

А.И. Дикусар<sup>\* \*\*</sup>, И.А. Иваненков<sup>\*\*\*</sup>, Б.П. Саушкин<sup>\*\*\*</sup>, С.А. Силкин<sup>\*\*</sup>, С.П. Ющенко<sup>\* \*\*</sup>

### ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ И РЕНИЙ. II. НИТРАТНЫЕ РАСТВОРЫ

<sup>\*</sup> *Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

<sup>\*\*</sup> *Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, г. Тирасполь, Республика Молдова*

<sup>\*\*\*</sup> *МАТИ-РГТУ Российский государственный  
технологический университет им. К.Э. Циолковского,  
Бережковская набережная, 14, г. Москва, 109240, Российская Федерация*

В работе [1] описаны результаты высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений, в хлоридных растворах. Для обработки вышеуказанных материалов широко применяется электрохимическая размерная обработка (ЭХРО), а электролитами служат нитратные растворы или их смеси с хлоридами [2–4].

Использование нитратных растворов может оказаться целесообразным по ряду причин. Во-первых, катодный процесс в условиях ЭХРО в нитратах может протекать без газовой выделения или с существенным его уменьшением, так как в нитратах катодная реакция выделения газообразного водорода может замещаться на реакцию восстановления нитрат-ионов до продуктов, не образующих газовой фазы, что принципиально важно при использовании малых межэлектродных зазоров, а следовательно, для повышения локализации процесса [2–4]. Во-вторых, для целого ряда металлов и сплавов в нитратных растворах характерна возрастающая зависимость выхода по току от его плотности, что также важно для повышения локализации процессов в условиях ЭХРО [2–4]. Кроме того, при растворении жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих упрочняющую  $\gamma'$ -фазу, в нитратных и хлоратных электролитах возможна ее дезинтеграция, что снижает энергоемкость процесса электрохимической обработки [5].

Отличительная особенность анодного растворения металлов подгруппы железа (в том числе и никеля) в нитратных растворах – разрушение поверхностных оксидов при высоких плотностях тока и, как следствие, переход при повышении плотности тока от реакции выделения кислорода к реакции анодного растворения [2, 3]. Следствием этого эффекта является возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, что обеспечивает условия повышения локализации процесса ЭХРО этих металлов [2–4].

При высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов в нитратах подобного эффекта не наблюдается [2–5]. Электрохимическое растворение сплавов никеля с вольфрамом в нитратах в сильной степени зависит от концентрации вольфрама в сплаве, и при высокой его концентрации (то есть с образованием твердого раствора вольфрама в никеле, ~ 20–30% W) сплав ведет себя подобно хромоникелевым сплавам, то есть растворяется с высокой скоростью, в то время как при низких концентрациях вольфрама его электрохимические характеристики близки к электрохимическим свойствам чистого никеля [6]. Высокоскоростное растворение хромоникелевых сплавов с рением, а также с вольфрамом, в котором вольфрам частично заменен на рений, в нитратных электролитах ранее не исследовалось. Известно, однако, что в отличие от вольфрама рений при высоких плотностях тока растворяется в нитратах с высокой скоростью, в то время как для вольфрама характерна глубокая пассивность вследствие образования нерастворимого оксида  $WO_3$  [2, 3, 7]. Анодное растворение рения в нитратах при высоких плотностях тока происходит с образованием перренат-иона  $ReO_4^-$  [7].

Основной задачей настоящей работы (так же как и [1] применительно к растворению этих сплавов в хлоридах) являлось исследование механизма формирования поверхностных покрывающих слоев при анодном растворении вышеуказанных сплавов в нитратных электролитах в широкой области плотностей тока и их роли в достижении конкретных значений скоростей съема материала при ЭХРО, а также влияния макроскопической неоднородности сплавов в формировании состава и свойств поверхности.

#### Методика эксперимента

Исследовано анодное растворение двух хромоникелевых сплавов, состав которых приведен в табл. 1. Методика исследования полностью соответствовала описанной в [1], с той лишь разницей, что максимальные плотности тока, достигнутые в настоящей работе, были меньше, чем описанные в [1] ( $\sim 30 \text{ А/см}^2$ ), а растворение происходило в  $2 \text{ М NaNO}_3$ .

#### Результаты и их обсуждение

*Результаты поляризационных измерений.* Из результатов гальваностатических поляризационных измерений, представленных на рис. 1 и 2, видно, что: 1) растворение при относительно низких плотностях тока происходит при потенциалах, существенно превышающих потенциалы растворения исследуемых сплавов в хлоридах, то есть при потенциалах так называемого транспассивного растворения; 2) гидродинамика не влияет на скорость растворения вплоть до самых высоких измеренных плотностей тока; 3) в пределах ошибки измерений зависимость плотности тока от потенциала подчиняется тафельской зависимости с наклоном  $\sim 100 \text{ мВ/порядок}$  для сплава I (с рением) с учетом корректировки омического падения потенциала между концом капилляра и поверхностью растворения, осуществленной по методике, описанной в [8, с. 54]; 4) тафельский наклон для сплава ЖС-6У, содержащий больше вольфрама, выше, что является косвенным свидетельством того, что частично заряд тратится на окисление поверхности и для сплава ЖС-6У этот вклад больше.

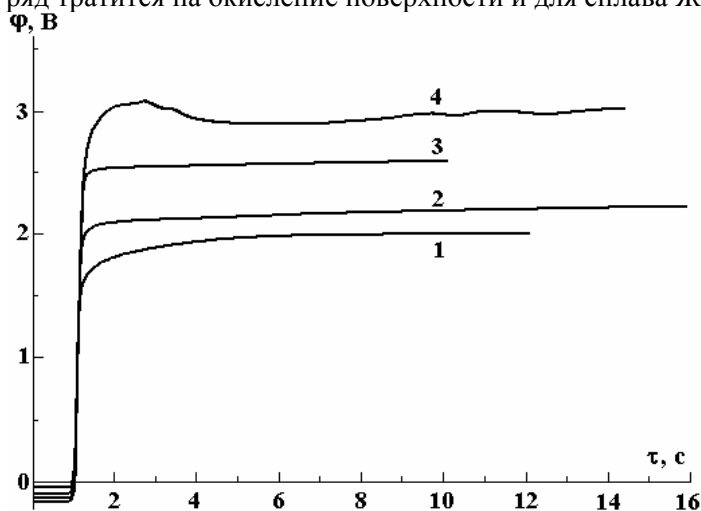


Рис. 1. Типичные зависимости потенциала растворения от времени для сплавов I (1 - 3) и ЖС-6У (4) в  $2 \text{ М NaNO}_3$  при плотностях тока ( $\text{А/см}^2$ ) 1,0 (1); 3,0(2); 5,0(3); 10,0 (4) и скоростях вращения ВДЭ (об/мин) 260 (1, 3); 1260 (2, 4)

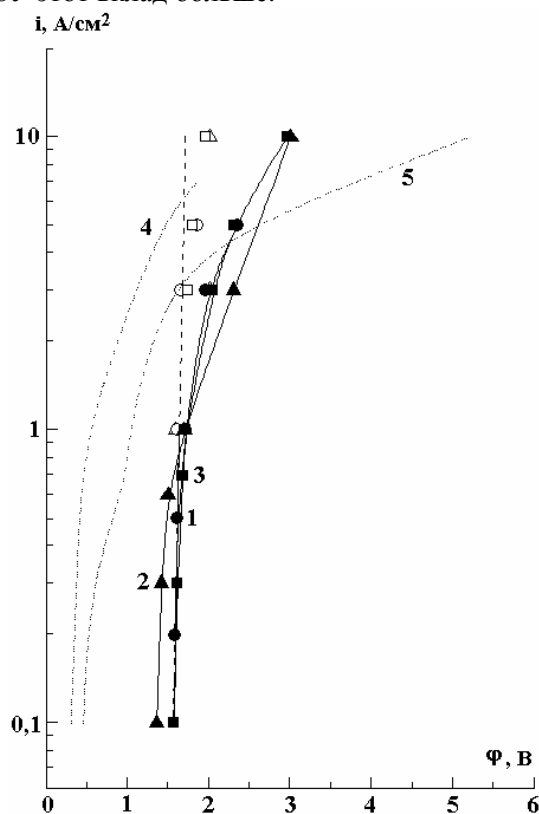


Рис. 2. Гальваностатические поляризационные кривые в  $2 \text{ М NaNO}_3$  для сплава I (1, 3), ЖС-6У (2) при скоростях вращения ВДЭ (об/мин) 260 (1); 1260 (2, 3). Пунктирные кривые соответствуют поляризационным кривым для сплава I (4) и ЖС-6У (5) при обработке этих сплавов в  $2 \text{ М NaCl}$  [1]. Белыми значками показаны значения потенциалов, скорректированные с учетом омической составляющей

Данные EDX-анализа (табл. 1) свидетельствуют о том, что даже в условиях растворения при относительно низких плотностях тока ( $2 \text{ A/cm}^2$ ) наблюдается окисление поверхности для обоих материалов. Необходимо также подчеркнуть, что вследствие макроскопической неоднородности сплавов окисленность поверхности была различной на различных ее участках, о чем свидетельствуют результаты локального EDX-анализа (рис. 3). Крестиками на рис. 3 показаны анализируемые области, соответствующие основной, оксидной (обогащенной кислородом) и граничной (обогащенной никелем) фазам (см. также табл. 1 – здесь результаты EDX-анализа относятся к точкам на соответствующих микрофотографиях рис. 3).

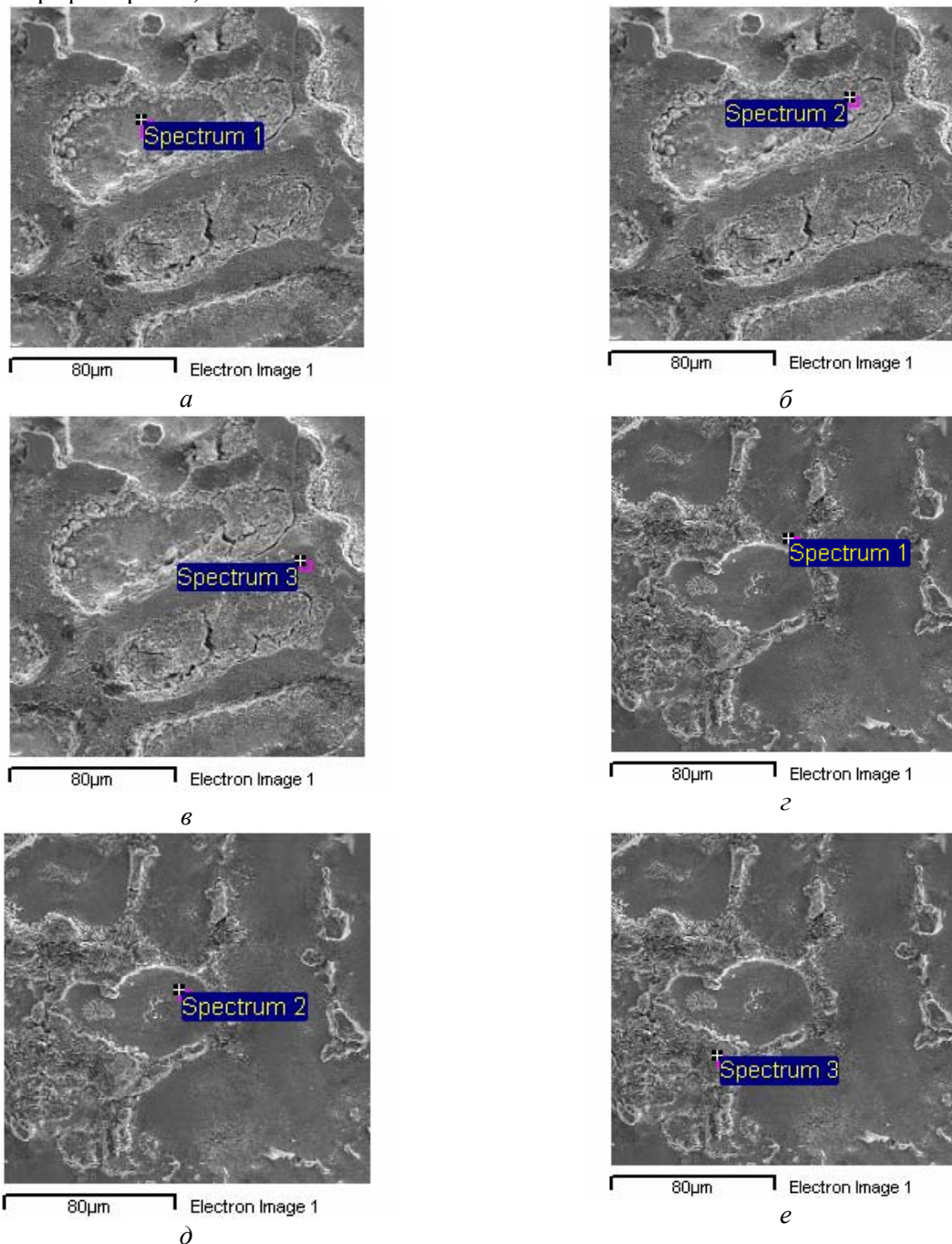


Рис. 3. Микрофотографии (SEM) поверхностей сплавов I (а – в) и ЖС-6У (г – е), полученных после анодного растворения (0,023 А·час) в 2 М NaNO<sub>3</sub> при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотности тока 2 А/см<sup>2</sup>

Влияние плотности тока и состава сплавов на удельную скорость растворения. Несмотря на то что в нитратном электролите растворение происходит при потенциалах на ~1 В больше, чем в хлориде, удельная скорость растворения  $\epsilon C$  ( $\epsilon$  – выход по току,  $C$  – электрохимический эквивалент) при  $i < i_{cr}$  ( $i_{cr}$  – критическая плотность тока, природа которой будет обсуждаться ниже) выше, чем в хлоридном растворе, для обоих исследованных сплавов (рис. 4).

