(t), \quad (8)$$

где

$$F_m = \frac{(\gamma_1 - 1) \cdot \eta \omega_0}{l},$$

$l$  – величина разрядного промежутка.

Подставив уравнения (8) в (5), получим неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\ddot{x} = \omega^2 x = \frac{G}{m} + \frac{F_m}{m}(1 - a^{-t}) + \frac{S_d b_1}{m} t. \quad (9)$$

Решение уравнения определяет ускорение, скорость и перемещение передающего элемента – днища с поршнем:

$$\ddot{x}_1 = \frac{1}{m} (G + F_m + S_0 P_1), \quad (10)$$

$$\dot{x}_1 = \frac{\tau_1}{m} \left( G + F_m \left( 1 - \frac{1}{n(l_n \Delta)} \right) \right) + \frac{1}{2} S_d P_1, \quad (11)$$

$$x_1 = \frac{\tau_1^2}{2m} \left( G + F_m \left[ 1 - \frac{7,2 + l_n \Delta}{(9,2 + l_n \Delta)^2} \right] + \frac{1}{3} S_d P_1 \right), \quad (12)$$

где  $\tau_1$  и  $P_1$  – время и давление в конце канальной (первой) стадии соответственно.

По предварительным расчетам [2] максимальное давление в разрядной камере не превышает 50 МПа. В используемой в разрядных камерах проточной технической воде при температуре 20°C растворено от 0,6 до 0,65% кислорода [3]. Можно предположить, что при сравнительно низких давлениях в разрядных камерах сжимается не вода, а растворенный в ней газ. Поэтому в этом случае для нахождения давления  $P_1$  нужно использовать не уравнение для массового баланса, а уравнение объемного баланса

$$V_1 = V_H + V_{1TP} + V_{1d} - V_{1K}, \quad (13)$$

где  $V_1$  – объем растворенного газа в конце канальной стадии;  $V_H$  – объем растворенного газа при атмосферном давлении (начальный объем);  $V_{1TP}$  – вытолкнутый объем через патрубок (рис. 1) за один разряд;  $V_{1d}$  – увеличение объема за счет движения днища;  $V_{1K}$  – объем канала разряда.

$$V_H = v \cdot V, \quad (14)$$

где

$$v = 6,35 \cdot 10^{-3}.$$

$$V_{1d} = S_d x_1. \quad (15)$$

Предполагая процесс сжатия растворенного в воде газа адиабатическим, получим давление внутри разрядной камеры в конце канальной стадии разряда

$$P_1 = P_H \left[ \left( \frac{V_H}{V_1} \right)^{\gamma_2} - 1 \right] \cdot 10^{-6}, \quad (16)$$

где  $P_H = 10^5$  Па;  $\gamma_2 = 1,4$ .

Решая совместно методом последовательных приближений – системы уравнений (7) – (16) при  $t = \tau_1$ , получим давление в разрядной камере  $P_1$ , подставив которое в уравнения (10) – (12), получим ускорение, скорость и перемещение ударного элемента в конце канальной стадии.

На стадии роста ПГП силовая функция уравнения (6) может быть представлена в виде

$$f(x) = G + F_n (t - \tau_1) + S_d \cdot P(t - \tau_1), \quad (17)$$

где  $F_n$  – сила квазистатического давления  $P_n$  в ПГП на днище камеры.

Из графика  $P = f(t)$  (рис. 2) во временном промежутке  $\tau_2 - \tau_1$

$$P_n = P_{K1} - b_n(t - \tau_1), \quad (18)$$

где

$$b_n = \frac{P_{K1} - P_2}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (19)$$

Давление внутри камеры

$$P = P_1 + b_2(t - \tau_1), \quad (20)$$

где

$$b_2 = \frac{P_2 - P_1}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (21)$$

Из уравнения внутренней энергии идеального газа, заполняющего объем  $V_n$  ПГП [3]:

$$V_K = (\gamma_3 - 1) \frac{W}{P_n}, \quad (22)$$

где  $\gamma = 1,33$  – показатель адиабаты парогазовой системы в ПГП.

Если считать форму ПГП цилиндром с диаметром, равным высоте, то площадь воздействия давления  $P_n$

$$S_n = 0,44 \left( \frac{W}{P_n} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (23)$$

Если предполагать форму ПГП полусферой, то

$$S_n = 0,46 \left( \frac{W}{P_n} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (24)$$

Примем среднюю величину коэффициента

$$S_n = 0,45 \left( \frac{W}{P_n} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (25)$$

Сила воздействия ПГП на днище

$$F_n = 0,45 \left( \frac{W}{P_n} \right) P_n. \quad (26)$$

Подставив уравнения (18) – (21) в (17), получим силовую функцию

$$f_2(t) = G + S_0 \left( P_1 + \frac{P_2}{\tau_2} \cdot \frac{1 - \bar{P}_1}{1 - \tau_2} t \right) + 0,45 \left( \frac{W}{P_k} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{t - \bar{P}_2 \cdot \bar{\tau}_1 - (1 - P_2) \frac{t}{\tau_2}}{1 - \tau_1} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (27)$$

где  $\bar{P}_1 = \frac{P_1}{P_2}$ ;  $\bar{P}_2 = \frac{P_2}{P_K}$ ;  $\bar{\tau} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$ .

Дифференциальное уравнение движения ударного инструмента для стадии расширения ПГП примет вид:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{1}{m} f_2(t - \tau_1). \quad (28)$$

Решив уравнение (28), получим ускорение, скорость и перемещение передающего ударного элемента – днища с долотом за время  $dx/dt$ :

$$\begin{aligned} \ddot{x} = \frac{1}{mB_3} \left\{ G \left( 1 - \frac{1}{3} \omega^2 \tau_2^2 \right) + F_m \left[ B_3 P_2^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{7} \omega^2 t^2 \left( 1 + \frac{1}{4} \omega^2 \tau_2^2 \right) \right] - \right. \\ \left. - \omega^2 m \left[ \bar{x}_1 \tau_2 + x_1 \left( 1 - \frac{1}{3} \omega^2 \tau_2^2 \right) \right] + S_d P_2 \left[ 1 + B_1 \left( 1 - \frac{1}{3} \omega^2 \tau_2^2 \right) \right] \right\}, \quad (29) \end{aligned}$$

$$\dot{x}_2 = \frac{\tau_2}{mB_3} \left\{ G + F_m \left[ \frac{3}{4} + \frac{\omega^2 \tau_2^2}{14} \left( 1 - \frac{\omega^2 \tau_2^2}{8} \right) \right] + \frac{1}{2} S_d P_2 \left[ 1 + 2B_1 \left( 1 - \frac{\omega^2 \tau_2^2}{12} \right) \right] + \frac{m}{\tau_2} \left[ \bar{x}_1 \left( 1 - \frac{\omega^2 \tau_2^2}{3} \right) + \frac{x_1}{\tau_2} \right] \right\}, \quad (30)$$

$$x_2 = \frac{\tau_2^2}{2mB_3} \left\{ G + \frac{3}{7} F_m (1 + B_2) + S_d P_2 \left( B_1 + \frac{1}{3} \right) \frac{2m}{\tau_2^2} \left[ \dot{S}_1 \tau_2 + S_1 \left( 1 - \frac{1}{3} \omega^2 \tau_2^2 \right) \right] \right\}. \quad (31)$$

Входящие в уравнения (29) – (31) комплексы имеют вид:

$$B_1 = \frac{P_1 - \bar{\tau}_1}{1 - \bar{\tau}_1}; \quad B_2 = 1 + \frac{1}{2} \omega^2 t_2^2; \quad B_3 = 1 + \frac{1}{6} \omega^2 t_2^2.$$

Время окончания роста ПГП

$$\tau_2 = k_\tau \cdot \tau_{02}, \quad (32)$$

где  $\tau_{02}$  – время первого полупериода первой пульсации ПГП при разряде в открытом объеме [1]

$$\tau_{02} = 0,57 \frac{W^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{2}}}{P_2^{\frac{5}{6}}}; \quad (33)$$

$k_\tau$  – временной коэффициент, учитывающий влияние ограниченности объема [2]

$$k_\tau = (1 + 0,216\varphi + 0,783\varphi^2) \cdot (1 + 0,15\Psi), \quad (34)$$

где

$$\varphi = \frac{R_m}{R_p}, \quad (35)$$

$$\Psi = \frac{R_m}{h}, \quad (36)$$

$R_m$  – максимальный радиус ПГП [2]

$$R_m = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{W}{\pi P_2}}, \quad (37)$$

$R_p$  – радиус цилиндрической разрядной камеры;  $h$  – расстояние от центра сферической ПГП до днища камеры.

В данном случае  $h = R_p$ .

Уравнение объемного баланса для стадии роста ПГП:

$$V_2 = V_{2p} + V_{2TP} + V_{2d} - V_{2n}, \quad (38)$$

где  $V_{2p}$  – объем сжатого давления  $P_2$  растворенного газа

$$V_{2p} = V_1 \left( \frac{1 + P_1 \cdot 10^{-5}}{1 + P_2 \cdot 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{\gamma_1}}, \quad (39)$$

где  $\gamma_2 = 1,4$ ,  $V_{2TP}$  – объем вытолкнутой через трубопровод воды

$$V_{2TP} = 4,675 \cdot 10^{-6} \tau_2 (1 - \tau_1) \sqrt{P_2}, \quad (40)$$

$V_{2d}$  – увеличение объема разрядной камеры за счет перемещения днища  $x_2$

$$V_{2d} = S_d \cdot x_2, \quad (41)$$

$V_{2n}$  – объем ПГП при давлении  $P_2$  в конце стадии роста

$$V_{2n} = V_{K_1} \left( \frac{1 + P_{K_1} \cdot 10^{-5}}{1 + P_2 \cdot 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{\gamma_3}}, \quad (42)$$

$\gamma_3 = 1,33$ .

По полученным с помощью уравнений (13) и (38) величинам объемов растворенного газа  $V_1$  и  $V_2$  и давлению в разрядной камере  $P_1$  определяем давление  $P_2$  – в конце стадии разряда

$$P_2 = \left[ (1 + P_1 \cdot 10^{-5}) \cdot \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma_2} - 1 \right] \cdot 10^5. \quad (43)$$

Методом последовательных приближений с помощью уравнений (31) – (43) определяем давление  $P_2$  в конце стадии роста ПГП в разрядной камере.

На стадии схлопывания ППП силовая функция (6) в уравнении (5) для стадии схлопывания ППП

$$f_3(t) = G + S_d \cdot P(t - \tau_2). \quad (44)$$

Во временном промежутке  $\tau_3 - \tau_2$

$$P = P_2 - b_3(t - \tau_2), \quad (45)$$

где

$$b_3 = \frac{P_2}{\tau_2}. \quad (46)$$

Принимаем допущение, что  $\tau_3 - \tau_1 = 2(\tau_2 - \tau_1)$ ,

$$\tau_3 = 2\tau_2 \left(1 - \frac{1}{2} \bar{\tau}_1\right). \quad (47)$$

Дифференциальное уравнение движения днища с долотом для стадии схлопывания ППП примет вид:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{1}{m} f_3(t - \tau_2). \quad (48)$$

Решение уравнения (48) определяет ускорение и скорость передающего инструмента – днища с долотом в зависимости от давления  $P_2$  и времени  $\tau_2$ ,

$$\ddot{x}_3 = \frac{1}{mB_2} \left\{ G - \frac{\omega^2 \tau_2^2}{B_3} \left[ \frac{2}{3} G + \frac{9}{7} F_m + S_d P_2 \left( 1 + \frac{2}{3} B_{11} \right) \right] \right\}, \quad (49)$$

$$\dot{x}_3 = \frac{\tau}{mB_2 B_3} \left\{ G \left( \bar{\tau}_1 + \frac{2 + \omega^2 \tau_2^2}{B_3} + F_m \left( \frac{3}{4} + \bar{\tau}_1 - \frac{5}{14} \omega^2 \tau^2 \right) + S_d P_2 \left[ 2 + \frac{1 + 2B_1}{2B_3} + \frac{1}{2} \bar{\tau}_1 + \frac{\omega^2 \tau_2^2}{B_3} \left( \frac{7}{8} + \frac{2}{3} B \right) \right] \right) \right\}. \quad (50)$$

Количество движения передающего элемента за время  $\tau_3$  равно сумме количеств движения по трем рассмотренным стадиям разряда

$$m(\dot{x}_3 - \dot{x}_0) = m(\dot{x}_1 - \dot{x}_0 + \dot{x}_2 - \dot{x}_1 + \dot{x}_3 - \dot{x}_2) = m\dot{x}_3. \quad (51)$$

Исходя из закона равенства суммы количеств движения импульсу сил за время  $\tau_3$ , получим давление ударного элемента на объект разрушения:

$$P_\Phi = \frac{m\dot{x}_3}{2\tau_2 S_d}, \quad (52)$$

где  $S_d$  – площадь соприкосновения ударного элемента (долота) с объектом разрушения;  $\dot{x}_3$  – скорость ударного инструмента, определяемая с помощью уравнения (50).

Подставив уравнение (50) в уравнение (52) и упростив выражение, получим

$$P_\Phi = \frac{1}{2} P_2 \left( \frac{d_d}{d_K} \right)^2 \left( 2,5 + B_1 + \frac{2G + 0,75F_m}{S_d P_2} \right), \quad (53)$$

где  $d_d$  – диаметр днища;  $d_n$  – диаметр острия долота.

Результаты расчета параметров процесса разрушения приведены в табл. 2.

Таблица. 2. Результаты расчета электроразрядного ударного инструмента

Параметры	Численные значения		
Запасенная энергия, Дж	625	1250	1875
КПД	0,359	0,357	0,356
Время канальной стадии, мс	0,103	0,117	0,125
Время роста ППП, мс	0,76	0,89	0,97
Энергия разряда, Дж	224	438	667
Разрядный промежуток, мм	14	18,5	22
Давление в камере разряда, МПа	6,0	9,75	12,8

Перемещение днища, мкм	0,73	1,45	2,07
Скорость днища, м/с	0,014	0,0215	0,029
Ускорение днища, м/с <sup>2</sup>	157	265	340
Давление в камере от развития ПГП, МПа	1,83	2,12	2,29
Перемещение, мм	0,25	0,427	0,58
Скорость, м/с	1,05	1,55	1,96
Ускорение, м/с <sup>2</sup>	3050	3820	4300
Скорость острия долота, м/с	7,2	9,25	10,85
Ускорение острия долота, м/с <sup>2</sup>	1,61	2,88	3,83
Давление на острие долота, МПа	607	684	740

По результатам расчета построен график зависимости давления  $P$  в канале разряда, ПГП разрядной камере от времени  $t$  разряда и запасенной энергии  $W_0$  (рис. 2).

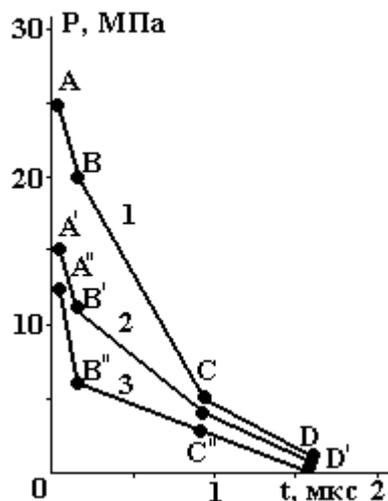


Рис. 2. Зависимость давления от времени разряда трех режимов стадии развития канала разряда [1] для различных значений запасенной энергии  $W$ : 1 – 0,625; 2 – 1,25; 3 – 1,875 кДж.  $AB$ ;  $A'B'$ ;  $A''B''$  – участки давления в канале разряда;  $BC$ ;  $B'C'$ ;  $B''C''$  – участки давления в ПГП;  $CD$ ;  $C'D'$ ;  $C''D''$  – участки давления в разрядной камере

Таким образом, электроразрядным ударным инструментом возможно разрушение любых хрупких высокопрочных материалов. Бесконтактное электроразрядное разрушение может быть использовано в технологиях сухого дробления материалов. Затраты энергии для разрушения зависят от размеров исходного материала и его прочности. Расчет этих показателей будет изложен в следующей работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин Г.Ф. К теории уплотнения литейных форм // Инженерно-физический журнал. 1958. № 9. С. 63 – 73.
2. Дорофеев С.А. Определение электрического КПД и расчет оптимального межэлектродного промежутка при высоковольтном импульсном разряде в воде // Электронная обработка материалов. 1978. № 5. С. 36–39.
3. Нагульных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.

Поступила 06.11.03

#### Summary

In work the design procedure of parameters of contactless electrodischarge destruction of fragile nonmetallic materials is stated. In a technique the circuit is shown and calculations of transformation of electric energy in mechanical are executed in view of transitive stages from the channel of the category through transmitting elements (the shock mechanism) up to destroyed object. On the basis of laws of physics the mathematical model of calculation of parameters of dry contactless discharge destruction of fragile nonmetallic materials is developed. For scientists and the technical officers occupied with development of electrodischarge technologies.

## КОРРОЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛАКИРОВАННОЙ БЕЛОЙ ЖЕСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

*\*Технологический факультет  
Сараевского Сербского университета, г. Зворник,  
Республика Сербская, Босния и Герцеговина  
\*\*Институт пищевой технологии и биохимии,  
Сельскохозяйственный факультет Белградского университета  
ул. Неманина, 6, 11080, Земун, Белград, Сербия и Черногория*

Проблемой коррозии жестяной тары для фруктов и овощей занималось значительное число авторов. При этом скорость коррозии определялась различными электрохимическими методами [1–6]. В этой статье используется метод спектроскопии электрохимического импеданса применительно к исследованию лакированной белой жести, из которой изготавливаются жестяные банки, содержащие смесь органических кислот, являющейся естественным продуктом (например, вишней). Растворы лимонной кислоты содержатся в естественном состоянии в сливе, растворы яблочной кислоты содержатся в каше абрикоса. Растворы NaCl содержатся в продукте стерильного гороха. Эти продукты чаще всего являются составными частями продуктов, находящихся в консервной таре. Очевидно, что коррозию консервной тары с пищевыми продуктами можно анализировать и измерять методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), на что уже указывалось в литературе [7–11].

Целью настоящей работы – моделирование условий, создаваемых внутри тары с консервами и определение степени повреждений лака под воздействием органических кислот при использовании метода СЭИ. Это позволяло разработать методы определения скорости коррозии лакированной белой жести для тары, наполненной соответствующими органическими кислотами, используемыми в пищевой промышленности.

### **Экспериментальная часть**

*Материалы и методы.* В работе использована электрохимическая ячейка объемом 200 см<sup>3</sup> с неизотермической связью рабочего электрода и электрода сравнения. В качестве рабочих электродов использованы пластины размерами 1×1 см, вырезанные из консервных банок из лакированной белой жести (“Сартид 1913 д.д.” “Белые жести”, г. Шабац), толщиной 0,26 мм, покрытые слоем олова 8,4/8,4 г/м<sup>2</sup>, краскат (Т-3) с нанесением золотисто-желтого лака 5,2 г/м<sup>2</sup>.

Банки, наполненные соответствующими органическими кислотами, складировались в течение 36 месяцев при температуре 35–37<sup>0</sup>С.

Вспомогательным электродом была сетка, изготовленная из платиновой проволоки диаметром 0,3 мм. Электродом сравнения сослужил насыщенный каломельный электрод (НКЭ).

Электрохимическая ячейка была герметичной, и на ней монтировалась плоская крышка с отверстиями, через которые были проведены трубки, подводящие азот, (а также для удаления азота) и токоподводы для платинового и насыщенного каломельного электродов.

Блок-схема измерительной системы СЭИ изображена на рис.1.

Электрохимическая ячейка связана с прибором для анализа частотного отклика. Использована установка фирмы Princeton Applied Research (PAR), SAD, модель 5301. Установка для анализа частотного отклика содержит несколько отдельных частей: генератор входного сигнала (ГВС), который обеспечивал изменение частот синусоидальной формы в интервале от 5·10<sup>-2</sup> до 6·10<sup>4</sup> Hz; потенциостат-гальваностат, модель 273, фирмы PAR, SAD, фазочувствительный детектор, (ФОД) и усилитель модели 5206, который при сравнении входной и выходной волны измерительной ячейки

дает разницу в фазовых углах между ними и отношение их максимальных амплитуд. Получаемый сигнал регистрировался на X-Y принтере модели 2000 Recorder Firms Huston Instruments, SAD.