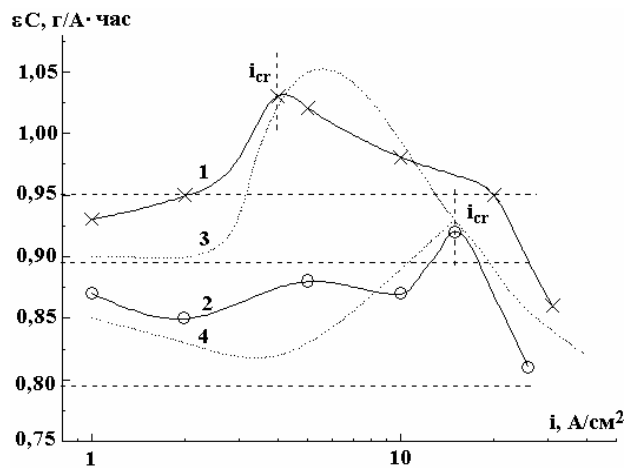


Рис. 4. Зависимость удельной скорости растворения сплава I (1) и ЖС-6У (2) в 2 М NaNO<sub>3</sub> от плотности тока при скорости вращения 1260 об/мин. Пунктирными линиями показаны аналогичные зависимости для сплавов I (3) и ЖС-6У (4), полученные при обработке в 2 М NaCl

Таблица 1. Состав поверхностного слоя после анодного растворения сплавов при  $i = 2 \text{ A/cm}^2$  в 2М NaNO<sub>3</sub> (вес. %)

Место изм. рис. 3		Ni	Cr	W	Re	Co	Ti	Al	C	Si	O	
		Сплав ЖС-6У										
	Исходный состав	56,5±0,8	9,1±0,7	12,1±2,0	-	9,5±0,4	2,6±0,5	5,5±0,1	4,5±0,6	-	-	
δ	Основная фаза	53,1	8,7	14,2	-	9,1	1,8	4,4	4,5	-	3,5	
ε	Граничная фаза	49,2	6,6	6,7	-	6,1	2,8	3,2	21,0	-	4,3	
e	Фаза, обогащенная Ni (γ)	66,0	3,3	5,5	-	6,9	4,8	6,4	4,4	-	2,8	
		Сплав I										
	Исходный состав	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5	5,6±0,7	10,1±0,4	-	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	-	
a	Основная фаза	59,4	4,5	9,3	5,2	9,0	-	5,8	3,5	1,0	2,2	
в	Граничная фаза	62,9	2,4	9,7	-	7,3	-	7,8	5,9	-	4,0	
б	Окисленная фаза	42,6	3,2	22,4	2,7	4,8	-	4,2	4,4	1,6	14,3	

При  $i > i_{cr}$  (также для двух сплавов) удельная скорость растворения уменьшается с плотностью тока, что характерно и для растворения в хлоридах. В [1] показано, что причина наблюдаемого эффекта связана с интенсивным окислением поверхности.

Кажется очевидным, что более высокая удельная скорость растворения при  $i < i_{cr}$  связана с дезинтеграцией  $\gamma'$ -фазы в нитратных растворах – фактом, достаточно хорошо известным для ЭХРО в этих растворах [2–5]. И, несмотря на то что количественно он не может быть подтвержден в данном конкретном случае, поскольку концентрация  $\gamma'$ -фазы в сплавах не определялась, нет никаких оснований исключать такой механизм удаления материала при обработке исследованных сплавов.

Величина  $i = i_{cr}$  оценивалась аналогично тому, как она была оценена в [1], но только применительно к нитратным растворам на основе данных работы [9] (см. также [8, с. 86–90]). Проведенная оценка показала, что достижение концентрации насыщения по продуктам растворения основного компонента – никеля в нитратном растворе – наблюдается при концентрации 2 М и скорости вращения 1260 об/мин для сплава I при плотности тока  $\sim 4 \text{ A/cm}^2$  (см. рис. 4).

Сравнение экспериментально наблюдаемых значений  $\varepsilon C$  в области, близкой к  $i_{cr}$  (аналогичное значение для сплава ЖС-6У наблюдается при  $i \approx 15 \text{ A/cm}^2$  (рис. 4)), с рассчитанными с учетом только электрохимического растворения (0,95 и 0,89 г/(А·час) для сплава I и 0,89 и 0,79 г/(А·час) для сплава ЖС-6У в предположении растворения хрома в виде Cr(III) и Cr(VI) соответственно, что представлено горизонтальными штриховыми линиями на рис. 4) показывает, что в области  $i \approx i_{cr}$  в обоих случаях имеет место превышение скорости растворения в соответствии с фарадеевской.

*Изменение состава поверхностных слоев в процессе обработки.* Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что уже при относительно низких плотностях тока идет окисление поверхностного слоя, а наличие макроскопической неоднородности (многофазности) сплава приводит к неоднородности распределения скоростей растворения (рис. 3). Однако в условиях травления при  $i \approx i_{cr}$  скорость растворения различных фаз сплава выравнивается, что следует как из данных сканирующей электронной микроскопии (SEM) (рис. 5), так и из результатов анализа поверхности, приведенных в табл. 2 для сплава I. Это обусловлено тем обстоятельством, следующим из приведенных выше оценочных расчетов значения  $i_{cr}$  для использованной скорости вращения дискового электрода (ВДЭ), что в этих условиях растворение происходит через солевую поверхностную пленку из продуктов растворения компонентов сплава, существование которой обеспечивает выравнивание скоростей растворения различных фазовых составляющих. Однако достигается эффект выравнивания за счет того, что часть поверхности растворяется в режиме полирования (область «spectrum 2» на рис. 5,б), которая в табл. 2 представлена как «основная фаза», но на другой части поверхности образуется пористый окисленный поверхностный слой (область «spectrum 1» на рис. 5,а, «оксидная фаза» – в табл. 2). Фактически растворение при  $i \approx i_{cr}$  происходит в режиме анодного предельного тока, обусловленного солевой пассивацией, что, как правило, приводит к полированию поверхности. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что если и происходит незначительное окисление поверхности, то оно не превышает наблюдаемого при более низких плотностях тока.

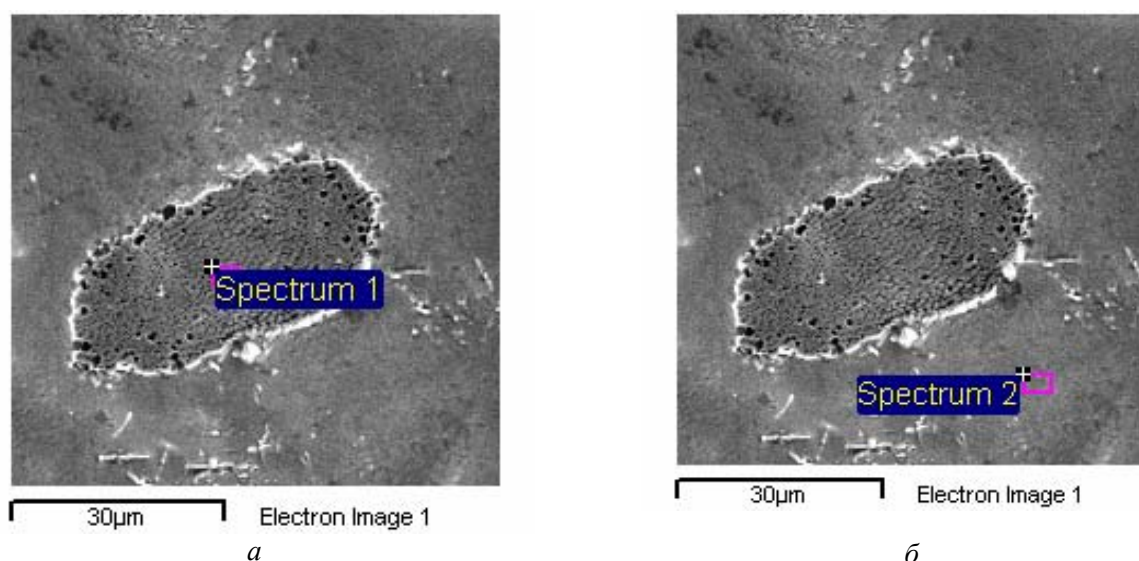


Рис. 5. Микрофотографии (SEM) поверхности сплава I после обработки в 2 М  $\text{NaNO}_3$  (0,023 А·час) при плотности тока  $5 \text{ A/cm}^2$  и скорости вращения 1260 об/мин. Пояснения в тексте

Величина  $i_{cr}$  определяется гидродинамическими условиями и должна смещаться в область более высоких плотностей тока при увеличении скорости потока электролита.

Таблица 2. Состав поверхностного слоя после анодного растворения сплава I при  $i = 5 \text{ A/cm}^2$  в 2M  $\text{NaNO}_3$  (вес. %)

Место изм. рис.5		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	C	Si	O
	Исходный состав	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5	5,6±0,7	10,1±0,4	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	-
б	Основная фаза	68,8±1,5	4,4±0,5	9,8±1	-	10,1±0,6	7,0±0,6	-	-	-
а	Окисленная фаза	59,2±5,7	2,4±0,3	10,4±2,0	-	7,2±0,7	7,0±1,3	6,2	1,7	6,3±3,0
	Среднее	64	3,4	10,1	-	8,7	7,0	3,1	0,9	3,2

При  $i > i_{cr}$  наблюдается существенное окисление поверхности (рис. 6, табл. 3). Следует при этом отметить, что для сплава I оно значительно больше, чем для сплава ЖС-6У. Специальный анализ поверхностных оксидных образований (рис. 6,б, «оксидная фаза» сплава I, табл. 3) показывает, что это практически чистый оксид вольфрама  $\text{WO}_3$ , загрязненный оксидами никеля и некоторых легирующих компонентов. По результатам анализа поверхностных образований (см. рис. 6,б, точка анализа – «spectrum 2») они содержат ~ 75 ат. % кислорода, что соответствует оксиду  $\text{WO}_3$ . Но и основная поверхность является очень окисленной (~ 50 ат. % кислорода, рис. 5,а).

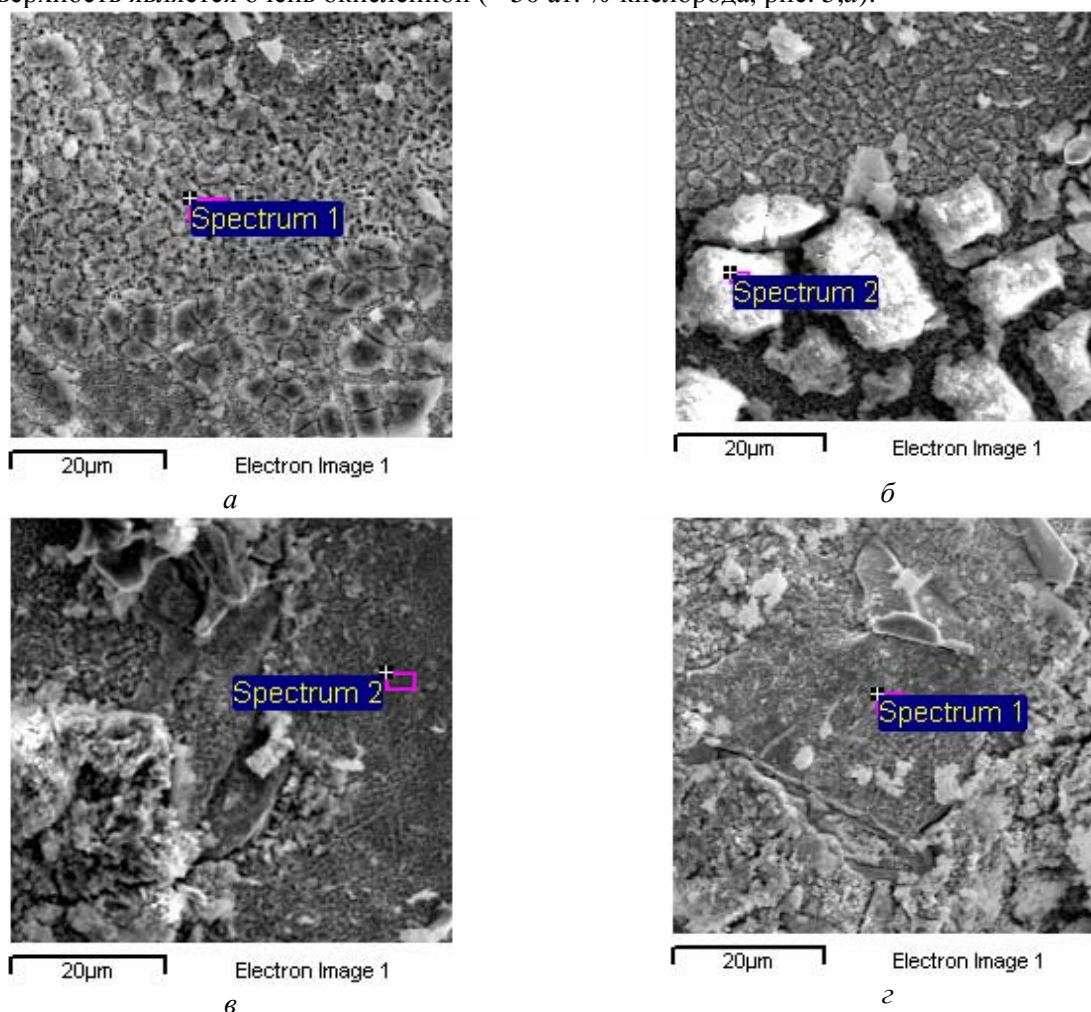


Рис. 6. Микрофотографии (SEM) поверхностей сплава I (а, б) и ЖС-6У (в, г) после обработки в 2M  $\text{NaNO}_3$  (0,023 А·час) при плотностях тока ( $\text{A/cm}^2$ ): 29 (а, б) и 24 (в, г)

Таблица 3. Состав поверхностного слоя после анодного растворения сплава I ( $i = 29 \text{ A/cm}^2$ ) и ЖС-6У ( $i = 24 \text{ A/cm}^2$ ) в  $2\text{M NaNO}_3$  (вес. %)

Место изм. рис.б		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	Ti	O	дру- гие	
		Сплав I									
<i>в</i>	Основ- ная фаза	33,5±8,0	7,9±0,8	26,9±7,0	4,6±0,7	6,6±1,3	2,1±0,9	-	16,3±1,1	~2,8	
<i>г</i>	Окис- ленная фаза	4,0±0,4	5,3±0,4	50,4±3,8	~2,0	-	-	-	30,3±1,9	~7,0	
		ЖС-6У									
<i>а</i>	Основ- ная фаза	55,1±5,0	5,1±0,9	11,7±4,5	-	6,9±0,5	5,6±0,4	4,7±1,7	9,2±0,2	-	
<i>б</i>	Окис- ленная фаза	39,0	3,2	27,7	-	3,8	3,1	6,1	17,2	-	

Аналогичная картина наблюдается и для сплава ЖС-6У, с той лишь разницей, что окисление поверхности меньше, чем для сплава I. Причин этому, как минимум, две. Первая из них заключается в том, что данные для этого сплава получены при более низкой плотности тока, а вторая следует из того, что эта плотность тока незначительно превышает  $i_{cr}$  (то есть область солевой пассивации) для этого сплава (см. рис. 4). При этом наблюдается значительно меньшее снижение  $\varepsilon C$ , обусловленное окислением поверхностного слоя.

Таким образом, даже несмотря на то что в сплавах ЖС-6У значительно более высокая концентрация основного пассивирующего элемента сплава – вольфрама, незначительное превышение величины  $i_{cr}$  приводит к существенно меньшей окисленности его поверхности при использованной плотности тока электрохимической обработки.

Из представленных результатов следует важный для практики ЭХРО вывод, заключающийся в том, что электрические и гидродинамические режимы обработки являются (для заданного состава и концентрации электролита) взаимосвязанными и, видимо, оптимальными должны быть условия, соответствующие обработке при плотностях тока, близких к  $i_{cr}$ . Они обеспечивают не только максимальную удельную скорость растворения, но и лучшее качество поверхности, а получаемый после обработки состав поверхности практически не отличается от исходного (табл. 2).

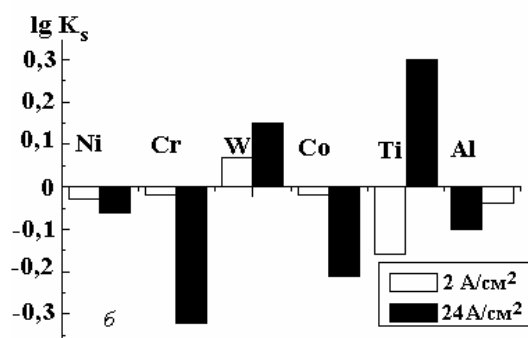
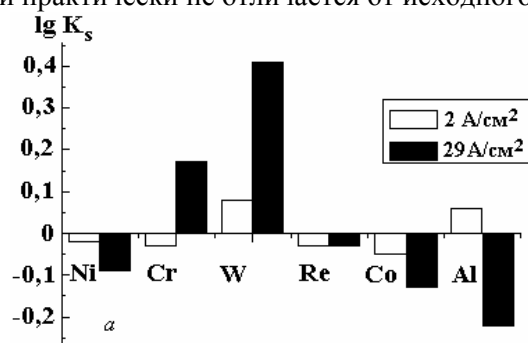


Рис. 7. Диаграмма изменения концентрации компонентов сплава I (а) и ЖС-6У (б) в поверхностном слое после обработки в  $2 \text{ M NaNO}_3$  при различных плотностях тока

Данные, приведенные на диаграмме рис. 7 в виде отношения  $K_s = \frac{C_s}{C_m}$  ( $C_s$  – средняя концентрация элементов в поверхностном слое после обработки,  $C_m$  – средняя концентрация в сплаве до обработки), показывают, насколько значительно могут изменяться концентрации легирующих компонентов, особенно при высоких плотностях тока. Это является следствием процесса ее окисления при  $i > i_{cr}$ .

*Скорость обработки. Роль различных электрохимических и неэлектрохимических механизмов, ее определяющих.* Проведенный анализ показывает, что в условиях электрохимической обработки при высоких плотностях тока в нитратных электролитах могут иметь место не один (электрохимический), а несколько механизмов, определяющих ее скорость.

1. Электрохимическое растворение компонентов сплава, которое является неоднородным вследствие различия в скоростях растворения различных составляющих.

2. Частичная дезинтеграция фаз (наиболее вероятной является дезинтеграция упрочняющей  $\gamma'$ -фазы).

3. Химическое окисление промежуточных низковалентных частиц (ПНВЧ) окислителем (или компонентами электролита, которые могут играть роль окислителей), приводящее, как в случае с растворением в хлоридах (см. [1]), к аномально высокой скорости растворения в условиях солевой пассивации (см. рис. 4).

4. Окисление поверхности. Наблюдается в тем большей степени, чем плотность тока растворения превышает значения  $i_{cr}$ , обусловленные достижением солевой пассивации.

Критические плотности тока определяются гидродинамическими условиями обработки, и чем выше интенсивность потока электролита (гидродинамическая депассивация), тем более высокой может быть оптимальная плотность тока обработки.

#### **Заключение**

Исследование электрохимических особенностей высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений, в нитратном растворе показало, что ионизация компонентов сплава происходит в транспассивной области потенциалов с образованием продуктов растворения в высшей степени окисления. Однако наряду с электрохимическим растворением имеет место целый ряд других механизмов, определяющих общую скорость процесса: химическое окисление ПНВЧ, частичная дезинтеграция упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, образование нерастворимых оксидов.

Максимальная скорость обработки достигается в области образования солевой пленки из продуктов растворения (область III на рис. 8). Очевидно, что эта область плотностей тока является оптимальной для ЭХРО исследованных сплавов в нитратах, поскольку: 1) наблюдается возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока в области I (рис. 8), что повышает локализирующую способность электролита (см., например, [8, 10]); 2) состав образующегося поверхностного слоя близок к исходному; 3) переход в область III сопровождается существенным изменением состава поверхностного слоя в сравнении с исходным вследствие окисления поверхности.

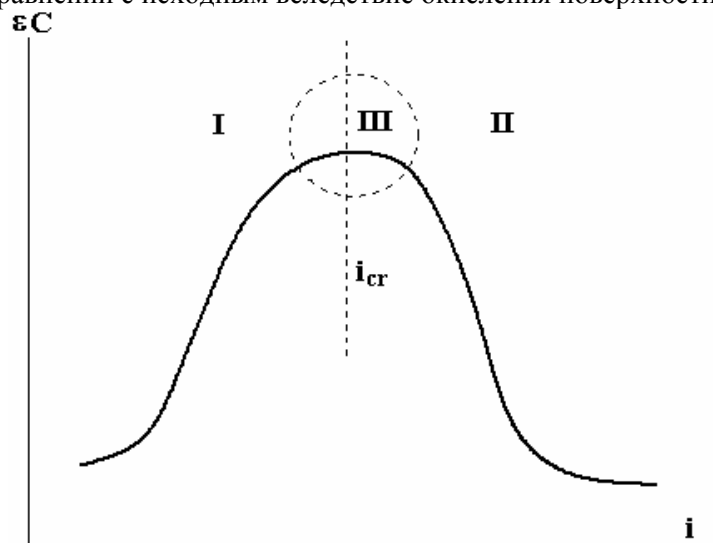


Рис. 8. Схематическая зависимость удельной скорости растворения (выхода по току) от плотности тока при обработке в нитратном растворе. Пояснения в тексте



Повышение плотности тока и, следовательно, скорости обработки при сохранении оптимальных условий ЭХРО должно достигаться интенсификацией гидродинамических режимов электрохимической обработки.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Иваненков И.А., Саушкин Б.П., Силкин С.А., Юценко С.П. Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. I. Хлоридные растворы // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 4–15.
2. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца. 1983.
3. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
4. Елисеев Ю.С., Крылов В.В., Митрофанов А.А., Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.Н. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей (ред. Б.П. Саушкин). М.: Дрофа. 2002.
5. Петренко В.И., Дикусар А.И., Аржинтарь О.А. Влияние концентрации упрочняющей  $\gamma'$ -фазы в жаропрочных хромоникелевых сплавах на скорость их электрохимической обработки в растворах нитратов и хлоратов // Электронная обработка материалов. 1976. № 4. С. 14–19.
6. Давыдов А.Д., Кирияк Е.Н., Рябова А.Н., Кащеев В.Д., Кабанов Б.Н. Влияние вольфрама на высокоскоростное анодное растворение сплавов с никелевой основой // Электронная обработка материалов. 1979. № 5. С. 19–24.
7. Дикусар А.И., Мичукова Н.Ю., Паршутин В.В., Петров Ю.Н. Особенности анодного растворения в нейтральных и щелочных растворах при высоких плотностях тока // ДАН СССР. 1977. Т. 233. № 5. С. 900–902.
8. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев: Штиинца, 1989.
9. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н., Давыдов А.Д., Высокова Е.А. Массоперенос при интенсивном анодном растворении никеля в нитратном растворе // Электронная обработка материалов. 1987. №1. С. 53–58.
10. Петренко В.И., Дикусар А.И. Факторы, определяющие рассеивающую способность электролитов при электрохимической размерной обработке металлов // Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1976. С. 43–64.