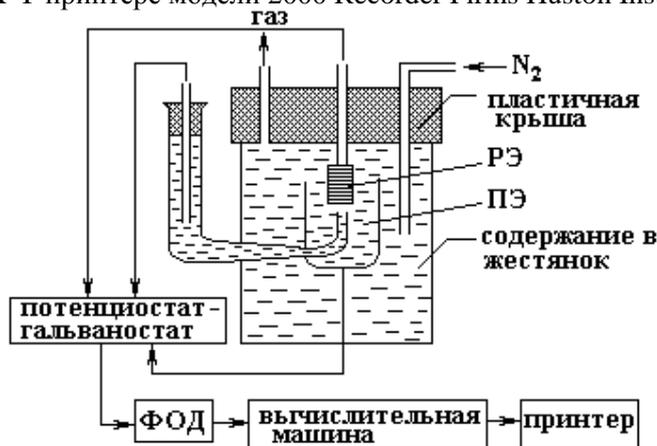


Рис. 1. Блок схема измерительной системы: РЭ – рабочий электрод; ПЭ – вспомогательный электрод (Pt); ФОД – фазочувствительный детектор

Установка для анализа частотного отклика коммутировалась с ЭВМ IBM PC2, в память которой вносились все данные с помощью программы IDA. На этой основе осуществлялась комплексная обработка измерений, их изображение в виде определенного эквивалентного контура и вычисление конечного результата.

Что касается способа измерения, то в каждом отдельном эксперименте были измерены параметры, определяющие электрохимический импеданс ячейки вместе с системным варьированием частот внутри упомянутого объема. В работе выбран шаг изменения частот от 10 точек при переходе от высоких к низким частотам.

Все опыты проводились в атмосфере чистого азота, которая создавалась так, что экстрачистый азот пропускали через раствор для очистки газа сквозь колонны наполненные  $P_2O_5$  и, наконец сквозь колонну с молекулярными ситами объема  $3 \cdot 10^{-10}$  м. Раствор для очистки азота состоял из аммонийметаванадата ( $NH_4VO_3$ ), HCl,  $3xD_{вод}$ , а на дне емкости находились 25 г амальгамированного цинка чистоты 99,999 [12, 13].

Перед каждым измерением электрохимическая система стабилизировалась в течении одного часа.

Лакированная белая жесьть была обработана смесью кислот, представляющих собой смесь совокупных органических кислот, находящихся в консервах, наполненных пастеризованной вишней: лимонная кислота – 0,02–0,4%; яблочная кислота – 0,61 – 1,84%, щавелевая кислота – 0,008%, салициловая кислота – 0,004 (0,5% раствора лимонной кислоты, потому, что в консервах, содержащих пастеризованные половинки сливы содержание лимонной кислоты составляет 0,4 – 0,5%: [14]; 1,1% раствора яблочной кислоты, так как, содержание этой кислоты в пастеризованной каше абрикоса достигает 1 – 1,1%; [14, 15]; 0,7% раствора NaCl (в стерилизованном горохе 0,5–0,7% [14, 15]).

#### Результаты и их обсуждение

Импеданс является комплексной величиной, поскольку определяется параметрами коррозионного процесса, а также от омическим сопротивлением. Сопротивление и величина емкости непосредственно связаны с качеством изоляционно-защитного слоя (в настоящей работе – лака). Определение параметров коррозионного процесса возможно, если выполняется уравнение:

$$i_o = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

Если анодный процесс определяется диффузионным контролем, уравнение (1) упрощается:

$$i_o = \frac{b_a}{2,3} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

Сравнительный метод определения коррозионного тока может быть осуществлен методом поляризационного сопротивления [16, 17]. Поляризационное сопротивление  $R_p$  является наклоном

поляризационной кривой при коррозионном потенциале  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ . Основные предпосылки для определения поляризационного сопротивления  $R_p$ , можно найти в работах [17–19].

В присутствии защитного слоя, каким является лак, система усложняется ее характеризуют емкостные и индукционные силы и может быть исследована методом СЭИ, что и осуществлено в настоящей работе.

На рис. 2–5 представлены кривые Найквиста, полученные для модельных пластин жести, исследованных в указанных растворах кислот. Полученные кривые являются типичными результатами серии измерений.

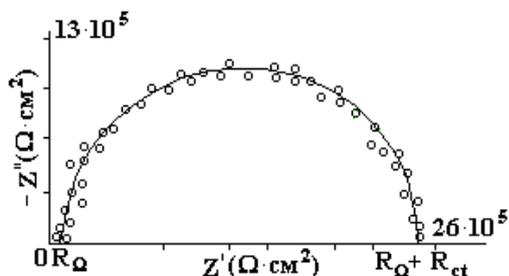


Рис. 2. Кривая Найквиста для жести, исследованной в смеси кислот.  
 $R_\Omega = 92 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 2445,0 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 2445,0 - 92$ ,  $R_{ct} = 2352,2 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

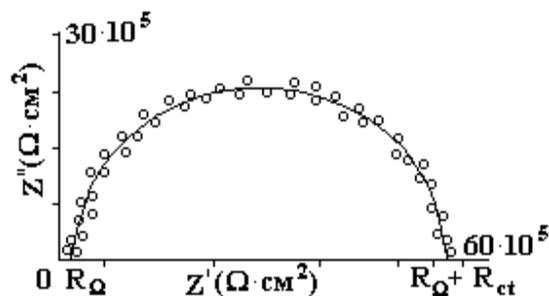


Рис. 3. Кривая Найквиста для жести, исследованной в растворе яблочной кислоты.  
 $R_\Omega = 214 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 5642 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 5642 - 214$ ,  $R_{ct} = 5428 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

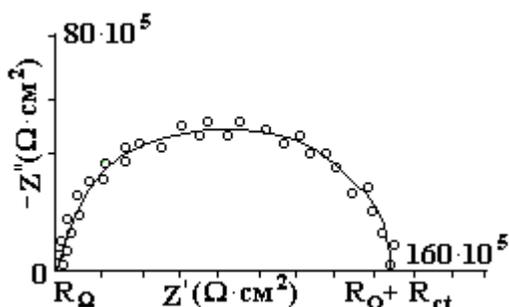


Рис. 4. Кривая Найквиста для жести, исследованной в растворе лимонной кислоты.  
 $R_\Omega = 285,7 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 12571 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 12571 - 285,7$ ,  $R_{ct} = 12285,3 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

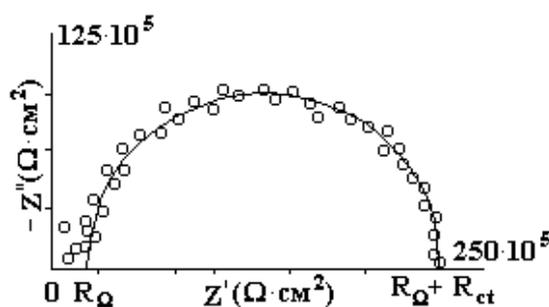


Рис. 5. Кривая Найквиста для жести, исследованной в растворе NaCl.  
 $R_\Omega = 2083 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 21131 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 21131 - 2083$ ,  $R_{ct} = 19048 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

Результатом измерений системы СЭИ является эквивалентный контур электрохимической реакции, заранее неизвестный для исследуемой. Поэтому обычно принимается определенная конфигурация эквивалентного контура, а затем, соответствующими способами находится зависимость, которая одновременно должна удовлетворять экспериментальным точкам и предпочитаемой эквивалентной схеме. Все данные, полученные методом СЭИ, соответствуют эквивалентной схеме, которая в литературе известна как эквивалентная схема Армстронга [20].

На примере снятого спектра импеданса для жести, наполненной смесью органических кислот, объясним метод, с помощью которого определяется параметр, необходимый для вычисления коррозионного тока  $i_0$ . Из рис. 2, видно, что эта кривая соответствует соотношению мнимого и реального импеданса 1:2.

Кривые на рис. 2–5 показывают, что отклик является почти идеальным полукругом, а это значит, что речь идет о классическом эквивалентном контуре (рис. 6) [20]. Тогда диаметр полукруга представляет собой емкостное сопротивление  $R_{ct}$ , являющееся фарадеевским сопротивлением, из которого вычисляется плотность тока коррозии,  $i_0$ :

$$i_0 = \frac{z \cdot F}{R_f \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

где:  $z$  – число электронов, участвующих в коррозионной реакции,  $i_0$  – коррозионная плотность тока ( $\text{А/см}^2$ ),  $F$  – константа Фарадея,  $T$  – температура,  $R_f = R_{ct}$  – фарадеевское сопротивление ( $\text{k}\Omega\cdot\text{см}^2$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная.

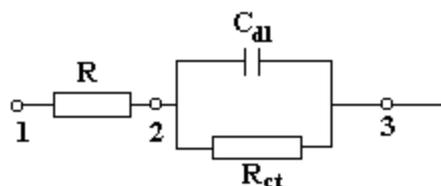


Рис. 6. Эквивалентный контур Армстронга

где:  $R_{\Omega}$  – омическое сопротивление,  $C_{dl}$  – емкость двойного слоя рабочего электрода, остальные пояснения в тексте

Из эквивалентного контура Армстронга видно, что максимальное значение реактивной силы импеданса  $Z$  будет в том числе, когда:

$$i_m \cdot Z = \frac{R_{ct} - R_{\Omega}}{2}, \quad (4)$$

а, следовательно

$$\omega = \frac{1}{c_t (R_{ct} - R_{\Omega})}, \quad (5)$$

и

$$R_f = \frac{z \cdot F}{R \cdot T \cdot i_0} \quad (6)$$

Чтобы обеспечить вычисление, использован вариант –  $Z = 1$ , как самый общий. Если  $Z = 1$ , тогда  $\frac{z \cdot F}{R \cdot T} = 25,6$  мВ. Введением значения  $R_{ct} = R_f$  в уравнение (3) получается  $i_0$ .

Скорость коррозии, чаще всего, вычисляется следующим образом

$$\frac{m}{\rho \cdot s \cdot \tau} = \frac{M}{\rho \cdot z \cdot F} \cdot i_0 \text{ [м/ч]} \rightarrow \text{[мм/год]} \quad (7)$$

где:  $m$  – масса (г);  $\rho$  – плотность корродирующей белой жести, (для олова используется значение  $7,285 \text{ г/см}^3$ );  $i_0$  – коррозионная плотность тока,  $\text{А/см}^2$ ,  $M$  – мольная масса олова,  $118,7 \text{ г/моль}$ ;  $F$  – константа Фарадея;  $s$  – поверхность,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время, ч;  $z$  – число электронов, переносимых в электрохимической реакции.

Таким же способом вычислены параметры для всех исследованных образцов.

В табл. 1 представлены коррозионные параметры, плотность тока и скорость коррозии, полученные описанным методом СЭИ, а в табл. 2 представлены аналогичные данные для насыщенных, растворов кислот.

Таблица 1. Значение  $R_f$  плотности тока скорости коррозии, вычисленные методом СЭИ

Кислота	$R_f, \text{k}\Omega\cdot\text{см}^2$	$i_0, \text{А/см}^2$	Скорость коррозии, мм/год
смесь кислот	2352,2	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$
яблочная кислота	5428,0	$4,71 \cdot 10^{-9}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$
лимонная кислота	12285,3	$2,08 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
раствор NaCl	19048,0	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$7,03 \cdot 10^{-4}$

Использованы данные диаграмм Найквиста, поскольку этим способом полукруг точек получается более точным в сравнении с условиями, когда для этих же целей использовалась Боде-диаграмма.

Из кривых Найквиста невозможно определить значения сопротивления в порах  $R_p$  и емкости пленки  $C_c$ . Из вычисления диэлектрической проницаемости по уравнению:

$$\varepsilon_p = \frac{d \cdot c}{\varepsilon \cdot s}, \quad (8)$$

в котором:  $\varepsilon_p$  – относительная проницаемость;  $d$  – толщина пленки (лака);  $c$  – емкость пленки;  $\varepsilon$  – абсолютная проницаемость;  $s$  – поверхность исследованного электрода.

Емкость двойного слоя определяется следующим образом:

$$C_d = \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max} \cdot R_f}. \quad (9)$$

Чтобы можно было вычислить сопротивление поры  $R_p$  и емкость пленки  $C_c$ , а также относительную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_p$  необходимо достижение пробоя пленки (лака) коррозией, что привело бы к усложнению диаграммы Найквиста, а эквивалентный контур Армстронга стал бы сложнее, чем классический (рис. 7).

Таблица 2. Значения  $R_f$ , плотности коррозионного тока и скорости коррозии, вычисленные методом СЭИ для насыщенных растворов кислот

Кислота	$R_f$ , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$i_0$ , $\text{A/cm}^2$	Скорость коррозии, мм/год
пастеризованный насыщенный раствор лимонной кислоты	1383	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$9,73 \cdot 10^{-4}$
пастеризованный насыщенный раствор щавелевой кислоты	1641	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$8,19 \cdot 10^{-4}$
пастеризованный насыщенный раствор салицилловой кислоты	1479	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$

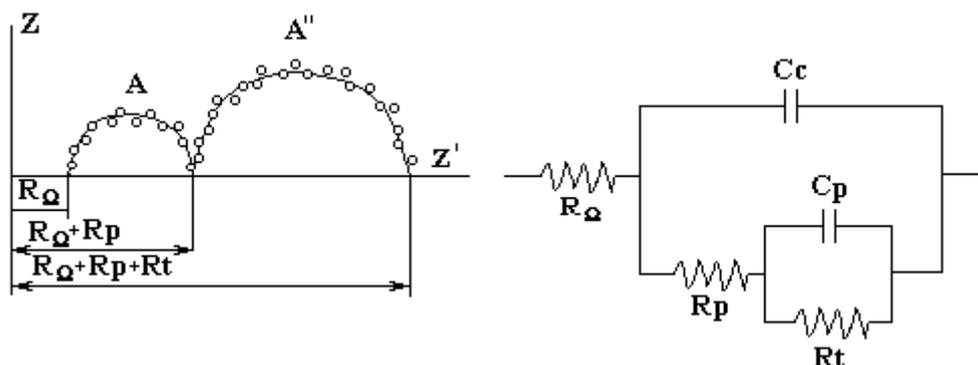


Рис. 7. Диаграмма Найквиста и эквивалентный контур Армстронга в случае пробоя защитного слоя для банок из белой жести

В этом случае сопротивление в порах  $R_p$  соответствует диаметру первого полуокружения, а емкость пленки вычисляется из формулы:

$$C_c = \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max} \cdot R_f} \quad (10)$$

где:  $f_{\max}$  – частота при пробое пленки;  $R_p$  – сопротивление в порах.

Поляризационное сопротивление  $R_p$ , определяется при коррозионном потенциале, то есть при  $\eta \rightarrow 0$ , и может измеряться при стационарных и нестационарных условиях поляризации, используя малые амплитуды:  $R_p = \frac{dE}{dI}$ . Уравнение Батлера-Фольмера при допустимых значениях перенапряжения используется в качестве линейного приближения для описания поляризации [21], а в области малых поляризаций в коррозионных процессах использовалось уравнение:

$$i_0 = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}. \quad (11)$$

Если анодный процесс осуществляется при диффузионном контроле, уравнение упрощается:

$$i_o = \frac{b_a}{2,3} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (12)$$

Сравнительным методом для определения коррозионного тока является метод поляризационного сопротивления [16, 17]. Основания для использования метода поляризационного сопротивления можно найти в [17, 18].

### Выводы

Подтверждается, что методом спектроскопии электрохимического импеданса можно успешно пользоваться для исследования коррозии жестяной тары, в случае тех электрохимических реакций, для которых можно предложить адекватные конфигурации эквивалентного контура Армстронга, благодаря чему можно удовлетворительным способом, описывать результаты измерений.

На основании полученных результатов можно заключить, что органические кислоты, о которых шла речь, влияют на коррозию белой жести в очень малой степени, если использована качественная белая жесьть и если процесс пассивирования белой жести тоже качественный. В этом случае и адгезия лака на поверхности жести качественная. Это показано и в настоящих исследованиях при измерении коррозии консервных банок, наполненных органическими кислотами и складированных на 36 месяцев при заданной температуре.

Результаты исследований не показали значительной разницы между естественными продуктами и соответствующими кислотами, но она существует, что можно объяснить различным содержанием минеральных компонентов и естественных добавок, естественных образцов.

Полученные результаты показали, что в течение складирования на 36 месяцев скорость коррозии порядка  $10^{-4}$  мм/год, что значительно меньше допустимого значения в 0,12 мм/год.

Установлено, что лакированная белая жесьть, выпускаемая на заводе “Сартид 1913” “Белые жести”, г. Шабац, безопасные для хранения питательных продуктов в течение многолетнего периода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Mahadeviah M., Eipeson W.E., Balakrisnan K., Sartry L.W.* Application of Polarization Technique for Studying the Corrosion Behaviour of Tinsplate with Some Fruit Products // *J. Food Science Technol.* 1975. V. 13. N. 5. P. 234–237.
2. *Kleniewski A.* Polarization Resistance Measurements AC a Guide to the Performance of Lacquered Tinsplate // *British. Corrod. J.* 1975. V.10.
3. *Albu-Yaron A., Berthelin N., Chisten J.M., Bagetty J.* Attentative Evaluation of the Potentiokinetic Polarization Technique in Studies of Localized Corrosion of Lacquered Tinsplate // *J. Food. Technol.* 1979. V. 14. P. 9–19.
4. *Catala R., Cabanes J.M.* Aplicacion de Tehnicas de Polarization en el Estduio de la Inhibicion dela Corrosion de la Hojalata. III Congreso de quimica (quimica agricola i alimentaria), Anque, Sevilla, Febr. 1980.
5. *Catala R., Cabanes J.M.* Aplicacion de Tecnicas Electroquimicas Para el Estudio de los Problems de Corrosion de Los Envases de Hojalata // *Ref. Agroquim. Tecnol. Aliment.* 1981. V. 21. N. 3. P. 341–352.
6. *Passy M., Mannheim C.* Evalution of Interaction of Lacqver Coated Cans with Foods by Electrochemical and Other Methods // *British. Corr. J.* 1982. V. 1. N. 11. P. 92.
7. *Mansfeld F., Kending M.W., Tsai T.* Recordiny and Analysis of AC Impedance, Data for Corrosion Studies II Sypermental Aproval and Results // *Corrosion.* 1982. V. 38. N. 11. P. 570–579.
8. *Mansfeld F.* Recording and Analysis of AC impedanca Data for Corrosion Studies. I Bockeround and Methods of Analysis // *Corrosion.* 1982. V. 35. N. 5. P. 301–307.
9. *Gerisola G., Braggio E., Bonora P.L., De Anna P.L.* Metodi Electrochimici di Misura Delle Proprieta Protetive di Rive Stimenti Organici // *Piture e Vernici.* 1983. V. 10. P. 48–50.
10. *Massini R., Montanari A., Spezzano P.* Valutazione della Resistenza alla Corrosione dela Banda Stagnata Mediante Misure Electrochimiche // *Ind. Conserve.* 1981. V. 56. P. 267–271.
11. *Massini R.* AC Electrochemical Test for Measuring Tinsplate Corrosion Rate in Aqueos Food Mediu. 1st International Tinsplate Conference, London, 5–8. Oct., 1976, 260–20/6.
12. *Trasatti S.* Advances in Electrochemical Science and Engineering. Vol.2, Ed. H.Gerisher, C.W.Tobias, New York: Publ. VCH Publishers Inc., 1992.

13. *Trasatti S.* // *J.Electroanal.Chem.* 1971. V. 33. P. 351.
14. *Ђурић Д., Вујичић Б., Брајућ Ж.* Приручник за контролу квалитета сировина и производа од воћа и поврћа. Нови Сад: Технолошки факултет. 1975.
15. *Бергант С.* Приручник о контроли лименки за конзервисање воћа, поврћа. 1975.
16. *Метикош–Хуковић М.* // *Заштита материјала.* 1986. Н. 27. С. 1.
17. *Stern M., Geart A.L.* // *J.Electrochem.Soc.* 1955. N. 102.
18. *Mansfeld F.* // *Corrosion.* 1973. N. 29. P. 397.
19. *Тошковић Д., Райковић М.Б.* Оже-електронна и фотоелектронна спектроскопија пасивирајуће пленки из белой жести // *Електронна обработка материјала.* 2003. N. 5. С. 58–66.
20. *Amstrong R.D., Henderson M.* // *J.Electroanal.Chem.* 1979. V. 39. P. 81.
21. *Држић Д.М.Д., Ваичић В.* // *Хемијска индустрија.* 1985. В. 39. С. 1.