Поступила 26.10.06

## Summary

Anodic dissolution of two heat-resistant chrome-nickel alloys containing 12 % (weight) of tungsten and 8 % of tungsten with 6 % rhenium in 2 M NaNO<sub>3</sub> solution was investigated using rotating disk electrode at current density up to 30 A/cm<sup>2</sup>. It is shown that anodic dissolution of these alloys occurs in transpassive region of potentials with transition of its components in solution in forms with highest oxidation level. The various mechanisms of alloy dissolution are offered, including: disintegration of hardening phase; chemical oxidation of intermediates by solution components; electrochemical formation of superficial oxide layers. Some modes of electrochemical machining of these alloys with better parameters are offered.

## ИНГИБИРОВАНИЕ БОРОГЛЮКОНАТОМ КАЛЬЦИЯ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

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

Работ, рассматривающих повышение коррозионной стойкости деталей и оборудования при электрохимическом формообразовании с использованием в качестве электролита агрессивных растворов хлористого или азотнокислого натрия, немного [1–5]. В ряде случаев ингибирующим компонентом электролита служит йодистый калий или сегнетова соль [1]. Комбинированная добавка 100 г/л  $\text{NaNO}_2$  и 1 г/л бензоата натрия уменьшает скорость коррозии низкоуглеродистой стали в водном растворе хлористого натрия примерно в 80 раз [2]. Однако при этом концентрация экологически опасного компонента  $\text{NaNO}_2$  очень высока. Добавка в 10% раствор хлористого натрия  $\text{KNO}_2$  и  $\text{NaNO}_2$  снижает скорость коррозии углеродистых и аустенитных сталей при электрохимической размерной обработке (ЭХРО), в то время как  $\text{NaOH}$ , уменьшая коррозию, заметно ухудшает качественные показатели при ЭХРО этих сталей [3]. Глюконат натрия или калия, щавелевая кислота или оксалат натрия препятствуют образованию при ЭХРО в  $\text{NaCl}$  на обрабатываемой поверхности или инструменте нерастворимого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , уменьшая тем самым возможность возникновения локальной коррозии [4].

Известен также электролит, содержащий натрий азотнокислый, натрий азотисто-кислый и керосин осветительный [5]. Его недостатком являются сравнительно малое повышение коррозионной стойкости металла обрабатываемых деталей и оборудования при повышенных энергозатратах из-за введения в электролит керосина осветительного, а также наличие значительного количества токсичного  $\text{NaNO}_2$ . Более того, наличие в электролите керосина и выделение водорода в процессе обработки создают в камере электрохимического станка взрывоопасную газовую смесь, что ухудшает условия труда.

Для электрохимического маркирования нержавеющей сталей используют электролит на основе водного раствора  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , триэтанолamina, железосинеродистого калия [6]. Недостатком его является высокое содержание токсичного компонента –  $\text{NaNO}_2$ , что затрудняет эксплуатацию оборудования и ухудшает условия труда. При этом электролит не обеспечивает полной защиты обрабатываемой поверхности и оборудования. Более того, и электролит [5], и электролит [6] не дают возможности защитить обрабатываемые детали при межоперационном хранении.

За счет введения в электролит на основе  $\text{NaCl}$  или  $\text{NaNO}_3$  комбинированной добавки, состоящей из азотисто-кислого натрия и уротропина, в результате синергического взаимодействия компонентов ингибитора удается полностью подавить коррозию обрабатываемых деталей (как в процессе ЭХРО, так и при межоперационном хранении) и оборудования [7]. При этом производительность процесса анодной обработки снижается незначительно. Однако недостатком этой композиции является наличие в ней достаточно токсичного нитрита натрия.

Цель работы – нахождение экологически безопасного ингибитора, снижающего коррозионные потери при ЭХРО и практически не меняющего скорость анодного растворения сталей.

### **Методика**

После предварительных экспериментов (как и в случае защиты углеродистых сталей в природных водах [8, 9]) в качестве добавки в электролит был выбран бороглюконат кальция. Это экологически безопасное вещество, а растворимость его в водных электролитах значительно больше, чем у глюконата кальция. В воде различного солесодержания он даже при небольших концентрациях достаточно хорошо защищает сталь как при естественной, так и принудительной конвекции раствора. Далее проводили оптимизацию состава ингибирующей композиции.

Таблица 1. Химический состав обрабатываемых сталей

Сталь	Содержание элементов, вес. %									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Zr	Nb	Fe
Ст.10	0,07-0,14	0,35-0,65	0,17-0,37	≤0,15	≤0,25	-	-	-	-	основа
Ст.45X	0,41-0,49	0,50-0,80	0,17-0,37	0,8-1,1	≤0,30	-	-	-	-	- “ –
30ХН2М ФА	0,27-0,34	0,30-0,60	0,17-0,37	0,60-0,90	2,00-2,40	0,20-0,30	0,10-0,18	-	-	- “ –
3Х3М3Ф БЦА	0,27-0,34	0,30-0,60	0,17-0,37	~3,0	-	~3,0	~1,0	~1,0	~1,0	- “ –

Исследования проводили по методике, близкой к [7]. Коррозионные испытания осуществляли при полном погружении образцов в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Образцы размером 50x25x3 мм изготавливали из сталей, химический состав которых приведен в табл. 1. Боковую поверхность образцов изолировали лаком. Исходная шероховатость поверхности соответствовала обработке шлифованием. Перед опытом образцы тщательно обезжировали венской известью, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После испытаний их вынимали, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над слоем прокаленного CaCl<sub>2</sub>. Удаление продуктов коррозии со стальных образцов проводили в 0,5 М растворе соляной кислоты с добавлением 0,5% уротропина. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Время испытаний составило 120 часов. Температура поддерживалась равной 20±0,5°С. Эффект действия ингибитора оценивали по критерию степени защиты, определяемому по формуле  $Z = (k - k_1)/k$ , где  $k_1$  и  $k$  – скорости коррозии металла с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полностью подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали и коэффициент торможения  $\gamma = k/k_1$ , показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии при действии ингибитора. Оценку результатов коррозионных испытаний проводили по площади поражения (%).

Энергетические параметры процесса ЭХРО, как и в [7], определяли на специально сконструированной настольной установке, имитирующей прошивочные операции. Применялся цилиндрический электрод-инструмент с наружным диаметром рабочего торца 10 и диаметром отверстия (для подачи электролита) 5 мм. Межэлектродный зазор устанавливали равным 0,2 мм, расход электролита – до 10 л/мин. Боковая поверхность изолирована лаком.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние концентрации компонентов электролита, условий испытаний на площадь коррозионных поражений, скорость коррозии, коэффициент торможения, степень коррозионной защиты и параметры ЭХРО приведены в табл. 2–6.

Из приведенных в таблицах данных виден положительный эффект введения бороглюконата кальция в электролит для электрохимического формообразования. Уже при концентрации добавки 1,0 г/л в самый агрессивный электролит, содержащий 150 г/л хлористого натрия, площадь коррозионных поражений для стали 30ХН2МФА снижается с 88 до 10%, а для стали 3Х3М3ФБЦА – с 77 до 8% (табл. 2). При этом коэффициент торможения  $\gamma$  соответственно равен 7,54 и 7,7, а степень защиты достигает значений 85 и 86,2% соответственно (табл. 3), что немного ниже, чем при использовании оптимального состава многокомпонентных электролитов [5, 6]. Снижение концентрации бороглюконата кальция менее 1,0 г/л нежелательно, так как практически не дает положительного эффекта, хотя в водопроводной воде уже при концентрации ингибитора, равной 0,3 г/л, коррозионные потери уменьшаются почти в 5 раз [8].

Хотя электролит, содержащий 150 г/л азотнокислого натрия, менее агрессивен, чем электролит на основе хлористого натрия, площадь коррозионных поражений малоуглеродистой конструкционной стали Ст.10 составляет 100% при скорости коррозии 2,6 г/(м<sup>2</sup>·сут) (табл. 4 и 5). Легирование хромом (сталь 45X) приводит к снижению площади коррозионных поражений до 85%, а скорости коррозии – до 2,48 г/(м<sup>2</sup>·сут).

Таблица 2. Влияние ингибиторов на площадь коррозионных поражений ( $S, \%$ ) в растворе 150 г/л NaCl ( $\tau = 120$  час)

Состав коррозионных сред, г/л	Сталь 30ХН2МФА	Сталь 3Х3М3ФБЦА
NaCl 150	88	77
NaNO <sub>3</sub> 150 + керосин осветительный 15 + NaNO <sub>2</sub> 10	14	13
NaNO <sub>3</sub> 10 + NaNO <sub>2</sub> 50 + три-этанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	6	6
NaCl 150 + бороглюконат кальция:		
1	10	8
2	7	6
5	5	3,5
10	1,5	1,0
15	к.о.*	к.о.
20	к.о.	к.о.
30	к.о.	к.о.
40	к.о.	к.о.
50	к.о.	к.о.

\* к.о. – коррозия отсутствует.

Таблица 3. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л NaCl ( $\tau = 120$  час)\*

Состав коррозионных сред, г/л	Скорость коррозии к, г/(м <sup>2</sup> ·сут)	Степень защиты Z, %	Коэффициент торможения $\gamma$
NaCl 150	3,77/3,5	-	-
NaNO <sub>3</sub> 150 + NaNO <sub>2</sub> 10 + керосин осветительный 15	1,45/1,2	61,5/66,4	2,6/2,92
NaNO <sub>3</sub> 10 + NaNO <sub>2</sub> 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	0,1/0,08	91,3/92,5	37,7/43,75
NaCl 150 + бороглюконат кальция:			
1	0,5/0,45	85,0/86,2	7,54/7,77
2	0,4/0,36	88,1/89,3	9,43/9,72
5	0,15/0,12	91,5/93,0	25,13/29,17
10	0,03/0,01 0/0	98,0/99,0	125,7/350,0
15	0/0	100/100	-
20	0/0	100/100	-
30	0/0	100/100	-
40	0/0	100/100	-
50		100/100	

\* В числителе показаны значения для стали 30ХН2МФА, а в знаменателе – для стали 3Х3М3ФБЦА.

С добавлением в электролит на основе хлористого натрия ингибитора до концентрации 2–5 г/л процесс подавления коррозии усиливается и площадь коррозионных поражений у легированных сталей снижается до 3,5–5,0%. При этом коэффициент торможения увеличивается до 25–29, а степень защиты повышается до 91,5–93,0% (табл.2 и 3). А при концентрации бороглюконата кальция, равной 10 г/л, коррозионные потери снижаются в 126–350 раз и степень защиты достигает значений 98–99%. Наконец, при концентрации добавки 15–50 г/л коррозионный процесс на легированных сталях полностью прекращается. Выше 50 г/л повысить концентрацию добавки не представляется возможным из-за ее недостаточной растворимости.

Таблица 4. Влияние ингибиторов на площадь коррозионных поражений ( $S$ , %) сталей в растворе 150 г/л  $\text{NaNO}_3$  ( $\tau = 120$  час)

Состав коррозионной среды, г/л	Ст.10	Ст.45X
$\text{NaNO}_3$ 150	100	85
$\text{NaNO}_3$ 150 + $\text{NaNO}_2$ 10 + керосин осветительный 15	20	16
$\text{NaNO}_3$ 10 + $\text{NaNO}_2$ 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	18	15
$\text{NaNO}_3$ 150 + бороглюконат кальция:		
1	16	15
2	12	10
5	8	6
10	4	3
15	2	0,5
20	отс.	отс.
30	отс.	отс.
40	отс.	отс.
50	отс.	отс.

Таблица 5. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л  $\text{NaNO}_3$  ( $\tau = 120$  час)\*

Состав коррозионной среды, г/л	Скорость коррозии $k$ , г/(м <sup>2</sup> ·сут)	Степень защиты $Z$ , %	Коэффициент торможения $\gamma$
$\text{NaNO}_3$ 150	2,6/2,48	-	-
$\text{NaNO}_3$ 150 + $\text{NaNO}_2$ 10 + керосин осветительный 15	0,42/0,45	83,8/81,8	6,19/5,51
$\text{NaNO}_3$ 10 + $\text{NaNO}_2$ 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	0,33/0,35	87,3/85,9	7,88/7,09
$\text{NaNO}_3$ 150 + бороглюконат кальция:			
1	0,47/0,43	80,1/79,7	5,53/5,77
2	0,35/0,32	86,2/87,0	7,43/7,75
5	0,20/0,18	90,0/91,2	13,0/13,78
10	0,12/0,10	95,1/96,0	21,67/24,8
15	0,06/0,04	98,2/99,0	43,33/62,0
20	0/0	100/100	-
30	0/0	100/100	-
40	0/0	100/100	-
50	0/0	100/100	-

\* В числителе показаны значения для стали 10, в знаменателе – для стали 45X.

Введение в электролит только 1,0 г/л бороглюконата кальция снижает площадь коррозионных поражений сталей до значений, вполне сопоставимых с результатом использования многокомпонентных ингибиторов [5, 6]. При этом коррозионные потери уменьшаются почти в шесть раз, а степень защиты достигает 80%. С увеличением концентрации добавки бороглюконата кальция до 2–15 г/л коррозионные потери уменьшаются в 43–62 раза, а степень защиты сталей повышается до 86–99%. При концентрации ингибитора 20–50 г/л коррозия сталей полностью прекращается.

Результаты экспериментов показывают, что оптимальная концентрация бороглюконата кальция зависит как от природы анионов ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ), так и от степени легирования использованных сталей.

Введение ингибитора в электролиты для электрохимического формообразования сдвигает стационарный потенциал сталей в положительную сторону тем больше, чем больше концентрация добавки. При этом потенциал изменяется очень быстро, что, скорее всего, свидетельствует об адсорбции органического ингибитора на активной поверхности, что вызывает торможение коррозионного

процесса. Как и при коррозии в водопроводной воде [9], происходит комплексообразование с участием ингибитора и ионов железа. При наличии нескольких гидроксильных групп и переменной валентности ионов железа возможно образование различных промежуточных комплексов на поверхности корродируемого металла, отличающихся составом, растворимостью и характером влияния на процесс перехода металла в раствор. При этом формируемая на поверхности пленка с их участием эффективнее предохраняет металл от коррозии и стабилизирует процесс ионизации металла на более низкой скорости. Именно наличием этой пленки объясняются наблюдаемое снижение скорости анодного растворения и повышение энергозатрат при добавлении в электролит ингибитора (табл. 6).

Таблица 6. Влияние условий ЭХРО на скорость съема стали 45Х

Состав электролита, г/л	Плотность тока $i$ , А/см <sup>2</sup>	Напряжение между электродами, В	Скорость съема, г/мин
NaCl 150	30	5,8	0,201
	40	9,3	0,240
	50	14,5	0,342
	60	17,1	0,361
	80	19,2	0,480
NaNO <sub>3</sub> 150	30	6,4	0,195
	40	10,0	0,231
	50	15,1	0,324
	60	18,0	0,385
	80	20,2	0,462
NaNO <sub>3</sub> 150 + NaNO <sub>2</sub> 10 + керосин осветительный 15	30	11,6	0,160
	40	20,4	0,199
	50	29,2	0,250
	60	35,6	0,289
	80	40,0	0,361
NaNO <sub>3</sub> 10 + NaNO <sub>2</sub> 50 + триэтаноламин 6 + железосинеродистый калий 25	30	10,2	0,171
	40	17,1	0,200
	50	20,0	0,268
	60	27,5	0,298
	80	32,0	0,370
NaNO <sub>3</sub> 150 + бороглюконат кальция 30	30	6,8	0,192
	40	10,3	0,221
	50	15,5	0,315
	60	18,4	0,322
	80	20,7	0,450
NaCl 150 + бороглюконат кальция 30	30	6,2	0,196
	40	9,7	0,230
	50	14,9	0,338
	60	17,4	0,350
	80	19,8	0,467
NaCl 50	30	6,1	0,201
	40	9,6	0,239
	50	14,65	0,341
	60	17,20	0,362
	80	19,5	0,480
NaCl 50 + бороглюконат кальция 1	30	6,15	0,200
	40	9,60	0,237
	50	14,7	0,339
	60	17,2	0,361
	80	19,6	0,478
NaCl 50 + бороглюконат кальция 50	30	6,65	0,198
	40	9,8	0,237
	50	14,8	0,339
	60	17,5	0,359
	80	19,8	0,476

NaCl 150 + боро- глюконат кальция 1	30	5,9	0,199
	40	9,4	0,235
	50	14,65	0,340
	60	17,2	0,356
	80	19,3	0,475
NaCl 150 + боро- глюконат кальция 50	30	6,4	0,194
	40	9,8	0,228
	50	15,0	0,335
	60	17,5	0,346
	80	19,9	0,463
NaCl 200	30	5,5	0,200
	40	9,0	0,241
	50	14,1	0,340
	60	16,7	0,361
	80	18,9	0,482
NaCl 200 + боро- глюконат кальция 1	30	5,6	0,195
	40	9,1	0,236
	50	14,2	0,336
	60	16,9	0,357
	80	19,1	0,473
NaNO <sub>3</sub> 50	30	6,85	0,194
	40	10,3	0,232
	50	15,4	0,320
	60	18,3	0,336
	80	20,5	0,460
NaNO <sub>3</sub> 50 + боро- глюконат кальция 1	30	6,95	0,193
	40	10,4	0,230
	50	15,5	0,317
	60	18,45	0,331
	80	20,6	0,458
NaNO <sub>3</sub> 50 + боро- глюконат кальция 50	30	7,3	0,189
	40	10,6	0,226
	50	15,7	0,312
	60	18,6	0,324
	80	20,8	0,451
NaNO <sub>3</sub> 150	30	6,45	0,195
	40	10,1	0,230
	50	15,2	0,323
	60	18,1	0,333
	80	20,3	0,460
NaNO <sub>3</sub> 150 + бо- роглюконат кальция 50	30	6,85	0,190
	40	10,4	0,219
	50	15,6	0,313
	60	18,5	0,320
	80	20,8	0,447
NaNO <sub>3</sub> 300	30	5,8	0,192
	40	9,1	0,230
	50	14,1	0,320
	60	16,8	0,332
	80	19,1	0,460
NaNO <sub>3</sub> 300 + бо- роглюконат кальция 1	30	5,9	0,191
	50	14,2	0,316
	80	19,2	0,456
NaNO <sub>3</sub> 300 + бо- роглюконат кальция 50	30	6,1	0,187
	50	14,3	0,310
	80	19,4	0,448

Процесс ингибирования бороглюконатом кальция ослабляется конкурирующим участием в комплексообразовании солей, растворенных в среде. Поэтому в электролиты для ЭХРО необходимо вводить большее количество ингибитора для получения той же степени подавления коррозионного процесса, которое наблюдается в воде.

На основе проведенных исследований разработан электролит [10], позволяющий полностью прекратить коррозию обрабатываемых деталей (как в процессе электрохимического формообразования, так и при межоперационном хранении деталей) и оборудования. При этом производительность процесса снижается незначительно, а энергозатраты возрастают на 2–7% (табл. 6), что вполне окупается сохранностью деталей и оборудования.

Нужно отметить, что бороглюконат кальция нетоксичен, а его использование позволяет полностью исключить из электролита для ЭХРО такой токсичный компонент, как нитрит натрия при той же или даже большей степени защиты сталей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР, кл. С 23 С 1/04, №233820. Способ повышения антикоррозионных свойств электролитов для электрохимической обработки материалов. Погодин-Алексеев Г.И., Гаврилов В.М., Данилина Г.А. Оpubл. в Б.И., 1969, № 3.
2. Ito Sukemitsu, Yamamoto Hideo. Study on electrolytic machining process. XII. Corrosion of mild steels in sodium chloride solution // J. Mech. Lab. Japan. 1967. V.13. №1. P. 15–24.
3. Ito Sukemitsu, Shikta Nobue. Effect of inhibitors on machining characteristics of sodium chloride solution in electrochemical machining // Bull. Jap. Soc. Precis. Engng. 1968. V.2. № 4. P. 311–317.
4. Ямамото Хидео и др. Исследование коррозии при электрохимической размерной обработке. III. Поведение ингибиторов осаждения в растворах хлористого натрия // J. Mech. Lab. 1970. V.24. № 5. P. 224–230.
5. А.с. СССР, кл. В 23 Н 3/08, № 1215902. Электролит для размерной электрохимической обработки. Мирошникова Е.В., Телевной А.В. Оpubл. в Б.И., 1986, №9.
6. А.с. СССР, кл. В 23 Р 1/16, № 933357. Электролит для электрохимического маркирования. Ковалева А.Д., Ковалев Л.М. Оpubл. в Б.И., 1982, № 21.
7. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Шолтоян Н.С. Подавление коррозии сталей при электрохимической размерной обработке // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 138–147.
8. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции // Там же. 1999. № 5. С. 42–56.
9. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. II. Динамика изменения состава коррозионной среды, анодное поведение стали // Там же. 1999. № 6. С.40–47.
10. Патент Молдовы, кл. В 23 Н 3/08, № 3122. Электролит для размерной электрохимической обработки стали. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С. Оpubл. в Б.И., 2006, № 8.

Поступила 07.12.06

## Summary

For maintenance of corrosion resistance of processable work-pieces and the equipment employed in process the electrochemical shaping and at interoperational storage, and also for improvements of working conditions the new electrolyte is developed. For this purpose the boron-gluconate additive is introduced in the chloride or nitrate sodium containing electrolyte. As the result full protection of the employed equipment and manufactured pieces is achieved during electrochemical processing without reduction of productivity as well as during long interoperational washing or anticorrosive treatment.



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ Co-Mo ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭДТА: СОСТАВ, СТРУКТУРА, МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

### **Введение**

Разработка методов электроосаждения сплавов кобальта интенсивно развивается в последние годы, что обусловлено коррозионными, прочностными, каталитическими и магнитными свойствами таких покрытий [1–15]. Введение в электроосадки кобальта от 5 до 11 весовых процентов молибдена приводит к получению материалов с хорошими магнитомягкими свойствами [6–14]. При увеличении количества молибдена в сплаве растут его твердость, коррозионная стойкость и износостойкость. Магнитные и прочностные свойства кобальт-молибденовых сплавов делают их перспективными материалами для применения в микроэлектронике.

Получение функциональных покрытий молибдена из водных растворов невозможно, однако при наличии в ванне металлов группы железа происходит его индуцированное соосаждение с получением электролитических сплавов. Состав электролитической ванны и условия электролиза позволяют управлять составом и свойствами покрытий [1–14]. Сплавы Co-Mo, обладающие магнитными свойствами, осаждают из цитратных и цитратно-аммонийных электролитов [1, 3, 6–14].

Для получения сплавов с более высоким содержанием молибдена (до 50 и более весовых %) применяют пирофосфатные и смешанные пирофосфатно-цитратные растворы [2, 16]. Одним из условий индуцированного соосаждения является необходимость введения в состав ванны комплексообразователей, роль которых обычно играют либо лимонная кислота, либо пирофосфат, либо и то и другое. В [15] была показана эффективность дополнительного введения в состав ванны натриевой соли такого распространенного комплексообразователя, как этилендиаминтетрауксусная кислота ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ). Настоящая работа посвящена исследованию состава, структуры и микромеханических свойств кобальт-молибденовых покрытий, получаемых из этого электролита.

### **Методика эксперимента**

Электроосаждение проводили из электролита следующего состава, г/л:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 100;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 20,  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 35,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  – 35,  $\text{pH} = 3,8 \pm 0,3$ . Осаждение происходило в интервале объемных температур 20–60 °С и плотностей тока 1–10 А/дм<sup>2</sup>. Электролит готовили из реактивов квалификации “хч”. Покрытия наносили на образцы, изготовленные из ст.3 в виде флажков (площадью 1 см<sup>2</sup>) и дисков (2,5 см<sup>2</sup>). Стальные диски помещали в специально изготовленную оправку из органического стекла с токоподводом. Время осаждения обеспечивало постоянство величины пропущенного заряда. При этом толщина осажденных покрытий варьировала в пределах 14–23 мкм. Покрытия осаждали в гальваностатическом режиме с применением потенциостатов ПИ-50.1 или П-5827М. Образцы предварительно полировали, обезжиривали венской известью, промывали, затем обрабатывали в разбавленной соляной кислоте (1:1) с последующей промывкой дистиллированной водой. Анодом служил графит.

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN с рентгеновской системой для проведения локального химического анализа (INCA Energy EDX). Анализ проводили как минимум в трех точках образцов. Приведенные ниже результаты представляют собой среднее из трех измерений со среднеквадратичными отклонениями.

Структуру электроосадков исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Co  $K_\alpha$  излучение, Fe фильтр,  $2\theta/\theta$  метод).