*Поступила 10.12.03*

### **Summary**

This paper explains the employment of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in examining lacquered tinplate used for making tins which were exposed to a mixture of organic acids, found in a natural sour cherry product, then to a solution of lemon acid which is found in a natural product of plum halves, to a solution of apple acid, found in a natural apricot mush product, and to NaCl solution which is in the natural product of sterilized peas. The aim of the research was to obtain the necessary parameters for calculating the corrosion rate of lacquered tinplate in tins filled with suitable organic acids used in food industry, by simulating the conditions which exist inside a tin, employing the EIS method in determining the degree of damage of lacquer under the influence of organic acids.

---

В.Г. Жекул, В.В. Кучеренко, В.Н. Петриченко

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА АДСОРБЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЕЛ**

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

### **Введение**

Большинство химических и нефтехимических производств основываются на технологических принципах, разработанных более 40 лет назад. Многие из них не удовлетворяют современным требованиям ни в отношении эффективности и экономичности, ни с точки зрения охраны окружающей среды. Это относится и к процессу регенерации (восстановление качества) отработанных нефтяных масел с применением адсорбентов [1]. Недостатками известных методов регенерации, контактного (механическое перемешивание смеси масла с адсорбентом с помощью электрической мешалки) и перколяционного (фильтрация масла через слой зерненного адсорбента) являются большие продолжительность процесса и расход адсорбента.

Использование электрических и магнитных полей, электрических разрядов для некоторых органических жидкостей приводит к увеличению скорости и величины адсорбции [2, 3]. Влияние электрического поля на поверхностные свойства веществ и, как следствие, на адсорбционный процесс связано с его способностью поляризовать молекулы, непрерывно изменять атомные и молекулярные орбитали, таким образом, постоянно изменять химические поверхностные реакции.

Установлено [4, 5]), что механическое воздействие на минералы и их водные дисперсии вызывает изменение поверхности частиц минерала и его кристаллической структуры, приводящее к резкому увеличению активных центров (см. разработанную в [5] теорию активных короткоживущих центров).

Электрический разряд в жидкости является источником сильных импульсных электрических и магнитных полей, а также гидродинамических возмущений (волн сжатия, высокоскоростных гидротоков и т.д.) [6], что делает его универсальным средством для воздействия на адсорбционный процесс регенерации отработанных масел.

#### Методика эксперимента

В связи с тем, что при электрических разрядах в органических жидкостях происходит их разложение, ухудшающее физико-химические показатели отработанных масел, обработка последних производилась с помощью электроразрядных генераторов упругих колебаний (ЭРГУК). Блок-схема экспериментального стенда приведена на рис. 1.

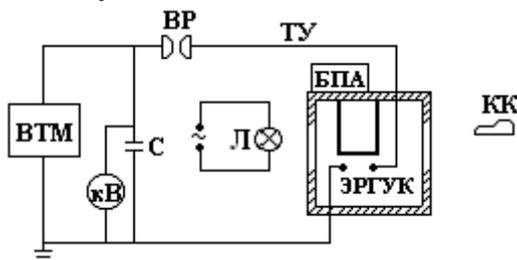


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки:

*VTM* – выпрямитель-трансформатор; *C* – батарея конденсаторов; *BP* – воздушный разрядник; *L* – лампа; *TU* – технологический узел; *БПА* – блок подачи адсорбентов, *ЭРГУК* – электроразрядный генератор упругих колебаний; *КК* – кинокамера

Общим для трех вариантов использования в работе ЭРГУК (рис.2) является наличие разрядной 1 и рабочей 2 камер, разделенных упругой мембраной 3. Разряд реализуется в разрядной камере (в ЭРГУК-1 и ЭРГУК-2 – подводный искровой разряд, в ЭРГУК-3 – коронный разряд [6, 7]), а гидродинамические возмущения передаются через упругую мембрану в рабочую камеру. Для фоторегистрации процесса перемешивания смеси масла с адсорбентом разрядная камера ЭРГУК-1 снабжалась иллюминаторами из оргстекла, а рабочая была прозрачной.

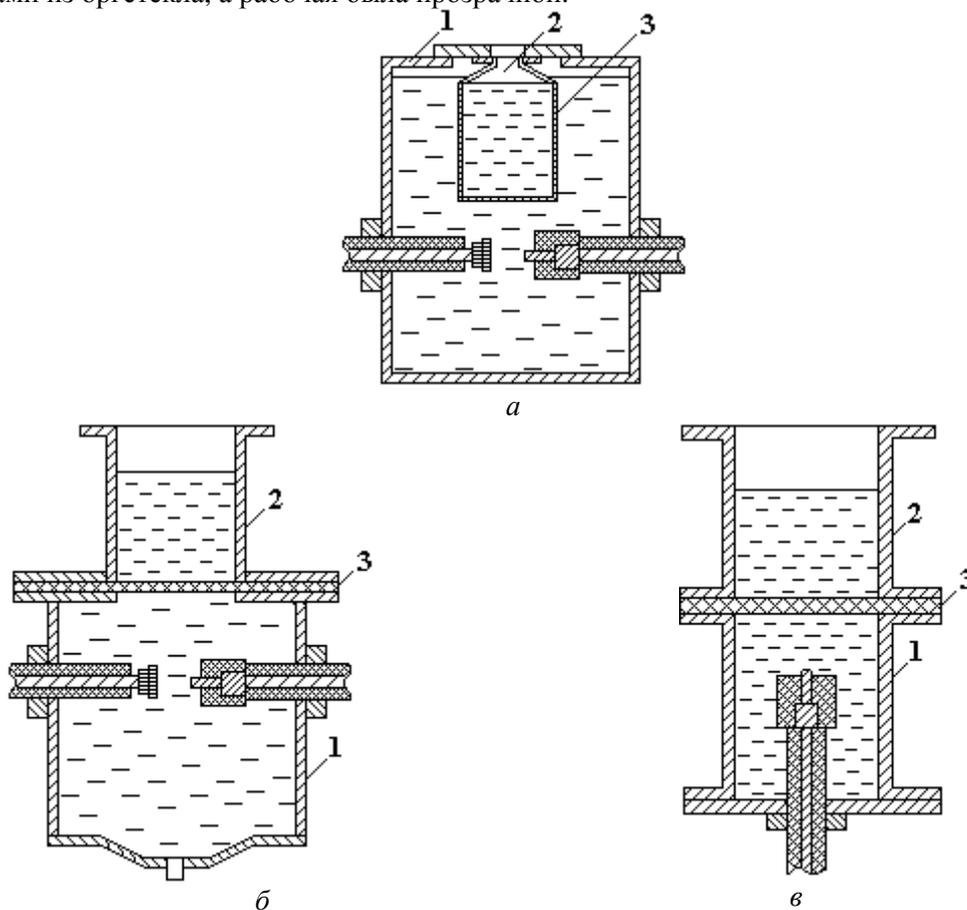


Рис.2. Схемы использованных ЭРГУК:  
*a* – ЭРГУК-1; *б* – ЭРГУК-2; *в* – ЭРГУК-3

Электротехнические параметры разрядного контура изменялись в диапазонах: напряжение заряда батареи конденсаторов  $12 \leq U_0 \leq 40$  кВ, ее емкость  $C = 1$  мкФ, индуктивность разрядного контура  $L = 3,8$  мкГн, длина межэлектродного промежутка  $2 \leq l_{\text{гд}} \leq 7$  мм. Частота следования импульсов  $f = 5$  и  $20$  Гц.

Блок подачи адсорбента (рис. 3) крепился сверху на рабочей камере и работал следующим образом. При подаче высокого напряжения на разрядный промежуток синхронно подавалось напряжение 220 В на электромагнит 3, который с помощью штока 5 вытягивает заслонку 4, после чего предварительно просушенный адсорбент 2 при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  из бункера 1 высыпался в рабочую камеру с маслом при такой же температуре и начинается процесс перемешивания. Время перемешивания не превышало 1 мин, а в известном методе (механическом перемешивании с помощью электрической мешалки) – от 30 мин до часа и более [1].

В качестве адсорбентов в работе использовались глинистые минералы: палыгорскит, природная смесь палыгорскита с монтмориллонитом, гидрослюда, свойства которых на протяжении длительного времени изучались в Институте биокolloидной химии НАН Украины (ИБКХ НАН) [8]. Использовалась фракция с размером частиц (0,2–0,5) мм. Концентрация адсорбента в масле составляла 3–5%. Просушка адсорбентов осуществлялась на специальном стенде (рис. 4), разработанном в ИБКХ. Адсорбент 1 засыпался в стеклянную трубку (бункер) 2, имеющую в нижней части сужение. К нему с помощью вакуумных трубок 3 подключался вакуумный насос 4. Для исключения попадания в насос адсорбента в нижней части трубки 2 устанавливался фильтр из стеклоткани 5, а влаги – специальная ловушка 6. Между бункером и насосом установлен запорный вентиль 7.

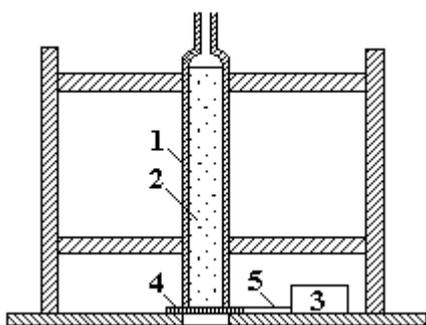


Рис.3. Блок подачи адсорбента

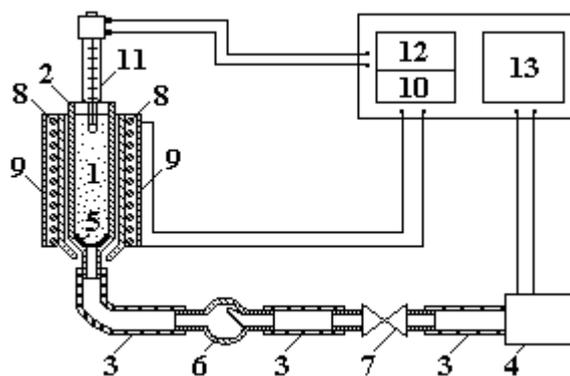


Рис.4. Схема стенда для просушки адсорбентов

Трубка с адсорбентом вставлялась в другую стеклянную, по наружной части которой намотана спираль из нихрома 8, закрытая асбестовой тканью 9. Концы спирали подключались к автотрансформатору 10. В верхнюю часть трубки (в адсорбент) опускался контактный термометр 11. Для управления работой контактного термометра и вакуумного насоса были созданы специальные электронные блоки (12 и 13 соответственно). Вся установка для просушки адсорбентов помещалась в вытяжной шкаф.

Установка по просушке адсорбентов работала следующим образом. Сначала включался электрический нагреватель, который разогревал адсорбент, затем вакуумный насос, осуществляющий движение воздуха и паров воды из объема адсорбента, которые собирались в ловушке. Этот метод просушки рекомендован для гидрофобных адсорбентов (глинистых минералов) [8].

В экспериментах по регенерации отработанных масел использовались следующие типы масел:

- отработанное конденсаторное масло, слитое из трансформатора ГИТ6М, проработавшее в установке около 20 лет;
- эксплуатационное трансформаторное масло (из трансформатора 12Т на подстанции);
- чистое трансформаторное масло.

В качестве основных контролируемых физико-химических показателей масла выбирались: пробивное напряжение  $U_{\text{пр}}$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и кислотное число  $K_{\text{ч}}$ .

Осуществлялся также хроматографический анализ, позволяющий определить наличие и состав легких фракций масла. Регистрировалось время полного перемешивания (гомогенизации) смеси масла с адсорбентом. Изучался процесс измельчения частиц адсорбента в масле и воде при воздействии электрических разрядов.

С помощью электронного микроскопа SUPER-PROBE 733 (Япония) в отраженном электронном пучке исследовалась форма, размер частиц и морфология поверхности глинистых минералов до и после обработки.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по влиянию электрического разряда на адсорбционный процесс регенерации отработанных масел (в табл. 1–3 они соответствуют ЭРГУК-1, ЭРГУК-2 и ЭРГУК-3) сравнивались с данными, полученными при помощи известного метода механического перемешивания с использованием электрической мешалки. Масло до обработки в таблицах обозначено как "исходное".

Время гомогенизации смеси масла с адсорбентом определялось путем фоторегистрации процесса с помощью кинокамеры. Полное перемешивание смеси соответствовало моменту времени, когда рабочая камера становилась непрозрачной по объему. Установлено, что время гомогенизации смеси для  $U_0 = 12$  кВ,  $f = 20$  Гц не превышало 2 с. Примерно такое же время получается и при механическом перемешивании смеси на электрической мешалке со скоростью 450 об/мин.

Регистрация  $U_{пр}$ ,  $tg\delta$ ,  $K_ч$  и хроматографический анализ масел осуществлялись в специализированной химической лаборатории согласно соответствующим ГОСТ. Первоначально исследовалось влияние электрического разряда на физико-химические показатели чистого трансформаторного масла. Установлено, что при временах обработки  $t \leq 1$  мин и параметрах разрядного контура  $U_0 = 12$  кВ,  $l_{пр} = 2$  мм,  $f = 20$  Гц не происходит заметных изменений физико-химических показателей чистого масла, то есть его деструкции под воздействием электрических разрядов.

Анализ результатов по регенерации конденсаторного и трансформаторного масел (табл. 1–3) показал, что наиболее существенные изменения происходят с пробивным напряжением, которое в процессе обработки масла увеличивается почти в два раза (см. табл.1). Увеличение  $U_{пр}$  до 50 кВ свидетельствует о том, что в масле практически не осталось эмульсионной воды, так как основным фактором, снижающим  $U_{пр}$ , является ее наличие. При этом длительность обработки практически не сказывается на  $U_{пр}$  (см. значение  $U_{пр}$  при механическом перемешивании с помощью электрической мешалки в течение 30 мин).

Таблица 1. Зависимость  $U_{пр}$  от времени и способа перемешивания смеси конденсаторного масла с адсорбентом

№ пробы	Способ перемешивания	Время перемешивания, мин	Частота, Гц	$U_{пр}$ , кВ
1	Исходное масло	–	–	33
2	Электрическая мешалка	30	–	45
3	ЭРГУК-2	41	20	48
4	То же	5	5	50

Таблица 2. Физико-химические показатели регенерированного конденсаторного масла ( $U_0=12$  кВ)

№ пробы	Способ перемешивания	Время перемешивания	$K_ч$ , мгКОН	$tg\delta$ , % $70^\circ C$	$tg\delta$ , % $90^\circ C$
1	Исходное масло	–	0,025	2,3	3,4
2	Электрическая мешалка	30 мин	0,01	0,4	0,7
3	ЭРГУК-1	40 с	0,036	1,6	3,0
4	ЭРГУК-2	33 с	0,028	1,1	2,6
5	ЭРГУК-3	33 с	0,017	1,8	4,1

Что касается адсорбции продуктов старения масла, которые увеличивают диэлектрические потери, то есть  $\text{tg}\delta$ , а также кислотного числа (см. табл. 2 и 3), то время обработки играет определяющую роль. Если при механическом перемешивании в течение 30 мин  $\text{tg}\delta$  после регенерации уменьшается в 2–6 раз, а  $K_{\text{ч}}$  – в 2–3 раза и достигают своих значений для чистого масла согласно ГОСТ, то при воздействии электрического разряда в течение времени  $t < 1$  мин они уменьшаются лишь на 20–30 %.

Таблица 3. Физико-химические показатели регенерированного трансформаторного масла ( $U_0=12$  кВ)

№ пробы	Способ перемешивания	Время перемешивания, мин	$K_{\text{ч}}$ , мгКОН	$\text{tg}\delta$ , % 70°С	$\text{tg}\delta$ , % 90°С
1	Исходное масло	–	0,24	0,6	1,1
2	Электрическая мешалка	30	0,09	0,3	0,6
3	ЭРГУК-2	1	0,20	0,4	0,9

При обработке отработанного масла в ЭРГУК-1 происходит увеличение его кислотного числа по сравнению с исходным (см. табл. 2, пробы 1 и 3). Это, очевидно, связано с воздействием мощного светового излучения, генерированного электрическим разрядом, на масло, которое проникает через прозрачную стенку рабочей камеры. Обработка масла в ЭРГУК-2 и ЭРГУК-3, где использовалась непрозрачная резиновая мембрана, позволила устранить воздействие этого отрицательного фактора (см. табл. 2).

Опыты по измельчению палыгорскита и гидрослюды проводились в воде, гексане и отработанном конденсаторном масле. Концентрация указанных минералов при этом составила 4 %, а размер частиц в зависимости от используемой дисперсионной среды – от 0,2 до 5 мм. Время обработки не превышало 1 мин. После обработки глинистых минералов в воде и гексане они просушивались, затем с помощью электронного микроскопа и ситового анализа определялся размер частиц. Установлено, что после воздействия электрического разряда на указанные дисперсии образуются частички минералов с размером менее 0,2 мм. Это говорит о том, что в воде и гексане процесс диспергирования реализуется.

Ввиду того, что масло испаряется достаточно медленно, в экспериментах размер частиц палыгорскита выбирался в диапазоне 2–5 мм, а процесс диспергирования регистрировался визуально. Установлено, что измельчение частиц минерала в масле практически не происходит. Увеличение запасенной энергии на порядок (увеличение  $U_0$  от 12 до 40 кВ) дало тот же результат. Таким образом, нефтяное масло является дисперсионной средой, в которой реализовать процесс диспергирования глинистых минералов при выбранных электротехнических параметрах разрядного контура, геометрии ЭРГУК и времени обработки не представляется возможным. Этот результат может иметь большое практическое значение для технологий, где требуется замедлить и совсем устранить процесс измельчения минералов в процессе обработки различных их дисперсий.

### Заключение

Существует несколько основных причин, не позволивших реализовать более качественную очистку отработанных масел при воздействии на него электрического разряда.

1. Для выбранных в работе электротехнических параметров разрядного контура, геометрии ЭРГУК и времени воздействия не удалось реализовать процесс диспергирования адсорбента в масле.

2. Полученные в ИБКХ НАН Украины данные указывают, что поры частиц глинистых минералов размером 0,2–0,5 мм заполняются маслом в течение 4 мин.

3. В экспериментах использовались не сильно загрязненные отработанные масла, что затруднило получение более наглядного положительного результата.

Дальнейшие исследования влияния электрического разряда на адсорбционный процесс регенерации отработанных масел должны быть направлены на поиск оптимальных с точки зре-

ния реализации процесса измельчения адсорбента при обработке и полном заполнении его пор маслом электротехнических параметров разрядного контура, геометрии ЭРГУК и времени контакта адсорбента с маслом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Шашкин П.И., Брай И.В.* Регенерация отработанных нефтяных масел. М., 1970.
2. *Джуварлы Ч.М.* Влияние электрических полей на эффективность адсорбционной очистки углеводородных жидкостей от примесей / Ч.М. Джуварлы, А.А. Буниятзаде, Г.В. Вегхайзер и др. // Электронная обработка материалов. 1990. № 5. С. 38–39.
3. *Джуварлы Ч.М., Вегхайзер П.В., Курбанов К.Б. и др.* Изменение адсорбционных свойств адсорбентов при воздействии электрического разряда // Электронная обработка материалов. 1987. № 3. С. 59–61.
4. *Круглицкий Н.Н.* Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых материалов. Киев, 1968.
5. *Ярым-Агаев Ю.Н., Бутягин П.Ю.* О короткоживущих активных центрах в гетерогенных механохимических реакциях // Докл. АН СССР. 1972. 207. С. 892–895.
6. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М., 1971.
7. *Богуславский Л.З., Кучеренко В.В., Кривицкий Е.В.* Динамика импульсного коронного разряда в водных электролитах. Николаев, 1993. (Препринт /АН Украины. ИИПТ; N22).
8. *Тарасевич Ю.А., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975.

*Поступила 05.02.04,  
после переработки 30.04.04*

#### Summary

Influence of electric discharge on the absorption process on waste capacitor and transformer oil regeneration (property restoring) is studied experimentally. It is shown that during the period of treatment (less than 1 minute) the increase in the breakdown voltage of oil by two times and reduction in tangent of dielectric loss as well as acid number by 20 – 30 per cent takes place. The ways for more qualitative purification of waste oils with electric discharge are discussed.