Микротвердость измеряли двумя методами: статическим и динамическим. В первом случае использовали нагрузку на индентор 50 г, а размеры отпечатков фиксировали с помощью микротвердомера ПМТ-3. Микротвердость рассчитывали по эмпирической формуле  $H_v = 1854 \cdot P/d^2$  [17], где  $P$  – величина нагрузки, а  $d$  – диагональ отпечатка (мкм). Динамическим методом (метод царапания, склерометрия) также с помощью ПМТ-3 фиксировали ширину царапины при нагрузке на индентор 20 г, а микротвердость рассчитывали по формуле  $H_s = 1000 \cdot P/a^2$ , где  $a$  – ширина царапины (мкм) [17]. Одна из задач работы состояла в установлении взаимосвязи между составом покрытий и их микротвердостью, а также в определении корреляции между различными видами измеряемых значений микротвердости. Значения динамической микротвердости (размеры царапины дают полуколичественную характеристику процесса износа, поскольку являются отражением элементарного акта абразивного износа поверхности при трении) и их зависимость от состава покрытия сравнивались с аналогичными зависимостями для квазистатической микротвердости. Очевидно, что при наличии взаимосвязи между различными видами измерений микротвердости метод определения квазистатической микротвердости может быть экспресс-методом оценки трибологических свойств поверхности для данного вида покрытий, что представляется чрезвычайно важным для разработки новых электролитов и режимов обработки, обеспечивающих высокие трибологические характеристики поверхности.

### Результаты и их обсуждение

Во всех случаях в указанном интервале плотностей тока при температуре 20 °С из электролита приведенного состава были получены светлые, блестящие покрытия, иногда с незначительным темным налетом. При температурах 40 и 60 °С осаждаются темные тонкие осадки. Поэтому для дальнейших количественных измерений были выбраны покрытия, полученные при 20 °С.

*Выход по току и скорость осаждения.* На рис. 1 представлены зависимости выхода по току и скорости осаждения от плотности тока. Для сравнения пунктиром показана зависимость скорости осаждения при тех же плотностях тока кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита [18]. Видно, что скорости осаждения кобальт-молибденовых покрытий ниже, что обусловлено, в первую очередь, более низкими значениями выхода по току. Очевидно также, что данный электролит должен обладать высокой рассеивающей способностью, поскольку в широкой области плотностей тока наблюдается падающая зависимость выхода по току от его плотности.

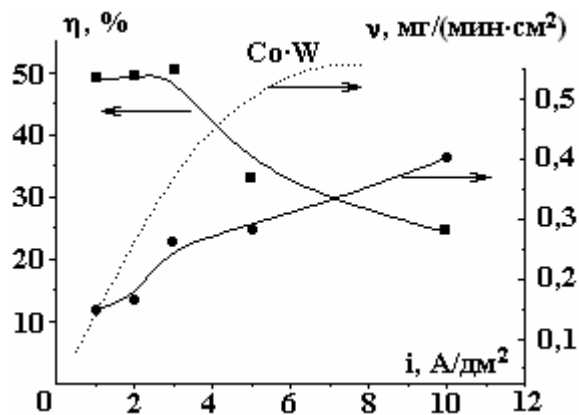


Рис. 1. Влияние плотности тока на выход по току и скорость осаждения кобальт-молибденовых покрытий.

*Морфология, состав и структура покрытий.* На рис. 2 показана морфология получаемых покрытий, а на рис. 3 – спектры EDX-анализа и химический состав покрытий, полученных при плотностях тока 5 и 10 А/дм<sup>2</sup>. Видно, что поверхность образцов в достаточной степени равномерная, но покрыта сеткой трещин, что особенно наглядно видно для покрытий, осаждаемых при низких плотностях тока. Ранее отмечалось, что для сплавов кобальта с молибденом характерна трещиноватость [3, 13]. А также, что трещиноватость и плотность образующихся покрытий зависят от соотношения концентраций соли кобальта и цитрата. Если это отношение меньше единицы, то получают компактные, однородные пленки. При высоком соотношении (большем двух) образуются трещиноватые пленки [13]. Трещиноватость осадков в нашем случае (при соотношении соли кобальта и цитрата, меньшем 1) может быть связана со вторым комплексобразователем в составе ванны (Na<sub>2</sub>EDTA), а также с достаточно большой толщиной покрытий.

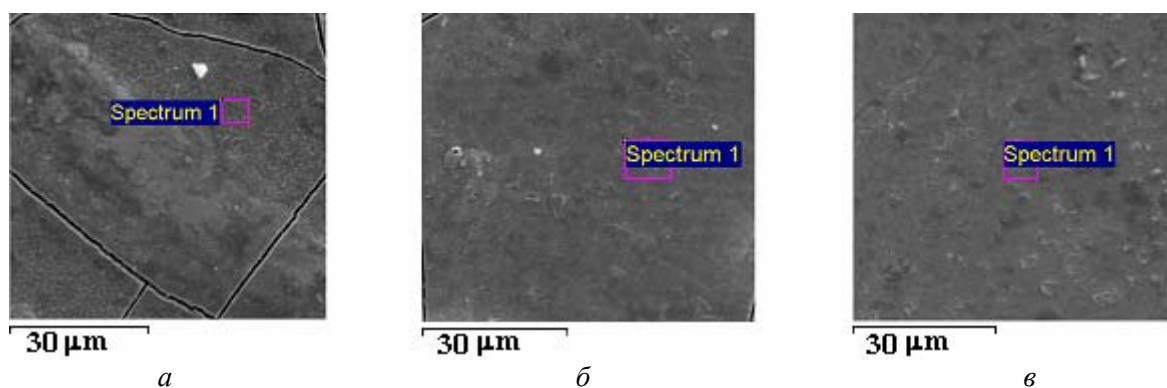


Рис. 2. Морфология поверхности кобальт-молибденовых покрытий, осажденных при плотностях тока,  $A/dm^2$ : а – 2; б – 5; в – 10

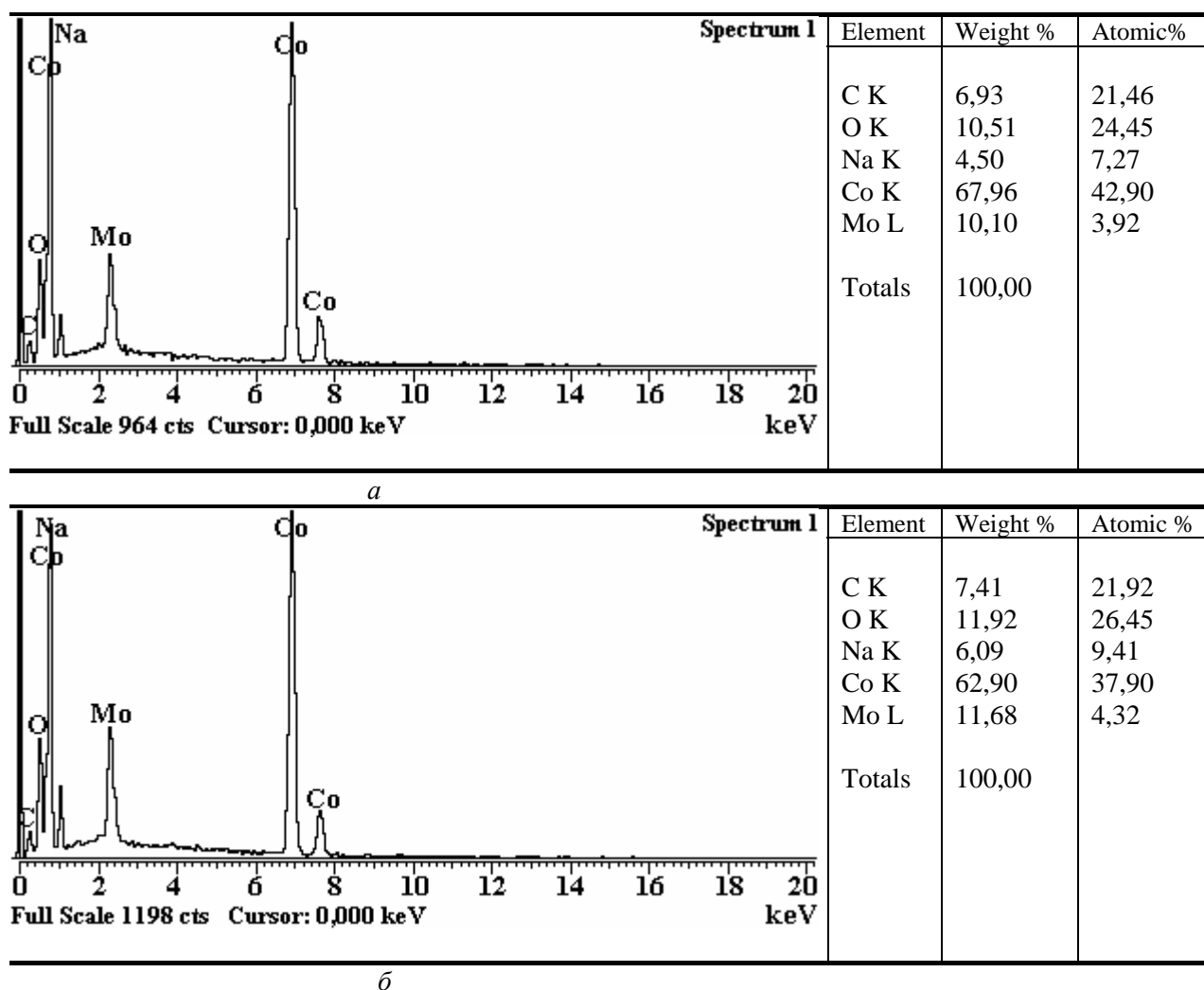


Рис. 3. EDX–спектры и химический состав покрытий, осажденных при плотностях тока,  $A/dm^2$ : а – 5; б – 10

Данные химического состава покрытий свидетельствуют о том, что в их состав входят не только кобальт и молибден, но и натрий, а также углерод и кислород, причем в достаточно значительных количествах (рис. 3). Причина же заключается в том, что составляющие органической фазы (цитрат, натриевая соль EDTA) могут “захватываться” осадком и, естественно, входить в его состав. Достаточно высокие измеряемые концентрации легких элементов могут быть вызваны особенностями EDX-анализа. В использованном варианте анализировался слой глубиной порядка 2 микрон, и, естественно, роль элементов, входящих в поверхностный (в том числе адсорбированный слой), была достаточно высокой, что отражалось на результатах анализа поверхности. Следует также отметить, что ошибка EDX-анализа составляет 3–5% [16].

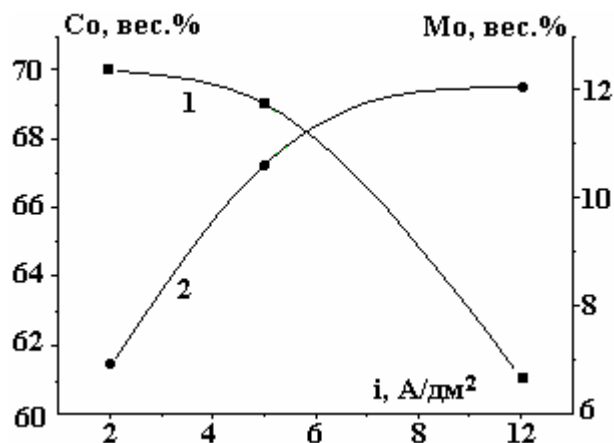


Рис. 4. Влияние плотности тока на содержание кобальта и молибдена в покрытиях. 1 - Co; 2 - Mo

Влияние плотности тока электроосаждения проявляется в том, что с ее увеличением падает концентрация кобальта в покрытии и растет концентрация молибдена (рис. 4). При этом концентрация молибдена относительно невелика (12 вес. %). При такой концентрации кобальт-молибденовые покрытия проявляют себя как хорошие магнитные материалы [6, 9, 11, 14], а скорость осаждения является методом управления концентрацией молибдена в покрытии.