---

Ю.И. Курашко, Н.Н. Климанский, Ю.И. Мельхер, О.В. Хвоцан

### ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНЫЕ УСТАНОВКИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДЕБИТА АРТЕЗИАНСКИХ СКВАЖИН

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

В процессе эксплуатации артезианских водозаборных скважин количество добываемых из них воды постепенно уменьшается. Это объясняется снижением проницаемости призабойной зоны скважины за счет отложения в порах водоносного пласта, гравийно-песчаной обсыпки и фильтра мелких частиц породы и растворенных в воде солей [1]. Увеличить проницаемость призабойной зоны скважины можно либо за счет создания новых каналов притока воды к скважине в виде системы радиальных и кольцевых трещин, либо за счет удаления из пор загрязняющих веществ. Комбинация этих способов позволяет более быстро достичь желаемого результата.

Одним из наиболее эффективных способов повышения проницаемости призабойной зоны скважины является импульсное воздействие электрического разряда на жидкость. Импульсное нагружение призабойной зоны скважины происходит на фоне сложного объемного напряженного состояния пористой насыщенной жидкостью среды, определяемого величиной давления горных пород и статического давления жидкости в скважине, что в свою очередь определяет энергетические параметры электрогидроимпульсных установок, а также количество импульсов на единицу высоты.

Путем математического моделирования [1] выявлено, что пропорциональное увеличение амплитуды и импульса давления не приводит к соответствующему повышению проницаемости призабойной зоны водозаборной скважины. Повторяющиеся электрические разряды вызывают увеличение в 1,5 – 1,8 раза максимальной глубины проникновения жидкости в пористую среду призабойной зоны и в 1,1 – 1,3 раза средней проницаемости пористой среды. Изменение энергии, выделенной в канале разряда, от 400 до 1300 Дж вызывает изменение максимального давления на стенку скважины 4 – 8 МПа, что, в основном, соответствует режиму медленного увеличения проницаемости призабойной зоны скважины. Для достижения устойчивого эффекта повышения проницаемости призабойной зоны в результате электрогидроимпульсного воздействия уровень энергии, выделенной в канале разряда, должен быть не менее 600 Дж.

В ИИПТ НАН Украины (г. Николаев) были разработаны малогабаритные мобильные электрогидроимпульсные установки для обработки призабойных зон нефтяных и водозаборных скважин. На первых артезианских скважинах использовались электрогидроимпульсные установки, предназначенные в основном для обработки нефтяных скважин. Конструктивно такие установки состояли из наземной части – источника питания и погружной части – генератора импульса тока (ГИТ) с технологическим узлом (электродной системой), которые соединялись грузонесущим каротажным кабелем. Погружная часть состояла из цилиндрических модулей, соединенных между собой муфтами. Каждый модуль представлял собой функционально законченный элемент: зарядный блок, емкостной накопитель, разрядник, электродная система. Погружная часть опускалась на каротажном кабеле на глубину залегания продуктивных пластов. Рабочее напряжение ГИТ составляло 30 кВ, емкость накопителя варьировалась в зависимости от числа подключенных конденсаторов (от 1 до 3). Максимальная запасаемая энергия составляла 1 кДж, частота повторения разрядных импульсов 0,2 Гц. Источник питания подключается к сети 220 В. Потребляемая мощность – до 1,5 кВт. Отличительной чертой таких установок являлся цилиндрический корпус  $\varnothing$  114 мм (“Скиф 4М”) или  $\varnothing$  102 мм (“Скиф 100”) повышенной прочности, выдерживающий гидростатическое давление до 45 МПа, поэтому масса соб-

ранной погружной части установки составляла 200 – 250 кг, длина 5 – 6 м. Элементная база и диэлектрические материалы выемной части модулей могли работать при температуре окружающей среды 85 – 100<sup>0</sup>С.

Поскольку такие прочностные и температурные характеристики установки, предназначенной только для обработки водозаборных скважин, не являются необходимыми, разработана специализированная установка “Скиф 140” с улучшенными массогабаритными и энергетическими показателями [2]. Длина погружной части составляет 2 м при Ø 140 мм, вес 78 кг. Погружная часть установки при перевозке не разбирается на модули, а максимальная глубина опускания в скважину составляет 1 км. Рабочее напряжение ГИТ – 30 кВ, запасаемая энергия – 1,5 кДж, частота следования разрядных импульсов – до 0,3 Гц. Установка подключается к сети 220 В. Потребляемая мощность – 0,6 кВт.

В качестве технологического узла разработаны два вида электродных систем: одна традиционная – открытого, другая – закрытого типа [3]. В закрытой электродной системе электроразрядный промежуток помещен в определенную жидкостную среду и отделен от окружающей среды гибкой оболочкой, что позволяет установить оптимальный с точки зрения выделения энергии промежуток и добиться отсутствия влияния электропроводности окружающей среды на электроразрядные характеристики. Такое конструктивное исполнение электродной системы существенно повышает эффективность воздействия и уменьшает время обработки призабойной зоны. Лабораторные и полевые испытания на скважине показали, что ресурс электродной системы без замены ее сменных частей составляет 5000 разрядов. Это позволяет при максимально необходимом количестве 200 импульсов на погонный метр фильтра обрабатывать несколько скважин без разборки устройства.

Многолетний опыт эксплуатации электрогидроимпульсных установок по очистке водозаборных скважин показал высокую эффективность такой технологии и оборудования. Положительный эффект, когда скважина выходила на паспортную, начальную величину дебита воды, достигался в 85 – 90% обработанных скважин. Наблюдалось улучшение как статических, так и динамических характеристик скважины. В ряде случаев увеличение притока воды после электрогидроимпульсной обработки превышало паспортную величину на данную скважину при вводе ее в эксплуатацию, удавалось восстанавливать работоспособность водозаборных скважин, не находившихся в эксплуатации в течение 30 – 40 лет.

Лучшие результаты по восстановлению дебита водозаборных скважин дает комплексная технология очистки фильтра и зафильтрового пространства электрогидроимпульсными установками и промывкой эрлифтом, который позволяет вынести на поверхность многолетние отложения в порах водоносного пласта и гравийно-песчаной обсыпки мелких частиц и солей.

*Поступила 22.12.03*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Косенков В.М., Курашко Ю.И., Швец И.С. Влияние параметров электроразрядного воздействия на динамические и фильтрационные процессы прифильтровой зоны водозаборных скважин // Геотехническая механика. 2002. № 35. С. 23–31.
2. Пат. Украины № 57975А, МПК 7Е21В43/25. Пристрій для дії на призабійну зону свердловин / Ю.И. Курашко, В.А. Саенко, Н.Н. Климанский, А.Ф. Лазун (Украина). № 2002054042; Заявлено 17.05.2002, Опубл. 15.07.2002 // Промислова власність. 2002, № 7. С. 25.
3. Пат. Украины №18912, МПК 6Е21В43/25. Электродная система для электрогидравлического воздействия на пласт / Л.П. Трофимова, С.Г. Поклонов, В.Г. Жекул (Украина). № 93006694; Заявлено 24.09.93, Опубл. 15.01.2000 // Промислова власність. 2000. № 1. С. 47.

## Summary

The basic technical parameters of electrohydraulic devices for recovery of water wells are considered. The basic energy parameters of new generation of compact specialized electrohydraulic devices are specified by mathematical modelling of the dynamics of bottomhole zone and hydrodynamic processes in the electrode system.

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

Л.П. Ануфриев\*, А.С. Турцевич\*, В.В. Глухманчук\*, Я.А. Соловьев\*, В.В. Баранов\*\*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК МОЛИБДЕНА, НАНЕСЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

*\*Унитарное предприятие «Завод Транзистор»,  
ул. Корженевского 16, г. Минск, 220016, Беларусь*  
*\*\*Учреждение образования «Белорусский государственный  
университет информатики и радиоэлектроники»,  
ул. П. Бровки 6, г. Минск, 220067, Беларусь*

#### Введение

В настоящее время тонкие пленки молибдена находят широкое применение в многослойных системах металлизации при производстве изделий микроэлектроники в качестве барьерного металла [1, 2] и диодов Шоттки, так как хорошо подвергаются сухому травлению, имеют меньший, чем у алюминия, размер зерна, а высота потенциального барьера к кремнию *n*-типа составляет 0,68 В [3].

Основной недостаток тугоплавких металлов – более высокое удельное сопротивление по сравнению с алюминием. Введение же добавок Ti, Cu, Si в алюминий для подавления роста шипов (усов) способствует росту его удельного сопротивления до 0,05 – 0,06 мкОм·м, что делает его сравнимым с удельным сопротивлением объемного молибдена – 0,05 мкОм·м [1].

Таким образом, удельное сопротивление молибдена является одним из основных параметров, определяющих его использование в производстве интегральных схем на современном этапе.

Величины удельного сопротивления объемного молибдена и его тонких пленок, нанесенных различными методами, представлены в табл. 1 [4 – 8].

Таблица 1. Удельное сопротивление массивного молибдена и тонких пленок при различных методах нанесения

Метод нанесения	Удельное сопротивление, мкОм·м	Источник информации	Примечание
Электронно-лучевое испарение	10	[4]	Вакуум $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па
То же	0,28 0,1	[5]	Вакуум $6,7 \cdot 10^{-5}$ Па, после отжига 1000°C
Осаждение из газовой фазы	1,0	[6]	Пиролиз $\text{Mo}(\text{OC})_6$ при температуре 320–370°C
Катодное распыление	0,3	[7]	Давление аргона $\approx 1$ Па
То же	0,3	[8]	Геттерная очистка рабочего газа
То же	0,1	[8]	Распыление со смещением подложки
То же	0,07	[8]	Геттерная очистка, распыление со смещением
Магнетронное распыление	0,11 – 0,25	Настоящая работа	Установка непрерывного действия

Как видно из табл. 1, удельное сопротивление тонких пленок молибдена может иметь существенное различие в зависимости от метода и условий их нанесения. Несмотря на большой объем проведенных ранее работ, данная проблема требует дополнительного изучения.

Целью настоящей работы является исследование электрофизических свойств тонких пленок молибдена, полученных методом магнетронного распыления на установке непрерывного действия в зависимости от условий получения.

#### Методика эксперимента

Пленки молибдена наносили на пластины монокристаллического кремния КЭФ 20 (100) толщиной  $280 \pm 20$  мкм методом магнетронного распыления на установке непрерывного действия «Оратория 29» с криогенной системой откачки, обеспечивающей предельное остаточное давление не хуже  $10^{-5}$  Па. Расстояние мишень – подложка составляло 80 мм. Скорость движения подложек по треку  $V_k - 110$  мм/мин. Чистота молибденовой мишени не хуже 99,93%. В качестве рабочего газа использовался аргон чистотой не хуже 99,99%. В процессе распыления варьировались следующие условия нанесения: давление аргона  $P_{Ar}$ , мощность магнетронного разряда  $W$  и ток нагревателя пластин  $I_h$ , определяющий температуру подложек при нанесении пленки. Эти факторы принципиально влияют на процесс поглощения рабочего газа пленкой, скорость ее роста и характер зародышеобразования.

Контроль толщины нанесенных пленок производился при помощи микроинтерферометра МИИ-4, профилометра AlphaStep 200 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) S-806 фирмы Hitachi (Япония). Определение поверхностного сопротивления проводилось при помощи измерителя OmniMap RS-30, фирмы Prometrix Corp. (США). Фазовый состав и текстуру пленок исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Структурно-морфологические параметры пленок определялись просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) S-800 фирмы Hitachi (Япония) в режимах «на просвет» и получения «электронограмм».

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (а, б) представлены зависимости скорости осаждения и удельного сопротивления пленок от мощности разряда магнетрона соответственно.

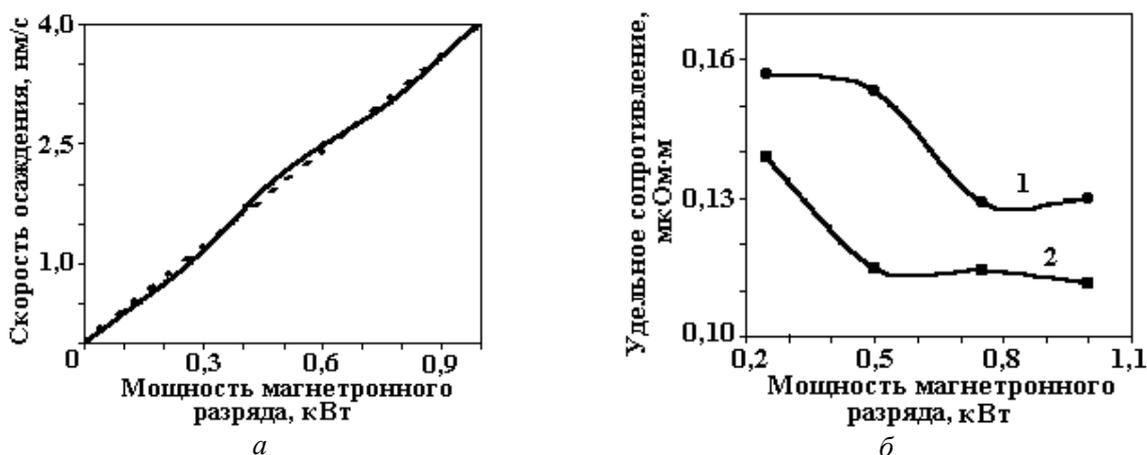


Рис. 1. Зависимости от мощности магнетронного разряда: а – скорости осаждения пленки, б – удельного сопротивления при различных токах нагрева: без нагрева (1), ток нагрева 6 А (2) (давление аргона 0,8 Па, скорость конвейера 110 мм/мин)

Как видно из рис. 1, а, мощность магнетрона однозначно определяет скорость осаждения тонкой пленки. При этом из рис. 1, б видно, что в случае нанесения пленки на холодную подложку кривая зависимости его удельного сопротивления имеет так называемую «полку насыщения» на уровне 0,13 мкОм·м при мощности распыления более 0,7 кВт. При меньших значениях мощности наблюдается рост удельного сопротивления.

В случае осаждения пленок с предварительным нагревом пластин током ИК лампы 6,0 А (что соответствует температуре 480°C) «полка насыщения» находится на уровне 0,11 мкОм·м, начиная со значений мощности более 0,5 кВт. С уменьшением мощности до 0,25 кВт значение удельного сопротивления возрастает до 0,14 мкОм·м.

В табл. 2 представлены данные о влиянии толщины пленки на удельное сопротивление при постоянной скорости нанесения, давлении аргона и без предварительного нагрева.

Сравнение данных на рис. 1, б и табл. 2 позволяет сделать вывод, что нельзя объяснить поведение зависимости удельного сопротивления одним только влиянием толщины пленки, так как при

постоянной скорости осаждения уменьшение толщины пленки в три раза приводит к увеличению удельного сопротивления менее чем на 20%.

Таблица 2. Удельное сопротивление при различной толщине пленок молибдена;  $W = 1,0$  кВт,  $P_{Ar} = 0,8$  кВт, скорость нанесения 4,0 нм/с

Толщина пленки, мкм	Удельное сопротивление, мкОм·м
0,22	0,130
0,11	0,144
0,075	0,152

На рис. 2 представлены ПЭМ–снимки пленок молибдена и их реплик, нанесенных с различными скоростями.

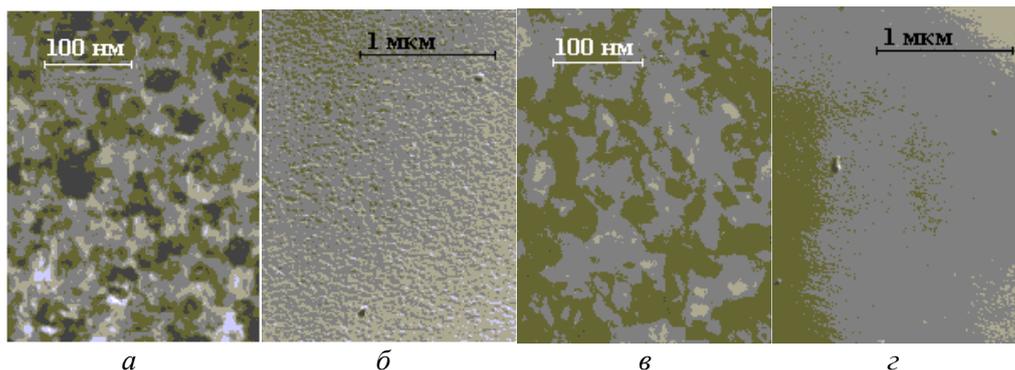


Рис. 2. Микроструктура пленок молибдена: а – ПЭМ-фотопленки молибдена при  $W = 0,25$  кВт,  $P_{Ar} = 0,5$  Па,  $I_h = 6,0$  А; б – морфология пленки, нанесенной в предыдущих режимах; в – ПЭМ-фотопленки молибдена при  $W = 0,55$  кВт,  $P_{Ar} = 0,5$  Па,  $I_h = 6,0$  А; г – морфология пленки

Из рис. 2, а и в видно, что размер зерна увеличивается с наращиванием мощности разряда от 20 – 40 до 40 – 80 нм, что по нашему мнению, объясняет характер зависимости удельного сопротивления от мощности. Результаты электронографического анализа показали, что образец на рис. 2, в, имеет более ярко выраженную текстуру в направлении  $\langle 110 \rangle$  по сравнению с рис. 2, а. Сравнение рис. 2, б и г также свидетельствует о снижении микронеровностей поверхности пленки при увеличении скорости осаждения

При данной морфологии поверхности и размерах зерна пленок молибдена обеспечивается минимальная неровность края при формировании фотолитографического рисунка.

Таким образом, снижение удельного сопротивления при увеличении скорости осаждения обуславливается увеличением размеров кристаллитов и приобретением ими пространственно–ориентированной текстуры. Однако существует предел мощности разряда, при превышении которого дальнейшего снижения удельного сопротивления не происходит.

На рис. 3 (а, б) представлены зависимости удельного сопротивления молибденовых пленок и механических напряжений в них от давления аргона при постоянной мощности разряда соответственно.

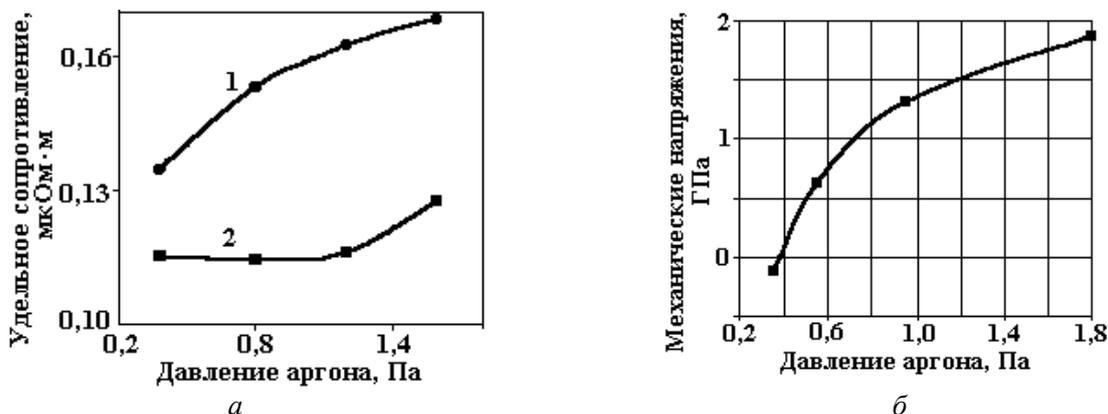


Рис. 3. Зависимости от давления аргона: а – удельного сопротивления пленок молибдена при различных токах нагрева  $I_h$ , А: 1–0; 2–6 ( $W = 0,5$  кВт,  $V_k = 110$  мм/мин); б – механических напряжений [9]

Как известно, атомы рабочего газа всегда присутствуют в нанесенных пленках [8]. Причем их содержание может достигать нескольких процентов. Внедренные таким образом в пленку они будут влиять на процесс ее роста, а значит, и на удельное сопротивление.

При напылении молибдена на подложку без предварительного нагрева, как видно из рис. 3, *a*, удельное сопротивление пленки увеличивается с ростом давления аргона. В случае нагрева подложки увеличение удельного сопротивления с ростом давления происходит не сразу, а начиная с давления аргона 1,2 Па. Данный характер зависимостей обуславливается кинетикой роста пленки на нагретой подложке, то есть атомы рабочего газа, мигрирующие по поверхности вместе с атомами молибдена, успевают в большинстве своем десорбироваться. Так происходит до тех пор, пока их концентрация на поверхности растущей пленки не достигнет критического значения.

Анализ данных ПЭМ показал, что существенных отличий при одинаковой скорости осаждения и токе нагрева по размерам зерен (он составлял 20 – 40 нм) и структуре пленки нет. То есть полученные данные должны интерпретироваться только с точки зрения содержания аргона в пленке.

Таким образом, с увеличением давления аргона происходит рост удельного сопротивления и механических напряжений (соответственно и ухудшение адгезии в подложке) в тонких пленках молибдена, что обуславливает нецелесообразность их использования в указанных диапазонах изменения технологических факторов.

Как видно из рис. 1, *б* и 3, *a*, нагрев подложек перед нанесением пленки позволяет порой более чем на 20% уменьшить удельное сопротивление тонких молибденовых пленок, что обусловлено увеличением размеров зерна и десорбцией атомов рабочего газа из наносимой пленки. При этом среднеквадратическое отклонение удельного сопротивления снижается вдвое при увеличении тока нагрева от 0 до 6 А.

Таким образом, изменением условий нанесения тонких пленок молибдена можно регулировать их удельное сопротивление, размер зерна, внутренние механические напряжения.

В сравнении с результатами [5], где пленки молибдена были получены магнетронным распылением на подложки, нагретые до 100 – 200°C со скоростью роста 1,5 – 4,0 нм/с, имели средний размер зерна 25 – 35 нм, удельное сопротивление 0,3 – 0,36 мкОм·м с величиной механических напряжений 0,15 – 0,3 ГПа, в данной работе при температуре подложки 480°C и скорости нанесения 2 – 4 нм/с достигнуты значения удельного сопротивления 0,11 мкОм·м, размер зерна 40 – 80 нм, а механические напряжения составляли 0,125 – 1,3 ГПа.

### **Заключение**

Исследовано влияние основных технологических факторов, влияющих на электрофизические свойства тонких пленок молибдена, нанесенных методом магнетронного распыления. Установлены области, где электрофизические свойства слабо чувствительны к влиянию данных факторов. При этом среднеквадратические отклонения по удельному сопротивлению уменьшаются более чем в два раза, что открывает широкие возможности по повышению стабильности и воспроизводимости параметров пленок, и это особенно важно для обеспечения высокого выхода годных интегральных схем и диодов Шоттки.

Для получения тонких молибденовых пленок с требуемыми параметрами необходимо высокопроизводительное высоковакуумное технологическое оборудование с безмасляными откачными средствами. Более жесткие требования должны предъявляться к чистоте исходных материалов и технологических сред [10]. Дальнейшее улучшение параметров тонких пленок возможно при улучшении ее кристаллической структуры, например, при использовании процесса ионной бомбардировки пленки во время нанесения [11].

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. Санкт-Петербург, 2001.
2. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС. Минск, 1989.
3. Зи С. Физика полупроводниковых приборов / В 2-х книгах. Кн.1. Пер. с англ. М., 1984.
4. Черняев В.Н., Буханова А.А., Блохин В.Г., Шишкина Т.И. Структура и электрофизические свойства тонких резистивных пленок молибдена на сапфире // Электронная техника. Сер. «Материалы». 1979. Вып. 3. С. 3 – 6.
5. Румак И.В. Компоненты МОП–интегральных микросхем. Минск, 1991.
6. Абрамова Л.И., Качурина Е.Е., Сонов О.В и др. Исследование электрофизических свойств МОП–структур с металлическими электродами, изготовленными различными методами // Электронная техника. Сер. 2. 1977. Вып. 7. С. 3 – 9.

7. Диденко В.Д., Иванова Е.В. Исследование молибденовых пленок, полученных катодным распылением // Электронная техника. Сер. «Материалы». 1974. Вып. 2. С. 14 –19.
8. Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Пер. с англ. Т. 1. М., 1977. 664 с.
9. Баранов В.В., Глухманчук В.В., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В. Механические напряжения в тонких пленках на основе молибдена // Тонкие пленки в электронике и оптике. Харьков, 2003. С. 339 – 342.
10. Турцевич А.С., Гранько В.И., Красницкий В.Я. Специальные технологические среды в производстве СБИС и УБИС // Зарубежная электронная техника. 1991. № 4. С. 3 – 38.
11. Достанко А.П., Баранов В.В., Ануфриев Л.П. и др. Повышение стабильности твердотельных структур при ионной бомбардировке // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 43 – 45.

*Поступила 28.08.03*

### **Summary**

The study of the basic electrophysical parameters of thin Mo films obtained by magnetron sputtering depending on the conditions of deposition was made. It is shown that the films obtained at deposition rate about 4 nm/s and at less than 1 Pa Argon pressure to the substrates heated up to temperature over 450°C have the best reproducibility.

---

The study of the basic electrophysical parameters of thin Mo films obtained by magnetron sputtering depending on the conditions of deposition was made. It is shown that the films obtained at deposition rate about 4 nm/s and at less than 1 Pa Argon pressure to the substrates heated up to temperature over 450°C have the best reproducibility.

---

S. Ababei, I. Gheorghiu

## THE INFLUENCE OF POLLUTION ON THE ELECTRICAL INSULATORS

*University of Bacau,  
157 Calea Marasesti str., RO-5500, Bacau, Romania*

### **Introduction**

The pollutant agents that are present in the environmental air have a direct influence on the electrical properties of insulators. The surface properties of the insulators are the first ones to be affected.

### **Test conditions**

A study on the influence of some pollutant agents on the electrical insulator was done. Electrical insulator types 2025, 2026, PSG6, PSG12 and VLKS were tested individually or in groups of two or more elements, in gradually increasing pollution conditions.

Nitrogen oxide, chlorine and sodium chloride were used as pollutant agents, because, these gases usually are emitted by chemical plants. Electrical insulators with a clean surface as well as covered with silicone vaseline were used. These insulators were exposed during a six month period to polluted medium with nitrogen oxides and sulfuric anhydride.

The tests were performed in the following conditions:

- The insulators were tested individually or in groups, in conditions of constant humidity and constant applied voltage while the concentration of pollutant agent in the environment air was gradually increasing.
- The insulators were tested individually or in groups in conditions of constant pollutant agent concentration in environmental air and constant applied voltage while relative air humidity was gradually increasing.
- The insulators were tested individually or in groups in conditions of constant pollutant agent concentration in environmental air and constant humidity while applied voltage was gradually increasing.

### **Theoretical considerations**

Applied voltage and humidity effects on the polluted surface of insulator results in the appearance of leakage currents. The values of these currents are determined by the conductivity of superficial film on the surface. This leads to the conclusion that the dependence of leakage current on conductivity and applied voltage is as follows:

$$I = f(\gamma, U) \quad (1)$$

As it can be seen from the above expression, if the continuity conditions of the film are realized the voltage gradient remains constant, the film voltage influences like a linear element. In these conditions the current keeps a sine waveform shape on the insulator surface and depends on conductivity variation, pollution and humidity degree.

If the continuity and uniformity aren't assured on the length of the leakage pass, the current depends on even more factors such as: conductivity, shock ionization, voltage and the film uniformity degree.

To clarify this function lets consider time period  $t_1$  in which the current keeps a sine waveform shape on the insulator's surface. In this case the expression will be as follows:

$$i(t)_1 = f\left(\frac{u}{R}\right) \quad \text{or} \quad i(t)_1 = f(\gamma, U) \quad (2)$$

Due to physical and chemical conditions, an increase in the pollution phenomenon will lead to the forming of shock ionization current in addition to the one leaking through the film.

In the subsequent time period  $t_2$  an equivalent scheme of insulator can be considered as two elements, linear and nonlinear ones, connected in parallel. During this period, the expression for current is presented as equation (3).

$$:i(t)_2 = G(\alpha, U) + F(\gamma, U) \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the shock ionization coefficient.

It is clearly seen that the resistance increases with the increase of leak current  $i(t)$  so:

$$\text{if } R \rightarrow \infty \quad \text{then } \gamma \rightarrow \infty \quad \text{and } F(\gamma, U) \rightarrow 0$$

In the period  $t_2$ , the current is, in fact, the ionization current according to the following expression:

$$I(t)_2 = G(\alpha, u) \quad (4)$$

This current influences the deformed character of the  $i(t)$  function. This happens because of the fact that the discharges take the form of electric arc discharges, which extend on the insulator's surface and the following expressions are valid:

$$Y = C_0 + \sum_1^{\infty} C_k \sin(k\omega t - \varphi_k) \quad (5)$$

$$i(t) = C_0 + \sum_1^n A_k \sin k\omega t + \sum_1^n B_k \cos k\omega t \quad (6)$$

where  $A_k$  and  $B_k$  are Fourier coefficients, which can be determined by decomposing of the function into simple wave forms. Because the leakage current depends both on the humidity and pollution degree it is important to know its variation according to these factors.

### Experimental results

#### Statistical analysis of the measurements

This relation shows the interdependence between the leakage currents from the insulator surface and the pollution degree and the humidity determined by conductivity modifications. The analysis of experimental data dispersion presented in table 1 shows a linear relation between the leakage current ( $y$ ) and the humidity degree (named  $x$ ) as the following function:

$$\bar{y}_x = b_0 + b_1 \cdot x \quad (7)$$

By statistical processing of the measurement data, which are shown in table 1, the following solution for  $b_0$  and  $b_1$  in the matrix form was obtained:

$$B = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0.03 \\ 0.0054 \end{vmatrix} \quad (8)$$

The theoretical regression function  $y_x$ , which has the nearest values to the effective values  $y$  is:

$$\bar{y}_x = 0.03 + 0.0054 \cdot x \quad (9)$$

In this formula  $b_0 \neq 0$ , though it is very small. This can be accounted for the fact that a small leakage current exists even in the absence of pollution when the insulator is subjected to a voltage.

In figure 1 the dependence between the leakage current and the pollution degree is presented. In table 2 the results of the statistical processing for the determinations of the leakage current are presented, the humidity being variable while voltage is constant.

The dispersion diagram for these data reveals a relation between the leakage current and humidity, as:

$$\bar{y}_x = b_0 - b_1 x^2 \quad (10)$$

To calculate parameters  $b_0$  and  $b_1$  the data from table 2 were used. The solution in matrix form is:

$$B = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0.12 \\ 0.00074 \end{vmatrix} \quad (11)$$

The final expression for regression function is:

$$\bar{y}_x = 0.12 - 0.00074 x^2 \quad (12)$$

Table 1. Measurement results

X \ Y	0	550	900	1250	1460	$f_y$	$yf_y$	$y^2f_y$	$xf_x$	$x^2f_x$	$xyf_{xy}$	
0.01	5					5	0.05	0	0	0	0	
3		4				4	12	36	2200	1210000	6600	
5			2			2	10	50	1800	1620000	9000	
7				2		2	14	98	2500	3125000	17500	
7.5					1	1	7.5	57.25	1460	2131600	10950	
$f_x$	5	4	2	2	1	14	43.55		7960	8086600	44050	
$xf_x$	0	2200	1800	2500	1460	7960	$\sum xf_x = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5) \cdot f_x$ $\sum yf_y = (y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5) \cdot f_y$ $\sum x^2 f_x = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2) \cdot f_x$ $\sum xyf_{xy} = (x_1y_1 + x_2y_2 + \dots + x_5y_5) \cdot f_{xy}$					
$x^2f_x$	0	1210000	1620000	3125000	2131600	8086600						
$yf_y$	0.05	12	10	14	7.5	43.55						
$y^2f_y$	0	36	50	98	7.5							
$xyf_{xy}$	0	6600	9000	17500	10950	44050						
Information matrix							$ x^* x  = \begin{vmatrix} 14 & 7960 \\ 7960 & 8086600 \end{vmatrix}$					
Inverse information matrix							$ x^* x ^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{8086600}{113212400 - 63361600} & \frac{-7960}{113212400 - 63361600} \\ \frac{-7960}{113212400 - 63361600} & \frac{8086600}{113212400 - 63361600} \end{vmatrix}$					
Factor matrix							$ x^* y  = \begin{vmatrix} 43.55 \\ 44050 \end{vmatrix}$					
System solution							$ x^* y ^{-1} x^* y = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0.03 \\ 0.0054 \end{vmatrix}$					
Regression function	$\bar{y}_x = b_0 + b_1 x = 0.03 + 0.0054 x$											

This function can be made linear by taking logarithm, because the coefficient  $b_1$  is very small, that is why the regression line can be approximated by a straight line. The approximation will simplify the calculations, which are necessary for the determination of the regression function in the case when both pollution and humidity influences are taken into consideration.

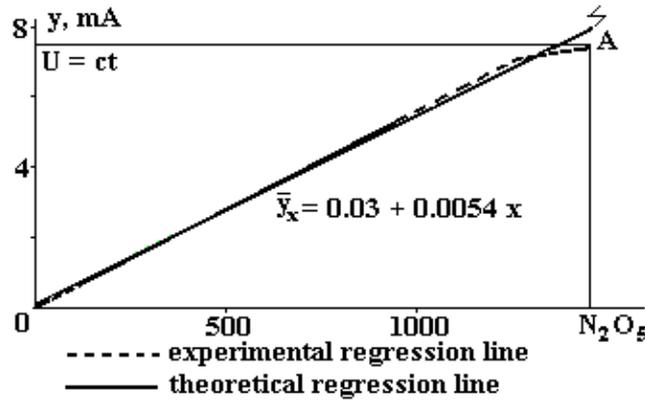


Fig. 1. The leakage current variation vs  $N_2O_5$  quantity

Using the experimental data from table 3 and by denoting the leakage current by  $y$  and the humidity and pollution with  $x_1$  and  $x_2$ , respectively, the relation function can be approximated with a straight line that has the expression:

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (13)$$

Table 2. The result of the statistical processing for the determination of the leakage current

	$x$	$Y$	$x^2$	$x^3$	$x^4$	$xy$	$x^2y$
1	0	0.1	0	0	0	0	0
2	68	3	4624	314432	21381376	204	13872
3	74	4	5476	405224	29986576	296	21904
4	81	4.5	6561	531441	43046721	364.5	29524.5
5	92	6.5	8464	778688	71639296	598	55016
6	100	7.5	10000	1000000	100000000	750	75000
$\Sigma$	415	25.5	35125	3029785	$2.66 \cdot 10^8$	2212.5	195316.5
Information matrix	$ x^* x  = \begin{vmatrix} 6 & 35125 \\ 415 & 3029785 \end{vmatrix}$						
Inverse information matrix	$ x^* x ^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{3029785}{18178710-14576875} & \frac{-35125}{18178710-14576875} \\ \frac{-415}{18178710-14576875} & \frac{6}{18178710-14576875} \end{vmatrix}$						
Variable matrix	$ x^* y  = \begin{vmatrix} 25.5 \\ 2212.5 \end{vmatrix}$						
Normal system solution	$ x^* y ^{-1} x^* y = \begin{vmatrix} 0.12 \\ 0.00074 \end{vmatrix}$						
Regression function	$\bar{y}_x = b_0 - b_1x^2 = 0.12 - 0.00074x^2$						
Sum	$\sum x = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5$ $\sum y = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5$ $\sum xy = x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 + x_4y_4 + x_5y_5$						

Using the experimental data from table 3 the matrix solution can be obtained as:

$$B = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0.1 \\ 0.0082 \\ -0.017 \end{vmatrix} \quad (14)$$

The theoretical regression function is:

$$\bar{y}_x = 0.1 + 0.0082x_1 - 0.017x_2 \quad (15)$$

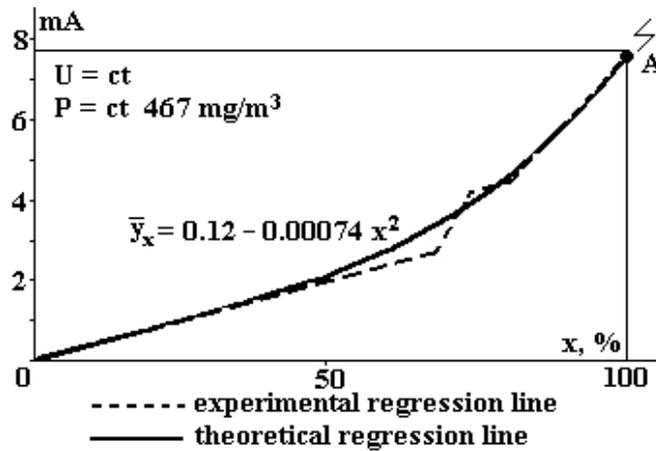


Fig. 2. The leakage current variation vs. humidity

Table 3. Leakage current vs. humidity  $x_1$  and pollution degree  $x_2$

	$y$	$x_1$	$x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$x_1 y$	$x_2 y$	$x_1 x_2$
1	0.1	0	0	0	0	0	0	0
2	0.75	170	44	28900	1938	127.3	33	7480
3	1	440	68	193600	4624	440	68	29920
4	2.4	650	83	637000	6889	1560	1560	53950
5	5.5	980	100	360400	10000	5390	5390	98000
$\Sigma$	9.65	2240	295	1246600	23449	7517.5	7051	189350

Relation between leakage current and both pollution and humidity is presented in figure 3.

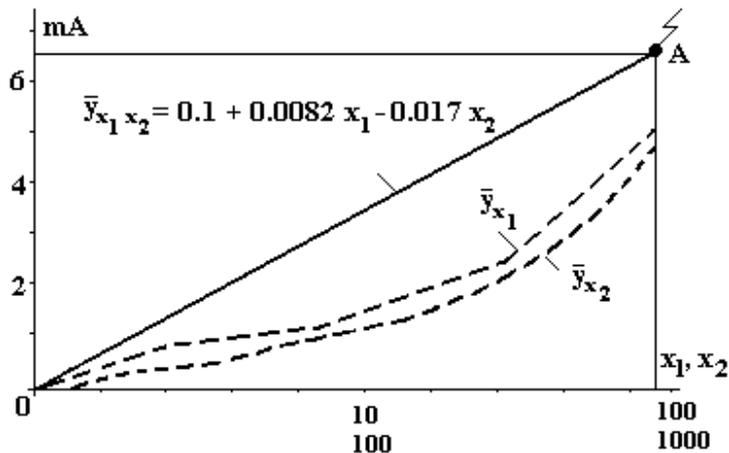


Fig. 3. The leakage current vs. humidity and pollution degree

This variation shows that on an OA part of the leakage current curve is directly proportional with the pollution and humidity. Experimental data show that after the point A on the leakage current curve is no longer directly proportional to pollution degree, instead it has disorderly values. Superficial discharges appear on the insulator surface in this area.

Using the electrical insulator subjected to working voltage is dangerous at this level of pollution as soon as electric breakdown can occur at any time.

A small increase of working voltage at this level of pollution or humidity will result in acceleration of partial discharges and electric breakdown through insulation may start unless preventive actions are taken.

In the most unfavorable cases (extremely high humidity or intense pollution) the electric breakdown through the insulation takes place much earlier and leakage current increases up to hundreds of mA.

The minimum value of the leakage current, at which the electric breakdown begins, determines the security level at which the insulator can be used.

Table 4. Leakage current values for insulator type 2025

			Formula and results				
y	X	Relative humidity	$(x^* x)^{-1}$		$(x^* y)$	$(x^* x)^{-1} (x^* y)$	$\bar{y}x$
0.1	0	44	16225616	-6244	13.1	0.217	0.217 + 0.0018x
0.75	170		43340544	43340544			
1.25	570		-6244	5			
4.6	2150		43340544	43340544			
6.5	3354						
1.5	460	74	6725700	-4650	14.9	0.15	0.15 + 0.0033x
2.6	810		12006000	12006000			
3.7	1420		-4650	5			
7.1	1960		12006000	12006000			
0.1	0	83	5721000	-4390	15.4	0.15	0.15 + 0.00368x
1.5	460		9333400	9333400			
3.2	950		-4390	5			
3.8	1250		9333400	9333400			
6.8	1750						
0.1	0	100	3244797	-3563	19.5	0.14	0.14 + 0.005x
2	320		-9450172	9450172			
4	799		-3563	3			
5.5	980		9450172	-9450172			
8	1464						
0.1	0	100	25392814	-8531	16.9	0.04	0.04 + 0.0009x
0.8	450		-119716916	119716916			
1.2	1160		-8531	5			
6.5	3354		119716916	-119716916			
7.4	3459						
0.1	0	100	8212561	-5179	14	0.09	0.09 + 0.001x
1.5	592		38380601	38380601			
2	851		-5179	5			
4	1586		38380601	-38380601			
6.5	2150						
$(X' X) = \begin{vmatrix} \sum x^2 & -\sum x \\ -\sum x & \sum f \end{vmatrix}$			$(x' y) = \begin{vmatrix} \sum y \\ \sum xy \end{vmatrix}$		$(X' X)(X' Y) = \begin{vmatrix} \sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy \\ \sum f \sum xy - \sum x \sum y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \end{vmatrix}$		
$\bar{y}x = b_0 + b_1 x$							

The variation curves of the effective values of the leakage current for insulator type 2025 in the different test conditions are shown in figure 4 using data from table 4. It is seen from figure 4 that the behavior of the insulators during the pollution process and its effect on them can be characterized by the curves gradient. Worth to note that the values of the leakage current are close one to another at the beginning of the dangerous areas even though the pollution values that determine these areas are very different. This way, the difference in leakage current for points A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, exposed for 6 months to pollution, and points A<sub>2</sub>, A<sub>4</sub> points, unexposed to pollution, is only 1 mA.