Результаты рентгеновской дифрактометрии показаны на рис. 5. Дифрактограммы, кроме линий  $\alpha$ -Fe (подложки), содержат линии, соответствующие дифракционному спектру поликристаллического гексагонального  $\alpha$ -Co. Небольшой сдвиг линий в сторону меньших углов связан с вероятным внедрением атомов молибдена в структуру кобальта. В спектрах присутствует линия с  $d = 2,05 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 51,9^\circ$ ), которая может принадлежать структуре  $\text{Co}_3\text{Mo}$ . Для образца, полученного при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ , относительные интенсивности линий спектра практически соответствуют картотечным данным (рис. 5,а), то есть это поликристаллический осадок с произвольным расположением его кристаллитов. Резко возросшие интенсивности отражений 100, 110 и 002 на дифрактограммах образцов, полученных при плотностях тока 5 и 10  $\text{А/дм}^2$  (рис. 5,б,в), свидетельствуют об их текстурированности. Спектр образца, полученного при 5  $\text{А/дм}^2$  (рис. 5,б, усилены линии 100 и 110), свидетельствует о том, что кристаллиты осаждаются на поверхности подложки преимущественно гранями 1010 и 1120, а в спектре образца, полученного при плотности тока 10  $\text{А/дм}^2$  (рис. 5,в), усилены линии 110 и 002. Кристаллиты в этом случае осаждаются на поверхности подложки боковыми гранями гексагональной призмы 1120 и ее базисной плоскостью 0001.

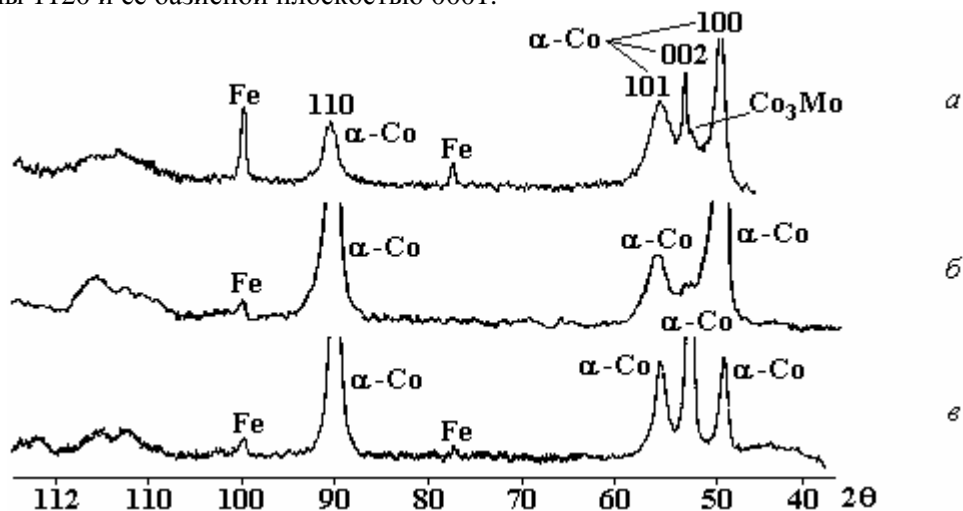


Рис. 5. Рентгеновские спектры покрытий, полученных при плотностях тока,  $\text{А/дм}^2$ : а – 2, б – 5, в – 10

Различный характер текстурирования исследуемых осадков, а также их различный химический состав должны сказываться на функциональных свойствах поверхности.

*Микротвердость осадков.* Данные, приведенные на рис. 6, показывают, что повышение плотности тока электроосаждения приводит к существенному росту микротвердости покрытий. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на относительно невысокую концентрацию молибдена в покрытии (несколько выше 4 ат.%), квазистатическая микротвердость достаточно высока (750 кг/мм<sup>2</sup>). Между статической и динамической микротвердостью наблюдается корреляция, а между обоими видами измеренной микротвердости и концентрацией молибдена в покрытии наблюдается ярко выраженная зависимость (рис. 7). Необходимо подчеркнуть, что, видимо, на высоких значениях микротвердости сказывается не только увеличение концентрации молибдена в покрытии, но и текстурированность осадка, что в комплексе и приводит к достижению высоких значений микротвердости.

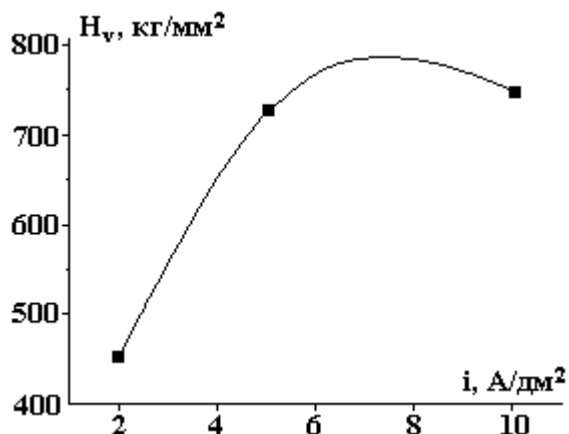


Рис.6. Зависимость статической микротвердости от плотности тока электроосаждения покрытий

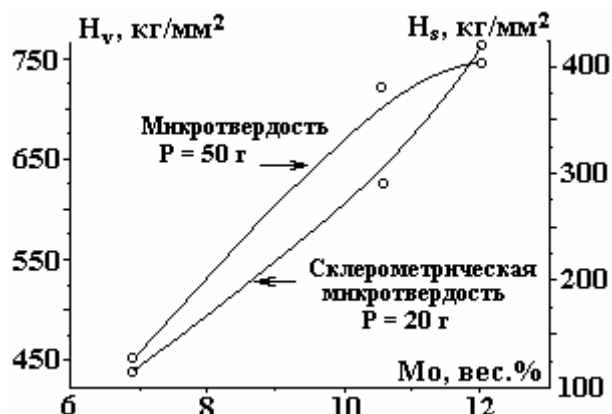


Рис. 7. Влияние содержания молибдена в покрытиях на их квазистатическую и склерометрическую микротвердость

В работах [13, 14] отмечалось, что индуцированное соосаждение молибдена с кобальтом при малых концентрациях первого в покрытиях позволяет сохранить хорошие магнитные свойства, унаследованные от кобальта (в частности, высокий уровень магнитного насыщения при низкой коэрцитивной силе, что позволяет рассматривать их как перспективные магнитомягкие материалы). Результаты работы демонстрируют, что у такого рода покрытий, полученных из цитратного электролита, содержащего ЭДТА, должны быть хорошие трибологические свойства, то есть высокая сопротивляемость износу при трении.

#### Заключение

Появилась возможность получения качественных кобальт-молибденовых покрытий при комнатной температуре из цитратного электролита, содержащего дополнительный комплексообразователь – натриевую соль ЭДТА. Определены скорость осаждения и зависимость выхода по току от его плотности, а также морфология, структура получаемых покрытий и их состав. Показано, что при повышении плотности тока (5–10 А/дм<sup>2</sup>) увеличиваются содержание молибдена в покрытиях, а также их текстурированность, следствием чего является улучшение микротвердости покрытий (750 кг/мм<sup>2</sup>). Показана перспективность использования таких покрытий в микроэлектронике, как магнитомягких материалов.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS Call Moldova 2005 Nr 15-104-7540.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. New York: Academic Press, 1963.V.1–2.
2. Krohn A., Brown T.M. Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloys // J.Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 1. P. 60–70.
3. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л., 1971.
4. Васьюк А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
5. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // J.Electrochem. Soc. 1997. V. 144. No.5. P. 1672–1680.
6. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposited Cobalt – Molybdenum Magnetic Materials // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 517. P. 109–116.

7. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Influence of the Bath Composition and the pH on the Induced Cobalt – Molybdenum Electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 556. P. 137–145.
8. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and Characterization of Molybdenum Oxides Formed During the Initial Stages of Cobalt – Molybdenum Electrodeposition // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 245–252.
9. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Microstructures of Soft - Magnetic Cobalt – Molybdenum Alloy Obtained by Electrodeposition Seed Layer/Silicon Substrates // Electrochem. Comm. 2004. V. 6. P. 853–859.
10. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Intermediate Molybdenum Oxides Involved in Binary and Ternary Induced Electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 580. P. 238–244.
11. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposition of Soft-Magnetic Cobalt – Molybdenum Coatings Containing Low Molybdenum Percentages // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 568. P. 29–36.
12. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X. Properties of Co – Mo Coatings Obtained by Electrodeposition at pH 6,6 // J. Solid State Electrochem. 2004. V.8. P. 497–504.
13. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Developing Plating Bath for the Production of Cobalt – Molybdenum Films // Surface Coatings Technology. 2005. V. 197. P. 238–246.
14. Gomez E., Pellicer E., Duch M., Esteve J., Valles E. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation // Electrochim. Acta. 2006. V.51. P. 3214–3222.
15. Socha J., Zak T. Пат. ПНР №70948. 1974.
16. Martin-Gonzales M., Prieto A.L., Gronsky R., Sands T., Stacy A. M. High Density 40 nm Diameter Sb – Rich  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  Nanowire Arrays // Adv. Mater. 2003. V. 15. №12. P. 1003–1006.
17. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986.
18. Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С., Дикусар А.И. Состав, структура и коррозионные свойства покрытий из сплавов Co-W, полученных электроосаждением при использовании постоянного тока // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 9–15.

Поступила 06.07.07

### Summary

The manufacturing conditions, the structure, the rate of deposition and the microhardness of electrochemical cobalt- molybdenum coatings from citric electrolyte that contain sodium salt of ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) at pH =4 in the range of current density 2 – 10 A/dm<sup>2</sup> at room temperature are studied. It is shown, that at the investigated conditions the falling dependence of current efficiency on current density and the increasing of Mo concentration in the coatings are observed with the increasing of current density. Texturized coatings and enhance of molybdenum concentration at a raised current density lead to an enhancement of microhardness of coatings. Correlation between the molybdenum concentration in coatings and its quasi-static and sclerometric microhardness is shown.

---

С. А. Баранов, Ю. Д. Гамбург\*, А. И. Дикусар

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*  
*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, г. Москва, 117071, Россия*

### Введение

Формирование нанокристаллических структур в первую очередь зависит от кинетики нуклеации, в которую термодинамика процесса нуклеации входит только как элементарный фрагмент или акт. Так наиболее вероятные размеры частиц и в различных физико-химических процессах определяются из простых термодинамических соотношений, куда входят термодинамические функции. Для определенной статистической модели нам удалось получить эти функции в предыдущих работах [1, 2]. Обычно нуклеация рассматривается как процесс цепочки последовательных процессов, то есть зародыш из  $N$  атомов получается присоединением к  $N-1$  атомному зародышу одного атома или аналогичного отсоединения атомов. Если построить цепочку марковских процессов, то можно получить уравнение Эйнштейна–Фоккера–Планка. Далее важно заметить, что кинетика явления нуклеации упрощается, если рассматривать процесс стационарной нуклеации [3]. Поэтому оценку возможных размеров частиц и их связь с энергетическими параметрами в дальнейшем получим, используя простые идеи и термодинамические функции, полученные в предыдущих работах.

Дальнейшее рассмотрение кинетических явлений сводится к полукачественным рассуждениям Френкеля, согласно которым скорость стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей определится как [3]:

$$J \sim \exp \{- \Delta E_{\text{кр}} / k T\}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_{\text{кр}}$  – энергия активации образования зародыша. В формуле (1) опущен предэкспоненциальный множитель (см. подробнее в [3, с. 135]).

Дальнейшее решение задачи сводится к вычислению величины свободной энергии.

Так как может создаться впечатление, что нами не проанализированы другие возможности решения поставленной задачи, обсудим подробнее выбор предлагаемой теоретической модели.

### Расчет термодинамических функций

Для решения поставленной задачи ранее нами использовалось нелинейное уравнение [1, 2]:

$$\theta'' + \theta' / \rho - a^2 \sin(\theta) \cos(\theta) / \rho^2 = 0, \quad (2)$$

где  $\theta$  и  $\rho$  – полярные координаты (причем  $\rho$  – приведенная величина, изменяющаяся от 0 до 1); величина  $a^2$  представляет отношение  $(B+1)/A$ , где  $B$  – энергия анизотропии, а  $A$  – константа обменного взаимодействия.