The oscilloscope visualization is another way to show the existence of two areas, safe and unsafe, in the process of insulation pollution. We observed that in the first part (OA area) leakage current waveform is sine, while after point A it is deformed. This area is characterized by the appearance of some harmonics. Figure 5 shows the curves shape obtained by oscilloscope visualization in two areas.

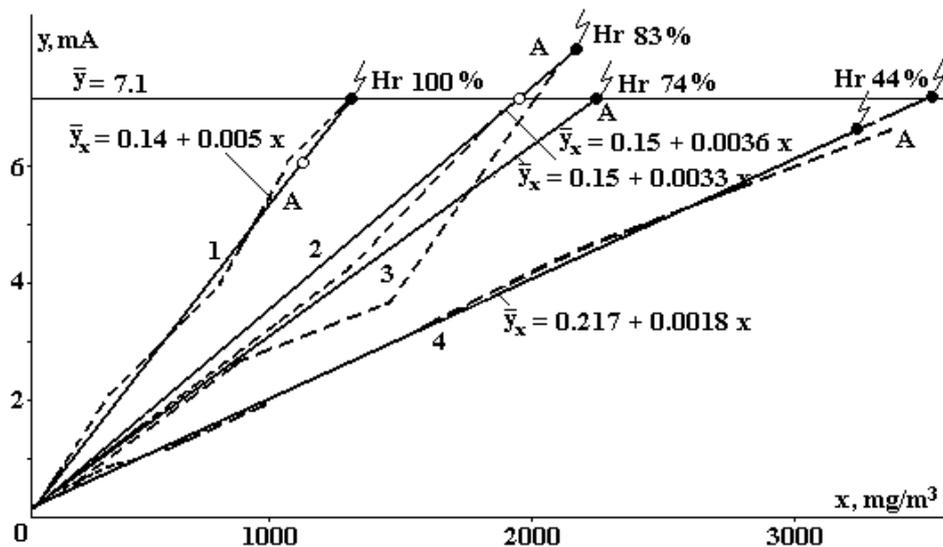


Fig. 4. The leakage current vs. pollution degree: 1. Insulator with vaseline, after 6 month exposure; 2. Clean insulator; 3. Greased insulator, after 6 month exposure; 4. Recently greased insulator

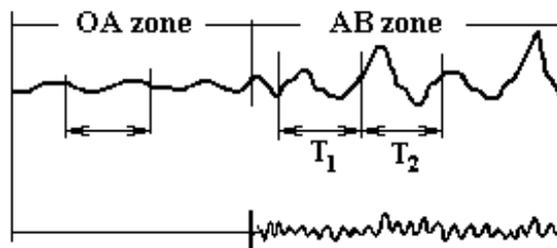


Fig. 5. Leakage current on the surface of insulator

### Conclusions

The presence of pollutant agents, the relative humidity and the applied voltage have a different influence on the leakage currents.

In the most unfavorable cases (extreme humidity or intense pollution) the electric breakdown through the insulation takes place much earlier. The same can be said about appearance of partial electric breakdowns. Leakage current during electric breakdown increases very fast and can achieve values as high as hundreds of mA.

The dependence of leakage current intensity on the content of pollutant agents, the relative humidity and the applied voltage for different insulator types can be expressed by some analytical expressions.

### REFERENCES

1. Pop Eugen, Vasile Stoica. Masurari in energetica. Editura Facla, Timisoara, 1981.
2. Suciu Iacob. Bazele echipamentelor electrice. Editura Facla Timisoare, 1996.
3. Peicov Alexandru, Tusaliu Petre. Aparate electrice. Scrisul Romanesc, Craiova, 1998.

Received 12.07.03

### Summary

The different pollution agents, which are present in the environmental air, influence the electrical insulators properties. In this essay, the way in which pollution agents influence the electrical insulators properties at working voltage and different humidity was studied. Analytical relations were obtained. Using these relations, the evolution of electrical insulator properties in the presence of pollution agents can be determined.

## PURIFICATION OF WASTE WATERS FROM OILS, LUBRICATING AND COOLING LIQUIDS

*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,  
5 Akademicheskaya st., Kishinev, MD-2028, Moldova*

### Introduction

Recently for disinfection and purification of waste water from oils, lubricating and cooling waste liquids, and petroleum, a method of electrocoagulation have been proposed. It is very efficient and simple for local purification of small amounts of waste waters which are produced at auto service centers.

Electrocoagulators are compact, occupy small areas, and can be automated. The purification of oil-containing waste waters is based on the separation of phases, which is usually carried out by means of flotation and coagulation.

At large concentration of oils ( $C > 5 - 7$  g/l) its removal is carried out by means of flotation, which allows to decrease concentration up to 60 – 68% [1]. For removal of residual oils up to the safe concentration or for purification of waste water with smaller concentration of oils, it is necessary to add coagulants for destabilization of emulsion, as in the diluted solutions oil droplets form very stable emulsions with water, additionally stabilized by superficial-active substances.

As soon as oil-in-water emulsions are charged negatively, electrogenerated hydroxide compounds of aluminum, received in electrocoagulators with soluble aluminum anodes [2], can be used for their destabilization. It is known [3], that the formed sedimentary of aluminum hydroxide with sorbed oil particles can be processed by thermal methods at temperatures 270 – 350°C yielding organic-mineral sorbents, which are used for the further purification of waste water of dyes or others organic substances, which can't be decomposed by biological methods.

We investigated and developed a technology of waste water purification of emulsified oils with the application of electrogenerated aluminum coagulant, followed by the electroflotation.

### Results of research

Waste water containing emulsified oils is characterized by pH = 5 – 10 and the contents of oils from 2 up to 3 g/l. Investigations were carried out in an electrochemical cell with soluble aluminum plane-parallel electrodes, mounted vertically, with the distance about 3 – 5 mm between them. Cell capacity was 1 l. The electrodes were connected through the rectifier to a source of the electric power. Under the action of the direct current the aluminum anode dissolves ( $Al^0 - 3e \rightarrow Al^{3+}$ ) and the quantity of dissolved aluminum can be determined according to the formula

$$m(Al^{3+}) = \frac{\eta j t A}{96500 n}$$

where  $m(Al^{3+})$  is the mass of aluminum ions, g;  $j$  – the direct current intensity, A;  $t$  – the time of processing, s;  $A$  – the atomic mass of aluminum;  $n$  is the number of electrons in reaction of aluminum electrooxidation;  $\eta$  is the current efficiency of aluminum ions.

Initial waste waters were acidified with HCl up to pH = 3.0 – 3.5, then processed in the electrochemical cell for some time, depending on the initial concentration of aluminum ions and current density. Afterwards, the processed water was transferred to the chamber of flocs formation, where destabilized particles form flocculas and flocs, which partially are being precipitated and removed. Further, water with the residual fine particles of aluminum hydroxide and absorbed petroleum was transferred into electroflotation cell with the insoluble electrodes, where under the influence of electrolytic gases, fine particles rise on a surface and being removed. The residual concentrations of aluminum ions and oils were determined in purified and filtered water according to technique [4].

### Results and discussion

The obtained experimental results are shown in the tables 1 – 3.

Table 1. Dependence of efficiency of waste water purification of emulsified oils on different dozes of the electrogenerated ions of aluminum.  $pH_{init} = 3.5$ ;  $C, Al^{3+} = 80 \text{ mg/l}$ ;  $C_{init} = 3 \text{ g/l}$

N	$m(Al^{3+}), \text{ mg/l}$	residual concentration of oils, mg/l	separation efficiency, %
1	40	97	96,8
2	60	43	98,6
3	70	31	99,0
4	80	24	99,2
5	90	20	99,3
6	100	15	99,5

From the obtained experimental results it is evident, that the most effective removal of emulsified oils takes place at the current density of  $0.6 - 0.7 \text{ A/dm}^2$  and doze of aluminum ions up to  $80 \text{ mg/l}$  and low values of pH.

Preliminary researches [2, 5] have shown that for destabilization of colloid particles of oils an important meaning has the value of pH, which should be decreased up to  $3.0 - 3.5$ , as the destabilization occurs due to suppression of dissociation of ionogen emulgators, included in the protective shells of oil particles, and on account of increase of quantity and charge of hydroxide compounds of aluminum, formed at lower meaning of pH [6].

Table 2. Dependence of efficiency of waste water purification of emulsified oils on the current density.  $pH_{init} = 3.5$ ;  $C_{init} = 3 \text{ g/l}$

N	$j, \text{ A/dm}^2$	Residual concentration of oils, mg/l	separation efficiency, %
1	0.3	72	97.6
2	0.5	45	98.5
3	0.6	31	99.0
4	0.7	24	99.2
5	1.0	60	98.0
6	1.25	72	97.6
7	1.50	70	97.0

At the increase of solution pH and accumulation ions of OH- the hydrolysis of aluminum ions takes place that results in formation of hydroxide compounds like  $[Al(OH)]^{2+}$ , which are being polymerized and reduce its relative charge. The increase of pH of processable water results in increasing of aluminum and electric power consumption [5]. Hence, it is necessary to acidify waste waters before the electrocoagulation treatment. The process of acidification has some advantages. They are as follows.

1. Electrophoretic sedimentation of pollution on electrodes, due to the decrease of the charge of oil particles, is excluded;

2. The aggregate stability of emulsions due to the suppression of ionogen emulgators dissociation, is decreased.

3. Electric conductivity of emulsions is increased that results in decreasing of electric field intensity at electrolysis and power consumption decreased.

4. The ions of  $Cl^-$  play the role of the activator for anode dissolution of aluminum, thus increasing an current efficiency up to  $100 - 110\%$ .

Anode current density is an important parameter at electrocoagulation waste waters purification of emulsified oils also. It is known [7], that the increasing of current density leads to the increase of the size of received particles of hydroxide compounds of aluminum, which neutralize negative particles of emulsified oils. At increase of the particles size a redistribution of their superficial charge takes place and at their mutual coagulation with the particles of emulsified oils, the equality of opposite charges is broken, that results in incomplete coagulation, irrespective of whether the quantity of added coagulant colloid is too big or too little. It may be accounted for that mutual coagulation of colloids can take place only in a narrow zone of ratios of their concentrations [8]. Besides, the increase of anode current density leads to the increase of the anode

potential, that results in simultaneous aluminum anode dissolution and oxygen formation. In this conditions the current efficiency of aluminum decreases and, accordingly, separation efficiency decreases also. Therefore the optimum value of current density is about 0.6 – 0.7 A/dm<sup>2</sup>.

The major stage in technology of the specified waste waters purification is the process of the deposit separation. In the electrocoagulator the dissolution of the aluminum anode and the formation of gaseous hydrogen at the cathode takes place. Gaseous hydrogen mixes a liquid intensively and promotes coagulation process, simultaneously, the flotation of disperse phase on the surface of liquid occurs. Though these processes take place partially and in one and the same device, they differ from each other both on the mechanism, and on conditions of their realization. It is established [9], that at realization of electrochemical dissolution of anodes in the range of pH = 3.0 – 4.0, when the metal of electrodes and electric power consumption on coagulation is minimal, the flotation proceeds more slowly, than coagulation. The equalizing of velocities of coagulation and flotation takes place only at pH = 6.0 – 6.5, however, because of sharp decrease of the coagulation velocity (for pH = 3.0 coagulation velocity is 3 times higher than at pH = 6.0) and growth of the voltage on the electrodes, the consumption of aluminum on purification is increased in 1.5 – 2 times, and electric power in 5 – 7 times.

Hence, it is not favorable and not effectively to combine these two processes in one device. Therefore we further investigated the process of deposit separation in the electroflotation device with insoluble electrodes. However, at first destabilized and coagulated particles moves to the chamber of flocs formation, where they form flocculas and flocs at the stage of slow hashing. After hashing (during 7 – 10 minutes) formed flocs partially are precipitated, catching fine colloid particles. The deposit is removed, however, after the sedimentation of large flocculas, the fine particles still present in water and must be removed also. To purify water of fine particles the water is processed with the help of a solution Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> up to meaning pH = 6.0 – 6.1 and then flows in electroflotation device, where at constant value of direct current occurs electrolysis of water with the formation of electrolytic gases (H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>).

The bubbles rise on the surface the residual fine particles with adsorbed petroleum. The results of processing are shown in the table 3.

Table 3. The dependence of efficiency of waste water purification of emulsified oils on current density and time of electroflotation

N	$j$ , A/dm <sup>2</sup>	$t$ , s	residual concentration of oils, mg/l	Separation efficiency, %
1	0.5	300	35	91.2
2	0.6	300	32	92.0
3	0.7	300	28	93.0
4	0.5	360	29	92.7
5	0.6	360	25	93.7
6	0.7	360	23	94.2

Hence, for waste waters purification of emulsified oils it is necessary, to process them in the electrocoagulator device with soluble aluminum anodes at pH = 3.0 – 4.0, then in the chamber of flocs formation at slow hashing to remove large flocculas. The residual fine particles are removed by means of electrolytic gases in the electroflotation device at pH = 6.0 – 6.1 and current density of 0.6 – 0.7 A/dm<sup>2</sup> within 6 minutes. The purified water contains up to 23 – 25 mg/l of oils and can be directed on urban station of biological purification.

## REFERENCES

1. Sorochenko V.F., Shutiko A.P., Suprunchuk V.I. Enhancing of processes flotation water purification by means of hydroxide of aluminum // Oil processing and petrochemistry, Moscow, NTIS TNIITE Neftehim, 1987. N 11. P. 15.
2. Gladkii A.I., Sleptsov G.V., Sokol E. Yu. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. N 1. 1989. P. 26 - 29.
3. Kovalev V.V., Kovaleva O.V. Recycling of deposits of clearing structures at the industrial enterprises (review. Inform/ MoldNIITEI) Kishinev, 1991.
4. Lurie Yu.Yu. The unified methods of the waters analysis // Chemistry, Moscow, 1976. P. 454.
5. Romanov A.M., Matveevic V.A. Purification of waters of organical components by electrochemical methods. Proceedings of Academy Sciences of Moldova // Physics and Engineering. N 2. 1995. P. 55 – 59.

6. *Pilipenko A.T., Falendysh N.A., Parhomenko E.P.* Chemistry and technology of water, 1982. N 2. P. 136 – 141.
7. *Romanov A.M., Drondina R.V., Matveevic V.A., Sirbu V.K.* Purification of underground waters of toxic impurities by electrochemical methods. Kishinev, 1988.
8. *Kulskii A.A.* Theoretical bases and technology of water conditioning. Naukova Dumka, Kiev, 1980.
9. *Nazarian M.M., Fedorova N.P., Orlova P.I.* Proceedings of III All-Republic Scientific and Engineering Conference, Kishinev, 92, 1990.

Received 23.09.03

### Summary

The process of waste waters purification of emulsified oils by means of electrogenerated hydroxide of aluminum, received in the electrocoagulator at anode current density of  $0,6 - 0,7 \text{ A/dm}^2$ , after a stand in the chamber of flocs formation at slow hashing, was investigated. It is possible to achieve the purification up to 98 – 99% by using the electrochemical method, combining electroprocessing with the soluble aluminum anodes, and subsequent electrochemical processing with insoluble electrodes.

---

М.К. Бахадирханов, К.С. Аюпов, Н.Ф. Зикриллаев, Ф.А. Кадырова

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ И ВОСПРОИЗВОДИМЫХ АВТОКОЛЕБАНИЙ С ЗАДАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ В КОМПЕНСИРОВАННОМ КРЕМНИИ

*Государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

### Введение

Автоколебательные процессы исследовались в различных полупроводниковых материалах [1 – 12]. Авторами [1, 2] обнаружены автоколебания тока в образцах Si, легированного Au и Cu с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при достаточно высоких электрических полях  $E > 2 \cdot 10^3 \text{ В/см}$  и  $T = 300 \text{ К}$ , в то время как в [3] показано, что в кремнии, легированном Zn, с  $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  наблюдаются колебания тока при  $T = 240 - 300 \text{ К}$ . В работах [4, 5] такое явление подробно изучалось в Ge, легированном Ni, Au и Mn. Результаты этих исследований показали, что для возбуждения автоколебаний образцы должны иметь удельное сопротивление  $\rho > 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , при этом они наблюдаются в интервале температур  $T = 250 - 300 \text{ К}$ . Авторами [7 – 10] исследовались автоколебания тока в различных полупроводниковых соединениях. Установлено, что это интересное физическое явление наблюдается при  $E > 10^3 \text{ В/см}$  в интервале температур  $T = 77 - 200 \text{ К}$  при освещении монохроматическим светом  $\lambda = 0,5 - 2,5 \text{ мкм}$ , когда образцы имеют достаточно высокое удельное сопротивление, а также при наличии внешних воздействий (магнитного поля, интегрального освещения и т.д.).

### Теоретический анализ

Анализ результатов указанных работ позволяет сделать следующие выводы:

1. Наблюдаемые автоколебания нестабильны по параметрам, трудно воспроизводимы, не установлены термодинамические условия возбуждения и закономерности изменения параметров автоколебаний в зависимости от физических параметров материала.
2. Колебания тока в исследуемых материалах наблюдаются при достаточно высоких электрических полях, в узком интервале температур и при освещении светом с определенной длиной волны.

---

© Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Зикриллаев Н.Ф., Кадырова Ф.А., Электронная обработка материалов, 2004, № 3, С. 84 – 89.

6. *Pilipenko A.T., Falendysh N.A., Parhomenko E.P.* Chemistry and technology of water, 1982. N 2. P. 136 – 141.
7. *Romanov A.M., Drondina R.V., Matveevic V.A., Sirbu V.K.* Purification of underground waters of toxic impurities by electrochemical methods. Kishinev, 1988.
8. *Kulskii A.A.* Theoretical bases and technology of water conditioning. Naukova Dumka, Kiev, 1980.
9. *Nazarian M.M., Fedorova N.P., Orlova P.I.* Proceedings of III All-Republic Scientific and Engineering Conference, Kishinev, 92, 1990.

Received 23.09.03

### Summary

The process of waste waters purification of emulsified oils by means of electrogenerated hydroxide of aluminum, received in the electrocoagulator at anode current density of  $0,6 - 0,7 \text{ A/dm}^2$ , after a stand in the chamber of flocs formation at slow hashing, was investigated. It is possible to achieve the purification up to 98 – 99% by using the electrochemical method, combining electroprocessing with the soluble aluminum anodes, and subsequent electrochemical processing with insoluble electrodes.

---

М.К. Бахадирханов, К.С. Аюпов, Н.Ф. Зикриллаев, Ф.А. Кадырова

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ И ВОСПРОИЗВОДИМЫХ АВТОКОЛЕБАНИЙ С ЗАДАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ В КОМПЕНСИРОВАННОМ КРЕМНИИ

*Государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

### Введение

Автоколебательные процессы исследовались в различных полупроводниковых материалах [1 – 12]. Авторами [1, 2] обнаружены автоколебания тока в образцах Si, легированного Au и Cu с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при достаточно высоких электрических полях  $E > 2 \cdot 10^3 \text{ В/см}$  и  $T = 300 \text{ К}$ , в то время как в [3] показано, что в кремнии, легированном Zn, с  $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  наблюдаются колебания тока при  $T = 240 - 300 \text{ К}$ . В работах [4, 5] такое явление подробно изучалось в Ge, легированном Ni, Au и Mn. Результаты этих исследований показали, что для возбуждения автоколебаний образцы должны иметь удельное сопротивление  $\rho > 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , при этом они наблюдаются в интервале температур  $T = 250 - 300 \text{ К}$ . Авторами [7 – 10] исследовались автоколебания тока в различных полупроводниковых соединениях. Установлено, что это интересное физическое явление наблюдается при  $E > 10^3 \text{ В/см}$  в интервале температур  $T = 77 - 200 \text{ К}$  при освещении монохроматическим светом  $\lambda = 0,5 - 2,5 \text{ мкм}$ , когда образцы имеют достаточно высокое удельное сопротивление, а также при наличии внешних воздействий (магнитного поля, интегрального освещения и т.д.).

### Теоретический анализ

Анализ результатов указанных работ позволяет сделать следующие выводы:

1. Наблюдаемые автоколебания нестабильны по параметрам, трудно воспроизводимы, не установлены термодинамические условия возбуждения и закономерности изменения параметров автоколебаний в зависимости от физических параметров материала.
2. Колебания тока в исследуемых материалах наблюдаются при достаточно высоких электрических полях, в узком интервале температур и при освещении светом с определенной длиной волны.

---

© Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Зикриллаев Н.Ф., Кадырова Ф.А., Электронная обработка материалов, 2004, № 3, С. 84 – 89.

3. Амплитуда колебаний тока  $I$  и коэффициент глубины модуляции  $K$  достаточно низки ( $I \sim 10^{-7} - 10^{-2}$  А,  $K = (1 - 30)\%$ ).

Отсутствие термодинамических и технологических условий возбуждения колебаний тока не только не позволяет получить воспроизводимые, стабильные и регулярные колебания тока с заданными параметрами, но и использовать функциональные возможности этого уникального явления в разработках и создании принципиально новых классов микроэлектронных приборов. В связи с этим задачей данной работы являлось установление термодинамических и технологических условий возбуждения автоколебаний в компенсированном кремнии, легированном примесями с глубокими уровнями.

В исследованиях в качестве примесей с глубокими уровнями были использованы Mn, S, Zn. Выбор этих примесей диктовался тем, что, с одной стороны, они имеют не только различный характер энергетических уровней, но и находятся в различных состояниях в кристаллической решетке кремния. С другой стороны, технология получения компенсированного кремния, легированного этими примесными атомами с воспроизводимыми свойствами, хорошо разработана [11–14], что и дает возможность получить достоверные и воспроизводимые результаты.

### Методика эксперимента

Компенсированный кремний, легированный Mn, S и Zn, получен с помощью высокотемпературной диффузии. Температура и время диффузии, а также давление паров в ампулах выбирались с таким расчетом, чтобы получить равномерное легирование образца с необходимой концентрацией примесных атомов. В качестве исходного материала для легирования Mn и S был использован кремний  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 1, 4,5, 10, 100$  Ом·см, а для Zn – кремний  $n$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 1, 10, 45, 200$  Ом·см с кристаллографическим направлением [111] и содержанием кислорода  $N_0 = (3-7) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. После диффузии были получены как компенсированные, так и перекомпенсированные образцы с удельным сопротивлением  $\rho = 10 - 10^5$  Ом·см при  $T = 300$  К.

Автоколебания тока исследовались на установке, со специальным криостатом, позволяющим комплексное исследование условий возбуждения и параметров автоколебаний в широком интервале температур, интенсивности освещения как монохроматическим, так и интегральным светом. Автоколебания регистрировались осциллографом С1-48П и анализатором спектра СКИ-56. Форма колебаний записывалась самописцем Н-306, что дало возможность точно определить амплитуду, частоту и форму колебаний.

### Результаты

Результаты исследований показали, что в компенсированных образцах кремния Si (B, Mn), Si (P, Zn) и Si (B, S) при определенных условиях возбуждаются автоколебания различной формы (рис. 1). Для получения регулярных, стабильных и воспроизводимых автоколебаний с заданными параметрами и формой необходимо установить термодинамические условия их возбуждения для данного образца с определенным удельным сопротивлением, типом проводимости и примеси.

На рис. 2 приведена область существования автоколебаний в зависимости от электрического поля и удельного сопротивления компенсированного кремния  $p$ -типа Si (B, Mn), Si (B, S) и  $n$ -типа Si (P, Zn). При этом  $E_{\min}$  – минимальное значение электрического поля, необходимого для возбуждения автоколебаний, то есть пороговое электрическое поле. Если  $E < E_{\min}$ , то независимо от интенсивности света и температуры колебания не возбуждаются.  $E_{\max}$  – максимальное значение электрического поля, при котором еще возможно наблюдение регулярных, стабильных колебаний, а при  $E > E_{\max}$  наблюдается переход регулярных колебаний к стохастическим или шумового характера. Как видно из рис. 2, для компенсированных образцов  $n$ -Si (P, Zn) автоколебания наблюдаются в широком интервале удельного сопротивления  $\rho = 40-6 \cdot 10^4$  Ом·см при достаточно низких значениях электрического поля. При этом с ростом  $\rho$  образцов  $n$ -Si (P, Zn) значения как  $E_{\min}$ , так и  $E_{\max}$  монотонно увеличиваются, но наблюдается небольшое сужение полевой области существования колебаний, то есть уменьшение значения  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$  (рис.1). Для компенсированных материалов  $p$ -Si (B, Mn) колебания наблюдаются в образцах с удельным сопротивлением  $\rho = 3 \cdot 10^4 - 10^5$  Ом·см. Видно, что как  $E_{\min}$ , так и  $E_{\max}$  в этих образцах имеют достаточно низкие значения по сравнению с образцами  $n$ -Si (P, Zn). Автоколебания в компенсированном материале  $p$ -Si (B, S) наблюдаются в образцах с  $\rho = 10^3 - 10^5$  Ом·см, но пороговое значение электрического поля при этом имеет относительно более высокие значения по сравнению с Si (B, Mn) и Si (P, Zn). Следует отметить, что в этом случае полевая область существования колебаний существенно сужается, то есть уменьшается значение  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ .

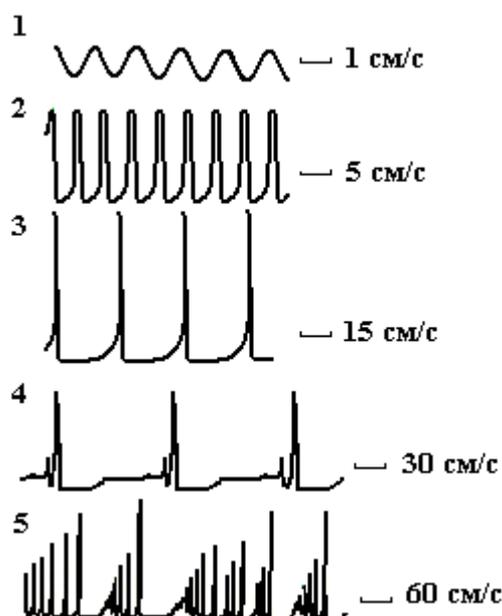


Рис. 1. Различные формы автоколебаний

- 1 –  $I_{\min} = 3,2 \cdot 10^{-2}$  А;  $I_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  А;  
 2 –  $I_{\min} = 6,4 \cdot 10^{-2}$  А;  $I_{\max} = 5,4 \cdot 10^{-4}$  А;  
 3 –  $I_{\min} = 1,7 \cdot 10^{-1}$  А;  $I_{\max} = 7,2 \cdot 10^{-6}$  А;  
 4 –  $I_{\min} = 2,1 \cdot 10^{-1}$  А;  $I_{\max} = 3,4 \cdot 10^{-6}$  А;  
 5 –  $I_{\min} = 2,4 \cdot 10^{-1}$  А;  $I_{\max} = 6,3 \cdot 10^{-1}$  А;

Как показали результаты исследований, одним из основных условий возбуждения колебаний является наличие фонового интегрального освещения. Установлено, что для каждого образца с определенным удельным сопротивлением существует область интенсивностей освещения светом ( $J_{\max}$  и  $J_{\min}$ ), в которой возбуждаются регулярные, стабильные колебания тока. Когда интенсивность света имеет значение  $J_{\max} < J < J_{\min}$ , независимо от напряженности электрического поля и температуры, вместо регулярных колебаний наблюдаются колебания шумового и стохастического характера. На рис.3 представлены экспериментальные данные  $J_{\max}$  и  $J_{\min}$  (то есть область интенсивности освещения, при которой наблюдаются колебания) в зависимости от удельного сопротивления образцов Si (B, Mn), Si (P, Zn) и Si (B, S). Как видно из рисунка, зависимость значений  $J_{\max}$  и  $J_{\min}$  от удельного сопротивления образцов имеет разный характер: если для образцов Si (B, Mn) они с ростом  $\rho$  заметно увеличиваются, то для Si (P, Zn) и Si (B, S) эта тенденция существенно ослабевает. Максимальная область интенсивности освещения для наблюдения колебаний наблюдались для  $n$ -Si (P, Zn), а минимальное для  $p$ -Si (B, S). Следует отметить, что автоколебания наблюдаются в  $p$ -Si (B, Mn) при более низких интенсивностях освещения, чем в Si (P, Zn) и Si (B, S).

Результаты исследований показали, что, управляя интенсивностью освещения, можно не только варьировать амплитудой и частотой автоколебаний, но и их формой. Установлено, что для компенсированных образцов Si (B, Mn) независимо от их удельного сопротивления, в интервале интенсивностей  $J = 1 - 2,5$  Лк всегда возбуждаются регулярные и стабильные квазигармонические колебания тока. При дальнейшем уменьшении интенсивности света ( $J < 1$  Лк) появляется дополнительная гармоника, амплитуда которой уменьшается с понижением интенсивности и при определенном ее значении исчезает, соответственно уменьшается частота колебаний. Все это происходит в интервале  $J = 1 - 0,1$  Лк. В области освещения с интенсивностью  $J = 0,1 - 10^{-2}$  Лк наблюдаются автоколебания пикового характера. Для компенсированных образцов Si (P, Zn) можно наблюдать квазигармонические колебания в области  $J > 0,5$  Лк, а в области  $5 > J > 0,5$  Лк наблюдаются дополнительные гармоники. При  $0,5 < J < 10^{-2}$  Лк имеют место токовые колебания пикового характера. В компенсированных образцах Si (B, S) этим колебаниям соответствуют:  $J_1 > 3$  Лк,  $3 < J_2 < 0,5$  Лк,  $0,5 < J_2 < 7 \cdot 10^{-2}$  Лк.

Регулярные и стабильные колебания тока в исследуемых компенсированных материалах в вышеуказанном интервале электрического поля и интенсивности освещения можно наблюдать в широком интервале температур. Как показали экспериментальные результаты, в компенсированных Si (B, Mn) образцах температурная область существования автоколебаний составляет  $T = 77 - 200$  К.

Из анализа результатов следует, что при более низких температурах ( $T < 77$  К) автоколебания все еще существуют, однако из-за отсутствия возможности получения этих температур мы ограничились температурой жидкого азота. Более строгий подход позволяет утверждать, что при низких температурах ( $T < 77$  К) существенно увеличивается амплитуда автоколебаний, но регулярные и стабильные автоколебания наблюдаются при этом при более низких интенсивностях освещения. Поэтому можно считать, что нижняя граница температурной ( $T < 77$  К) области существования колебаний является символической. При  $T > 200$  К автоколебания имеют стохастический или шумовой характер. Установлено, что в случае компенсированных образцов Si (P, Zn) и Si (B, S) верхняя граница температуры составляет  $T = 180$  и  $170$  К соответственно.

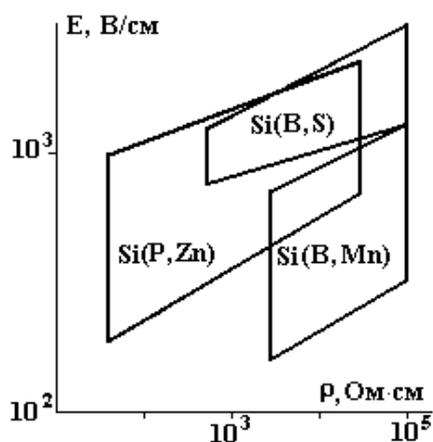


Рис. 2. Полевая область существования автоколебаний в зависимости от удельного сопротивления образцов

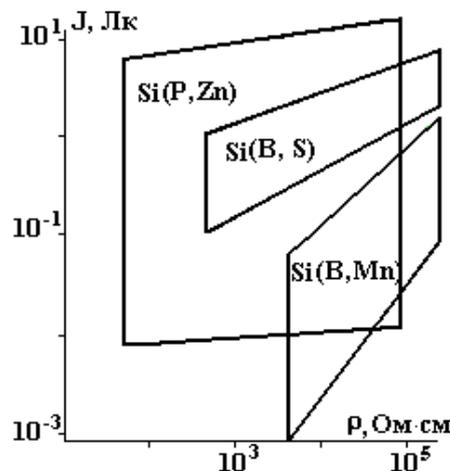


Рис. 3. Область интенсивности интегрального освещения, где наблюдаются автоколебания, для образцов с различными удельными сопротивлениями

### Обсуждение

Нами определены основные термодинамические условия возбуждения автоколебаний для этих материалов, позволяющие получить воспроизводимые результаты. При выполнении вышеуказанных термодинамических условий для компенсированных образцов независимо от их геометрических размеров (самые малые размеры  $1 \times 1 \times 0,6$  мм<sup>3</sup>), обработки поверхности и типа контакта, а также характера примесных атомов, можно получить автоколебания с необходимыми параметрами.

Как показали результаты исследований, автоколебания тока в компенсированном кремнии возбуждаются не только при освещении интегральным, но и монохроматическим светом. На рис. 4 представлена спектральная область возбуждения автоколебаний и изменения при этом значений амплитуды ( $I_{\max}$  и  $I_{\min}$ ). Условия эксперимента: температура, электрическое поле, мощность излучения, а также удельное сопротивление образцов Si (B, Mn), Si (B, S) и Si (P, Zn) выбирались одинаковыми. Как видно из рис. 4, в компенсированных образцах кремния, легированного марганцем, автоколебания возбуждаются при освещении  $h\nu \geq 0,62$  эВ, и с ростом энергии падающих квантов значение амплитуды тока  $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$  существенно увеличивается, что позволяет получить колебания с коэффициентом модуляции  $K = 100\%$  во всем интервале  $h\nu$ . В компенсированных материалах Si (P, Zn) и Si (B, S) автоколебания наблюдаются при  $h\nu \geq 0,73$  и  $\geq 1$  эВ соответственно. Следует отметить, что в образцах Si (B, S) независимо от интегрального и монохроматического освещения, амплитуда колебаний существенно больше, чем в образцах Si (B, Mn) и Si (P, Zn). Максимальное значение амплитуды в образцах Si (B, Mn), Si (B, S) и Si (P, Zn) соответственно  $I_1 = 0,6$  А,  $I_2 = 1,5$  А,  $I_3 = 0,45$  А. Аналогичная закономерность имеется и для образцов с другими значениями удельного сопротивления.

Установлена четкая закономерность изменений параметров автоколебаний тока в компенсированных материалах в зависимости от мощности монохроматического излучения. На рис.5 приведены типичные зависимости для одного из образцов Si (B, Mn) с удельным сопротивлением  $\rho = 6 \cdot 10^4$  Ом·см при освещении  $h\nu = 0,92$  эВ. Как следует из рис. 5, с ростом мощности излучения монотонно понижаются  $I_{\max}$  и  $I_{\min}$ , то есть амплитуда колебаний уменьшается, а частота колебаний линейно увеличивается.

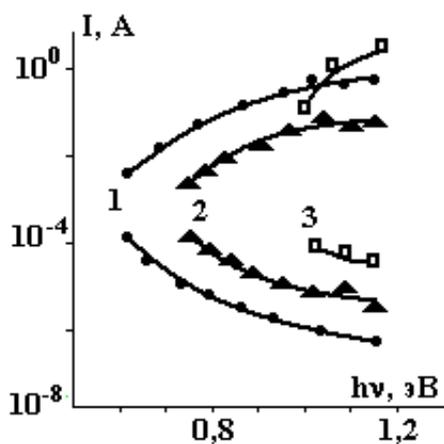


Рис. 4. Зависимость амплитуды колебаний тока от энергии кванта.

1 – Si (B, Mn), 2 – Si (P, Zn), 3 – Si (B, S).

Образцы имели  $\rho = 6 \cdot 10^4 \text{ Ом см}$

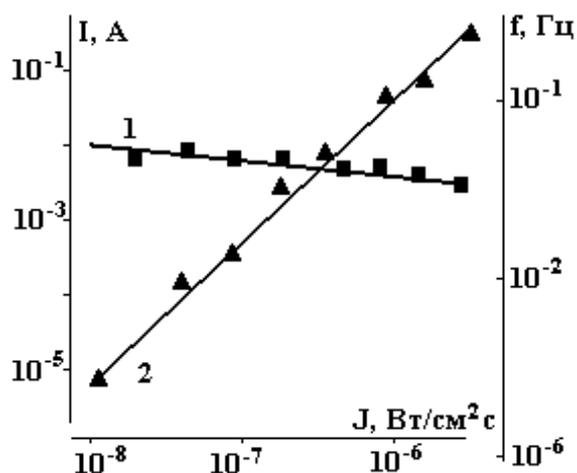


Рис. 5. Зависимость амплитуды (1) и частоты (2) автоколебаний от мощности монохроматического излучения ( $h\nu = 0,9 \text{ эВ}$ ) в образцах Si (B, Mn) с  $\rho = 6 \cdot 10^4 \text{ Ом см}$

В таблице приведены основные параметры автоколебаний и некоторые граничные условия их существования.

Таблица

Материал	Удельное сопротивление, Ом см	Амплитуда колебаний, А	Частота, Гц
Si (B, Mn)	$3 \cdot 10^4 - 10^5$	$10^{-4} - 0,6$	$10^{-3} - 8$
Si (B, S)	$3 \cdot 10^3 - 10^5$	$10^{-4} - 1,5$	$10^{-3} - 10$
Si (P, Zn)	$40 - 6 \cdot 10^4$	$10^{-4} - 0,45$	$6 \cdot 10^{-2} - 10$

### Заклучение

Результаты исследований показали, что компенсированный кремний, легированный марганцем, серой и цинком, является хорошим объектом не только для исследования автоколебаний тока, но и для разработки и создания твердотельных генераторов инфранизких частот с заданными и управляемыми параметрами, а также целого класса новых приборов: датчиков физических величин, запоминающих устройств и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Люзь Л.Л., Шушкевич Б.Л. Новый вид нестабильности инжектированной плазмы в германии // ФТТ. 1966. № 8. С. 1639 – 1640.
2. Пожела Ю.К. Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках. М., 1977.

3. *Завадский Ю.И., Корнилов Б.В.* Воздействие света на автоколебания тока в кремнии, легированном цинком // ФТП. 1970. № 11. С. 2115 – 2121.
4. *Жданова Н.Г.* Кинетика электронных процессов в компенсированных полупроводниках с отталкивающими ловушками. Автореф. дис. М., 1981.
5. *Жданова Н.Г., Каган М.С., Калашиников С.Г.* Неустойчивости тока и электрические домены в компенсированном германии // ФТТ. 1966. № 3. С. 788 – 791.
6. *Карпова И.В., Калашиников С.Г.* Колебания тока в *n*-Ge с примесью марганца // Там же. 1968. № 5. С. 954 – 956.
7. *Vinetski V.J., Shakhovtsova S.S., Konozenko J.D.* On the nature of self-sustained current oscillations in CdS, CdSe crystals // Phys. Stat. Solid. 1970. № 1. P. 95 – 103.
8. *Голик Л.Л., Паксеев В.Е., Балкарей Ю.И., Елинсон М.И., Ржанов Ю.А., Якушин В.К.* Автоколебательные режимы в кристаллах сульфида кадмия при наличии температурно-электрической неустойчивости. ФТП. 1984. Т. 18. В.3. С. 502–507.
9. *Паксеев В.Е., Голик Л.Л., Елинсон М.И., Якушин В.К.* Гистерезис автоколебаний и переключение между неустойчивыми состояниями в сульфиде кадмия с температурно-электрической неустойчивостью // Там же. 1986. № 5. С. 853 – 858.
10. *Абдинов А.Ш., Кезым-заде, Ахмедов А.А.* Осцилляции тока, индуцированные примесным ИК светом в монокристаллах селенида индия // ФТП. 1977. № 11. С. 899.
11. *Зикриллаев Н.Ф.* Низкочастотные автоколебания тока в кремнии, легированном марганцем. Автореферат диссертации. М., 1989.
12. *Бахадирханов М.К., Аскарлов Ш., Шарипов Б.* Автоколебания тока в кремнии, легированном серой // ФТП. 1987. № 7. С. 1315 – 1317.
13. *Бахадирханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Арзикулов Э.У.* Влияние упругости паров диффузанта на концентрацию электрически активных атомов цинка в кремнии // Письма в ЖТФ. 1991. № 12. С. 1 – 4.
14. *Бахадирханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С.* Диффузия, электроперенос и растворимость примеси марганца в кремнии // ФТТ. 1972. № 6. С. 1671 – 1676.

*Поступила 08.08.03*

### Summary

Results of investigation of the self-sustained current oscillations in compensated Silicon, doped with Mn, S and Zn are reported. Electric field region of self-induced oscillations existence depending on specific resistance of samples is determined. Thermodynamic conditions for excitation of self-sustained current oscillations in compensated Silicon, changing of parameters of the minimum value of electric field, amplitude and frequency are established.

---

Б.И. Ставицкий

### ПАМЯТИ ЛАУРЕАТА ЛЕНИНСКОЙ ПРЕМИИ МСТИСЛАВА МИХАЙЛОВИЧА ФЕДОРОВА (К 95-летию со дня рождения)

*Федеральное государственное унитарное предприятие НПП ИСТОК,  
ул. Вокзальная, 2, г. Фрязино, 141120, Московская область, Россия*

В настоящей публикации освещается одна из многогранных сторон деятельности Мстислава Михайловича Федорова, который с 1953 по 1961 год был директором НИИ-160 (в настоящее время ФГУП «НПО «ИСТОК»), а затем заместителем Министра электронной промышленности СССР.

С разработкой в начале 50-х годов отражательных клистронов с электронной настройкой, высоконадежных приемно-усилительных ламп, первых образцов ламп обратной волны (ЛОВ) миллиметрового диапазона длин волн появилась необходимость в изготовлении ряда небольших и ажурных деталей с высокой точностью (до 0,002 мм): медных, никелевых, молибденовых, вольфрамовых и прочих сеток клистронов и других приборов, медных и молибденовых замедляющих систем ламп обратной волны, анодных блоков магнетронов миллиметрового диапазона волн, катодов из вольфрама, молибдена, бориды лантана и т.п.

Изготовление их традиционными способами было невозможно или представляло большие трудности при создании и производстве таких приборов. В связи с этим и появилась необходимость выяснить возможности изготовления прецизионных деталей электронных приборов (ЭП) электроискровым способом и создания условий, обеспечивающих производство других высокоточных деталей изделий электронной техники (для радиорелейных линий связи (РЛС), летательных аппаратов, поисковых РЛС, противорадиолокационных головок самонаведения, навигационной и измерительной аппаратуры).

Начало этого этапа относится к середине 50-х годов с возникновением проблемы изготовления особо точных деталей электровакуумных приборов СВЧ. Для ее решения в НИИ-160 – ГС НИИ ГК СМ СССР по радиоэлектронике (позже ГНПП «ИСТОК») были начаты работы по исследованию возможностей применения электроискрового способа.

Основные этапы развития электроискрового способа обработки материалов в НИИ-160:

*Ноябрь 1953 г.* Начало работ по исследованию возможности применения электроискрового способа обработки материалов для изготовления прецизионных деталей электровакуумных приборов, в частности цельных сеток клистронов для радиорелейных линий связи.



*Портрет лауреата Ленинской премии М.М. Федорова к его 70-летию (23 декабря 1978 г), выполненный в нержавеющей стали электродом-проволокой на оптико-копировальной электроискровой установке по рисунку Н.М. Денисова*

*Июнь 1954 г.* Начало работ по исследованию возможности применения электроискрового способа обработки материалов для изготовления приборов М-типа миллиметрового диапазона длин волн.

Мстислав Михайлович Федоров, ознакомившись с первыми результатами работ и поверив в неисчерпаемые возможности электроискровой обработки материалов для электронной и смежных отраслей промышленности, внес неоценимый вклад в появление, развитие принципиально новых методов особо точного формообразования, создание и производство оригинального оборудования для их осуществления, становление электроискрового прецизионного машиностроения.

Им были созданы поистине идеальные условия для проведения необходимых научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, в осуществлении которых принимал активное участие.

По приказу М.М. Федорова 12 марта 1957 года в составе ОКБМ НИИ-160 на площадях нового главного корпуса (510 кв.м.) создается лаборатория электроискровой обработки материалов, преобразованная приказом от 1 декабря 1960 г. в отдел с лабораториями (технологии, источников питания, автоматизации), конструкторским бюро и опытно-производственными участками (электроискровым и механическим).

Середина 50-х – конец 60-х годов характеризуются разработкой в НИИ-160 новых методов особо точного формообразования поверхностей электродом-проволокой, методов «обратного» и последовательного копирования профиля электрода-инструмента, созданием первых в мире образцов электроискрового прецизионного оборудования, а также началом нового этапа интенсивного развития прецизионной электроискровой обработки металлов в различных отраслях промышленности Советского Союза.

Официальная регистрация 3 апреля 1943 года выдающегося открытия XX столетия советскими учеными Б.Р. и Н.И. Лазаренко *электроискровой обработки материалов*, перевернувшей представления об обрабатываемости материалов, совпала с организацией научно-исследовательского института № 160 с опытным заводом в составе Наркомата электротехнической промышленности СССР, основной целью создания которого была разработка и выпуск электронных приборов для радиолокационной техники. Началось становление отечественной СВЧ электронной отрасли. Создавались и строились новые заводы и институты в разных городах Советского Союза – в Новосибирске, Саратове и др.

Именно в этой отрасли (в НИИ-160 – ГС НИИ ГК СМ СССР по радиоэлектронике) в г. Фрязино в начале 50-х годов появились принципиально новые методы электроискрового особо точного формообразования деталей, разработаны новые технологические процессы, создан комплекс прецизионного электроискрового оборудования для изготовления деталей электронных СВЧ приборов и появилось электроискровое прецизионное машиностроение\*.

Исследования, начатые в середине 50-х годов в НИИ-160 – Научно-исследовательском институте Государственного комитета Совета Министров СССР по радиоэлектронике (позже ГНПП «Исток» электронной промышленности СССР) в созданной лаборатории электроискровой обработки материалов при непосредственном и активном участии изобретателя электроискрового способа обработки материалов доктора технических наук, лауреата Сталинской премии Бориса Романовича Лазаренко и директора института Мстислава Михайловича Федорова, показали не только возможность, но целесообразность и необходимость применения электроискрового способа для изготовления электронных приборов.

Результатами проведенных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ явилось создание физико-технологических основ электроискровой прецизионной обработки материалов, разработка новых методов электроискрового формообразования особо точных деталей (электродом-проволокой и методами последовательного копирования профиля электрода-инструмента), разработка оригинальных технологических процессов изготовления прецизионных деталей электронных приборов и технологического инструмента, основанных на идее использования зоны минимального взаимодействия электродов (инструмента и детали), создание прин-

---

\*В 1963 г. группе сотрудников НИИ-160 начальнику отдела электрических методов обработки материалов Б.И. Ставицкому, директору НИИ-160 М.М. Федорову и начальнику лаборатории Е.В. Холоднову за разработку новых методов изготовления особоточных деталей была присуждена Ленинская премия.

ципиально нового электроискрового прецизионного оборудования, прежде всего для изготовления деталей электродом-проволокой и комбинированных установок.

Установлено, что возможности и преимущества электроискрового способа в наибольшей мере проявляются при формообразовании деталей электродом-проволокой благодаря тому, что в этом случае обеспечиваются наилучшие условия естественной эвакуации продуктов эрозии из зоны обработки, исключается влияние износа электрода-инструмента на точность изготовления деталей, затрачиваются минимальные количества энергии (благодаря необходимости удаления ничтожно малого количества материала с обрабатываемой детали), отпадает необходимость изготовления высокоточных инструментов сложной формы, так как одним и тем же электродом-проволокой изготавливаются детали любой формы и различных размеров с вертикальными, наклонными и сложнопрофильными образующими поверхностями профиля.

Таким образом, уже в середине 50-х годов в Советском Союзе в НИИ-160 впервые в мире была показана возможность применения электроискрового способа обработки материалов для изготовления ажурных особо точных нежестких деталей. Было обеспечено изготовление миниатюрных деталей электронных приборов и технологического инструмента с точностью до единиц и шероховатостью до десятых долей микрометра. Оказалось возможным изготовление деталей, элементы которых не превышают 5 – 6 мкм, а также создание принципиально новых конструкций приборов и разнообразного инструмента.

Работы в середине 50-х годов были начаты с надеждой (и эти надежды блестяще подтвердились), что разработка научных основ и методов особо точного электроискрового формообразования поверхностей (полностью исключая влияние износа электрода-инструмента на точность изготовления деталей) и создание на их основе технологических процессов прецизионного изготовления миниатюрных деталей приборов и инструмента, а также соответствующего оборудования, позволит, с одной стороны, появиться принципиально новым конструкциям СВЧ приборов, а с другой – упростить технологию изготовления и улучшить качество уже выпускающихся изделий, имеющих важное народно-хозяйственное и оборонное значение. Поэтому был проведен комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в рамках соответствующих отраслевых комплексно-целевых программ.

Выполненные в НИИ-160 (ГНПП «ИСТОК») исследования по созданию новых методов изготовления особо точных деталей и научных основ технологии электроискрового формообразования и разработки электроискрового прецизионного оборудования (при активном участии и непосредственном курировании работ директором института, а затем заместителем Министра электронной промышленности СССР Мстиславом Михайловичем Федоровым) позволили:

- разработать и внедрить в производство изделий электронной техники оригинальные технологические процессы электроискрового изготовления деталей электронных приборов и технологического инструмента;

- открыть возможности для появления электронных СВЧ приборов миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн, не имеющих аналогов за рубежом;

- решить проблему изготовления многих прецизионных деталей других изделий, существенно повысив их качество и упростив существовавшие технологические процессы: сеток клистронов (с минимальной шириной перемычек 20 – 30 мкм) для радиорелейных линий связи, специальных приемно-усилительных ламп, тетродов, многолучевых СВЧ приборов и других электронных приборов; замедляющих систем ЛОВ сантиметрового, миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн; ламп бегущей волны (ЛБВ); анодных блоков магнетронов и амплитронов; корпусов, волноводов, магнитов, коллекторов, катодов, анодов и других деталей ЛБВ; пролетных каналов диаметром до десятых долей миллиметра одно- и многолучевых СВЧ приборов; металлосплавных и других катодов электронных приборов; полюсов из армо-железа с большим количеством малых отверстий для многолучевых СВЧ приборов; акустических линий задержки и усилителей пленочных твердотельных приборов, активных элементов полупроводниковых приборов, подогревателей, деталей широкополосных малозумящих усилителей, многих других деталей.

В результате комплекса работ, выполненных в соответствии с отраслевыми программами, были созданы более сотни моделей электроискрового оборудования серий А.207, А.202 и ЭХ (в том числе с системами ЧПУ на базе мини- и микро-ЭВМ).

В результате были разработаны научные основы технологии электроискрового особо точного формообразования, новые методы изготовления особо точных деталей и электроискровые комплексы, оснащенные системами ЧПУ со встроенными мини- и микро-ЭВМ. Это привело к появлению нового перспективного направления в машиностроении – электроискрового прецизионного станкостроения. Была решена важная научно-техническая проблема электроискрового изготовления прецизионных деталей с микронной точностью и высоким качеством обработанной поверхности, что позволило создать электровакуумные СВЧ приборы миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн, не имеющие аналогов за рубежом; решить проблему изготовления прецизионных деталей других электронных приборов: сеток клистронов для радиорелейных линий связи, специальных приемно-усилительных ламп (ПУЛ), тетродов; анодных блоков магнетронов и амплитронов; замедляющих систем ламп обратной волны; пролетных каналов многолучевых СВЧ приборов (МЛП) – клистронов и ЛОВ; металлосплавных и других катодов; акустических линий задержки и усилителей пленочных твердотельных приборов; активных элементов полупроводниковых приборов; подогревателей; деталей широкополосных малошумящих усилителей; дефлекторов и электронных оптических систем видиконов и многих других деталей приборов (например, прямопролетных масс-спектрометров для исследования состава верхних слоев атмосферы); расширить область применения разработанных процессов и прецизионного оборудования на основные и инструментальные производства смежных отраслей промышленности.

На базе СВЧ приборов, важнейшие детали которых изготавливаются электроискровым способом, созданы радиолокационные станции (РЛС) обнаружения, ставшие в 60-х годах основой ПВО страны и корабельных РЛС, а после 70-го года – линий связи космических объектов, например, таких, как космический корабль "Вега-Венера комета Галлея", а также индивидуальные носимые приемно-передающие спутниковые системы связи.

СВЧ генераторы малой и повышенной мощности, основные детали которых также изготавливаются электроискровым способом, применяются в самых разнообразных сферах военной и гражданской техники. Они стали основой многочисленных радиолокационных систем; навигационной аппаратуры самолетов, ракет и морских судов различных классов; радиоэлектронного оборудования спутников и космических кораблей, включая связные станции и системы мягкой посадки; поисковых станций радиоразведки и радиопротиводействия; противорадиолокационных головок самонаведения; разнообразной измерительной аппаратуры.

Применение разработанных технологических процессов и электроискрового прецизионного оборудования в приборостроении сделало возможным не только освоение в СВЧ технике миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн и создание конструкций СВЧ приборов на новом, более высоком технологическом уровне, но и новых перспективных компонентов в смежных отраслях.

В 1963 году группе сотрудников и директору НИИ-160 М.М. Федорову за разработку новых методов изготовления осебточных деталей была присуждена Ленинская премия.

К сожалению, из-за ряда объективных причин (в том числе связанных со сложившейся ситуацией в СССР, началом и развалом Советского Союза и последовавшим за этим катастрофическим падением производства в большинстве отраслей промышленности России и, прежде всего, на предприятиях оборонных отраслей и машиностроения) полученные результаты многолетних исследований оказались по-настоящему использованными практически только зарубежными фирмами.

Этому способствовало и негативное отношение к новому способу и его изобретателям ряда влиятельных специалистов электропромышленности и Министерства станкостроения и инструментальной промышленности СССР, а также других ведомств, которые не смогли разглядеть перспективы электроискрового способа, начавшего успешно конкурировать с традиционной металлообработкой

К сожалению, в настоящее время научно-исследовательские и серьезные опытно-конструкторские работы в этой области в России практически прекращены в связи с отсутствием необходимого финансирования.

Между тем память о Мстиславе Михайловиче Федорове (которому 23 декабря 2003 года исполнилось бы 95 лет), выдающемся советском руководителе-патриоте, внесшем неоценимый

вклад в становление и развитие в нашей стране одного из перспективнейших направлений в металлообработке – электроискровых особо точных методов формообразования деталей из любых токопроводящих материалов независимо от их физико-химических свойств, а также в появлении электроискрового прецизионного машиностроения, навсегда останется живой и будет передаваться из поколения в поколение.

Нет сомнения в том, что наступит время для нового дальнейшего бурного развития этого революционного процесса, так как он так же неисчерпаем, как и атом.

*Поступила 30.09.03*

### **Summary**

Official registration in 1943 of produced discovery XX of century by the Soviet scientists B.R. and N.I. Lazarencо of an electric spark machining of materials inverting introducing about a workability of materials, has coincided with architecture of research and development institute No 160 with a development plant in composition of an electrotechnical industry USSR, the main purpose of which creation was development and issue of electron devices for radar engineering. In this institute (after 10 years – State research and development institute USSR on radio electronics) in a start of the fiftieth years the in essence new methods high-tension apart precise formations of details have appeared, the new technological processes designed, the complex of the precision high-tension equipment for manufacture of details of electronic very high frequencies of gears is created. The invaluable contribution to occurrence(appearance), becoming and development of in essence new methods it is apart precise high-tension formations of the shapes of details and the occurrence(appearance) of a high-tension precision machine industry was introduced by(with) the director of institute, and later deputy minister of electronic industry USSR Fedoroff Mstislav Michaylovich. In 1963 to group of the employees and director Institute No 160 Fedoroff for development of new methods of manufacture it is apart precise of details was adjudged the premium of Lenin. December 23.2003. M.M. Fedoroff 95 years from birthday would be executed.

---

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ – ФХМО-2003

С 14 по 16 октября 2003 года в Санкт-Петербурге на базе Межрегионального Центра экономики и техники проходила работа Международной научно-технической конференции «Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов – ФХМО-2003». На конференции присутствовали представители высших учебных заведений, научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий С.-Петербурга, Москвы, Уфы, Перми, Комсомольска-на-Амуре, Кишинева, Минска, Гомеля и других научных центров.

В работе конференции приняли участие профессора А.Г. Атанасянц (РХТУ им. Менделеева), Н.А. Амирханова (УГАТУ), А.И. Дикусар (Институт прикладной физики АН РМ), Л.А. Ушомирская, Ю.А. Холопов, О.Н. Миляев (С.-Пб ГТУ), А.В. Рыбалко (Турция), Б.П. Саушкин (РГТУ-МАТИ) и другие высококвалифицированные специалисты, выступления которых обеспечили достаточно высокий научный уровень конференции.

В приветственном слове Л.А. Ушомирская отметила тот факт, что конференция приурочена к 300-летию С.-Петербурга – города, всемирную славу которому принесли также и достижения в области науки и техники. Здесь, на берегах Невы, была создана известная школа специалистов в области физико-химических методов обработки материалов. Л.А. Ушомирская отметила, что в настоящее время заметно повысился интерес к этим методам обработки и подчеркнула вклад ученых СНГ в развитие этого направления технологических знаний.

Н.А. Амирханова рассмотрела роль структуры некоторых материалов в процессе их высокоскоростного анодного растворения и подчеркнула важность задачи разработки специальных электролитов для электрохимической обработки (ЭХО). Электрохимическая обработка как метод формообразования высокоточных поверхностных рельефов явилась предметом доклада А.И. Дикусара, который изложил результаты, касающиеся локализации формообразования и электрохимической микрообработки. В другом докладе А.И. Дикусар рассказал о применении методов наукометрии к анализу информационного пространства современной электрохимии. Следует заметить, что подобные данные получены впервые и позволяют сделать ряд интересных выводов и прогнозов.

В докладе Е.А. Митрюшина (ММП «Салют») рассмотрен процесс совмещенного электрохимического шлифования и показана определяющая роль гидродинамики в снижении износа алмазо-содержащего круга. В своем докладе Б.П. Саушкин рассмотрел современное состояние методов обработки, основанных на электрическом разряде в газовом или жидкостном промежутке, и выделил некоторые общие черты, присущие рассмотренным методам. А.В. Рыбалко посвятил свое выступление обзору некоторых новых решений в области электроискровой обработки материалов, в частности, рассмотрел влияние формы импульса на указанный процесс. Данные исследования привели, как сообщил автор доклада, к разработке нового поколения высокоэффективного технологического оборудования. Ю.А. Холопов сообщил интересные результаты применения ультразвуковой обработки для выполнения финишных операций.

Оригинальные работы представлены Центром лазерных технологий С.-Петербургского политехнического университета. Лазерные маркеры и иное оборудование, разработанные этой организацией, характеризуются высокой степенью гибкости, надежностью и производительностью. Неподдельный интерес присутствующих вызвало сообщение проф. Д.В. Василькова о применении новых методов неразрушающего контроля и малогабаритного оборудования для их реализации. Весьма перспективным следует признать прибор для экспресс-оценки остаточных напряжений, демонстрация которого была осуществлена в зале заседаний конференции.

Ценную информацию можно было почерпнуть из докладов представителей промышленных предприятий, рассказавших о применении физико-химических методов обработки и высказавших ряд предложений по их совершенствованию.

В заключительном выступлении председатель Оргкомитета проф. Б.П. Саушкин отметил высокий уровень представленных докладов и выразил общее мнение присутствующих о необходимости проведения ежегодных конференций по рассматриваемой тематике. Докладчик зачитал резолюцию по итогам конференции, которая после обсуждения была принята участниками.

После завершения докладов и дискуссий проведена экскурсия по С.-Петербургу.

Присутствующие отметили высокий уровень организации конференции и выразили благодарность дирекции Центра экономики и техники за радушный прием.

*Б.П. Саушкин*