Решение уравнения (2) с граничными условиями, которые мы уже обсуждали в предыдущем исследовании [1, 2], имеет вид [1, 2, 4–7]:

$$\text{tg} \{ \theta / 2 \} = 1 / \rho^a. \quad (3)$$

Если

$$a = 1,$$

то в системе отсутствует анизотропия, а если

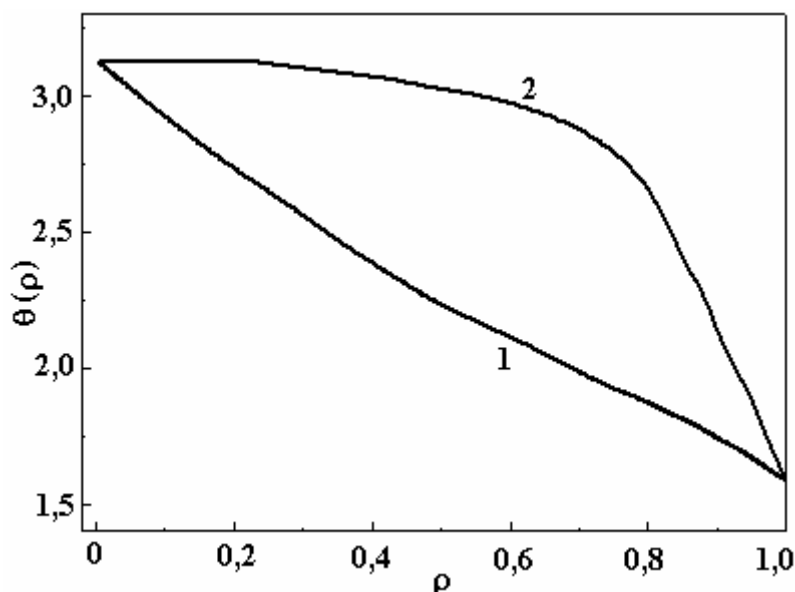
$$a \gg 1,$$

то в системе внешняя анизотропия превышает обменное взаимодействие.

Для сравнения результатов двух случаев представим расчет изменения угла  $\theta$  от начала координат (когда  $\rho = 0$ ) цилиндрической частицы до ее поверхности (когда  $\rho = 1$ ). При этом ограничимся двумя предельными случаями значений параметра  $a$ :

1) кривая 1 соответствует случаю  $a = 1$ , что относится к условию отсутствия макроскопической анизотропии;

2) кривая 2 соответствует случаю  $a = 10$ , что соответствует присутствию макроскопической анизотропии.



*Изменение угла наклона к оси цилиндра  $\theta(\rho)$ , характеризующего энергию частицы, от приведенного радиуса  $\rho$  ее координаты*

Как видно, в первом случае трудно выделить объем цилиндра, который можно было бы отнести к поверхностной энергии, так как угол  $\theta$  плавно изменяется как функция от  $\rho$ . Во втором случае, когда  $a = 10$ , можно выбрать область, объем которой составляет поверхностную энергию цилиндрической частицы. Не выходя за пределы нашего качественного рассмотрения, условно можно считать, например, что поверхностный слой начинается со значений  $\rho = 0,8$ . В этом выборе мы опираемся только на графический вид кривой 2, которая резко убывает при  $\rho > 0,8$ . Объем, который определяет поверхностную энергию цилиндра, составляет в этом случае 36% объема цилиндра. При дальнейшем возрастании  $a$  (например, в два раза) этот объем составит уже менее 10% объема цилиндра.

Далее исследуем физическую природу рассмотренной анизотропии в случае электрохимической нуклеации. Эту анизотропию можно вызвать распределением электрического поля в приэлектродном слое, так как размеры частиц становятся сравнимыми с размерами этого слоя.

Пусть в процессе электронуклеации происходит изменение поверхностной энергии согласно уравнению Липпмана [8, 9]:

$$-d\sigma = qd\phi, \quad (4)$$

где  $q$  и  $\phi$  – заряд и потенциал на поверхности. В приближении постоянной емкости двойного слоя  $C$

$$q = C \phi, \quad (5)$$

для изменения поверхностной энергии  $\Delta\sigma$  можно получить:

$$\Delta\sigma = C \Delta(\phi^2)/2. \quad (6)$$



Изменение поверхностной энергии может быть следствием анизотропии, введенной выше. Действительно, если считать, что асимптотически имеет место функциональная зависимость:

$$\Delta(\varphi^2) \sim 1/\rho^2, \quad (7)$$

тогда окончательно получаем для параметра  $a^2$

$$a^2/r_c = C/2, \quad (8)$$

где  $r_c$  – равновесное значение размера наночастицы (оценим величину  $r_c$  как  $10^{-5} \text{ см} > r_c > 10^{-7} \text{ см}$ ).

Для оценок возьмем емкость ртутного электрода, которая, как известно, имеет порядок [9]  
 $C_{\text{Hg}}/2 \sim 10^7 \text{ пФ/см}^2 \sim 10^7 \text{ 1/см}$  (в системе СГС). (9)

Если ограничиться верхней границей величины  $r_c$ , то для оценки безразмерной величины  $a$  получим

$$a \sim 10.$$

Отсюда следует вывод, что для создания равновесных частиц наноразмеров необходимо увеличивать емкость системы, где образуется данная частица.

Далее оценим изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности. Рассмотрим послойное изменение свободной энергии цилиндрической частицы. Формула для энергии, которую мы использовали для получения уравнения движения, имеет вид

$$E(\rho) = T + W, \quad (10)$$

где  $T = A(\theta')^2/2$  – обменная энергия взаимодействия (определяется в [1, 2]), которая представляет собой аналог кинетической энергии некоторой квазичастицы; и  $W = B(\sin \theta)^2/2 \rho^2$  – анизотропия, которая в данном случае представляет потенциальную энергию (см. подробнее [1, 2]).

Подставим в выражение для  $T$  и  $W$  решение уравнения (6) в виде (7) и получим

$$T = W \quad (11)$$

(следствие теоремы вириала) и

$$T + W = 2A(a^2/\rho^2) [( \rho )^{2a}/(1 + \rho^{2a})^2]. \quad (12)$$

Проанализируем выражение (12). В частном случае отсутствия анизотропии, когда  $a^2 = 1$ , получим

$$T_1 + W_1 = 2A/(1 + \rho^2)^2, \quad (13)$$

и энергия на поверхности цилиндра стремится к  $A$  (при  $\rho^2 = 1$ ). В случае, когда  $B > 0$ , энергия на поверхности цилиндра стремится к  $Aa^2$ , и это стремление тем резче, чем больше величина  $B$ . Следовательно, именно данный параметр можно считать соответствующим параметром термодинамической поверхностной энергии, являющейся в данном случае своеобразным активационным барьером, который феноменологически фигурирует в формуле (1). Отметим, что в нашей модели актуален случай, когда трудно разделить энергию на поверхностную и объемную, и она определится ниже как эффективная поверхностная энергия.

Энергия внутри частицы стремится к  $2A$  в случае (13), но в том же предельном переходе стремится к нулю в случае (12). Этот характерный скачок свободной энергии характеризует фазовый переход, который происходит в системе при возникновении бесконечно малой анизотропии. Подобные фазовые переходы известны (см., например, [7]), и здесь они получены в результате анализа достаточно простых выражений.

Для нахождения полной энергии частицы (отнесенной к единице длины цилиндра) необходимо взять интеграл от  $E(\rho)$  по объему. Для частного случая  $a^2=1$  этот интеграл равен  $A$ , так как других энергий в системе нет. В общем случае достаточно больших  $a^2$  полная энергия стремится к энергии анизотропии  $B$ . Более точное выражение для энергии имеет вид

$$E = \int_0^1 E(\rho) \rho d\rho = 2A a^2 D(a), \quad (14)$$

(далее мы опускаем множитель  $2\pi$ )

где

$$D(a) = \int_0^1 \rho d\rho (\rho)^{2a} / [\rho^2 (1 + \rho^{2a})^2]. \quad (15)$$

Несложно показать, что  $D(a)$  для  $a = 1$  и  $D(1) = 0,5$ . В общем случае можно считать, что эта формула будет качественно описывать и более сложные модели, в которых интеграл  $D$  представляет по смыслу линейное (радиальное) отношение доли поверхности к объему, соответствующее приведенному выше рисунку. В дальнейшем мы представим обобщение этой формулы на анизотропные модели.

Можно показать также, что для нашей модели

$$E = (A B)^{1/2}. \quad (15a)$$

Данную величину будем считать величиной энергии активации инстантона  $E$ , и она существенно меньше величины поверхностной энергии.

#### Расчет кинетики процесса нуклеации

Если не выходить за пределы случая применимости формулы (1), то формула для скорости стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей получается в виде

$$J \sim \exp \{ - (2 A a^2 D(a) V) / k T \}, \quad (16)$$

где  $V$  – объем частицы.

Вопрос о преэкспоненциальном множителе обсуждать не будем (он подробно описан в [3, с. 135]). Рассмотрим физический смысл формулы (16). Множитель

$$A a^2 \sim B \quad (17)$$

представляет собой удельную поверхностную анизотропию, имеющую электрохимическую природу, а  $D(a)$  есть доля поверхности с данной энергией. Таким образом, мы приходим к формуле (1), где  $\Delta E_{кр}$  по смыслу имеет значение поверхностной энергии наночастицы (которая в данном случае является преобладающей).

Обсудим возможный вариант высокотемпературного предела кинетической теории. При росте температуры возможны процессы возрастания стационарного потока за счет температурных переходов через энергетический барьер инстантона. Энергетическая высота данного барьера (из аналогии с микромагнитными задачами) определяется в данном случае величиной из (15a) (с точностью до  $2\pi$ ):

$$E = (B A)^{1/2} / r_c. \quad (18)$$

Для потенциальной энергии нашей топологической модели введем вместо времени комплексное время, обратно пропорциональное температуре [10]. Тогда для оценки потенциального барьера получим:

$$W \sim B (1 - \exp \{ - EV / k T \}). \quad (19)$$

Отсюда видно, что указанные эффекты будут существенны только для температур

$$k T_c \sim EV. \quad (20)$$

Отметим, что именно для таких температур нарушаются условия стационарности кинетики. В этом случае кинетику процесса будут определять безактивационные процессы, которые здесь не рассматриваются. Поэтому критерием применимости (16) будем считать выражение

$$T < T_c. \quad (21)$$

Из простых физических соображений ясно, что при приближении температуры к критической  $T_c$  полученные частицы начнут разрушаться под действием температуры. Для получения оценки  $T_c$  примем объем частицы порядка  $10^{-24} \text{ м}^3$ , а для  $E$  возьмем интервал от  $10^{-2}$  до  $10^{-1} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ . Тогда для  $T_c$  получим вилку от 100 до 1000 К. Отметим, что увеличение энергии анизотропии приводит к уве-

личению предела температур, при которых еще не нарушаются условия стационарности кинетики процесса.

#### **Выводы**

В исследовании получены следующие новые качественные результаты:

- введенное в теорию понятие энергии анизотропии приобрело смысл электростатической энергии двойного электрического слоя, причем для создания наноразмеров равновесных частиц необходимо увеличивать емкость системы, где образуется данная частица;
- для скорости стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей получается результат, который позволяет предположить возможность эффективного управления процессом нуклеации электрохимическими методами.

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

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Баранов С.А.* Статистическая модель анализа нуклеации в электрохимических процессах // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 4. С. 4–6.
2. *Баранов С.А., Дикусар А.И., Гамбург Ю.Д.* Статистическая модель зародышеобразования при электроосаждении // *Тезисы докладов: IV международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация»*. Иваново. Россия. 19–22 сентября. 2006. С. 142.
3. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус, К.1997. С. 112–130.
4. *Baranov S.A.* The theory of nucleation // *Moldavian. Journal of the Physical Sciences*. 2006. V. 5. No 2. P. 209–210.
5. *Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M.* On micromagnetic theory of thin cast amorphous microvires // *Physica B*. 2006. V. 372. P. 320–323.
6. *Баранов С.А., Баскес М., Усенко В.П.* Намагниченность тонкого литого аморфного микропровода в нулевом магнитном поле // *Электронная обработка материалов* 2005. № 2. С. 89–91.
7. *Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н.* Статистическая механика магнитоупорядоченных систем М.: Наука, 1987. С. 137–184.
8. *Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Дамаскин Б.Б.* Понятие о заряде электрона и уравнение Липпмана // *Электрохимия*. 1970. Т.6. В. 4. С. 614–630.
9. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия М.: Высшая школа, 1975. С 286.
10. *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. С. 289.

*Поступила 26.10.06*

#### **Summary**

The kinetic model electrochemical nucleation micro- and nanoparticulates is studied. Earlier found functional dependence of probability of energy of a particle on relative radius is used at nucleation in statistical model Heisenberg. On the basis of the offered theory simple ratio for calculation of probabilities of kinetic processes are received in case of electrochemical nucleation.

---

## О МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ВЛАГООБОРОТА И РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ В АТМОСФЕРЕ

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

**1. Вводные замечания.** Одним из самых распространенных природных атмосферных циклов является влагооборот, представляющий собой следующую последовательность термодинамических процессов: испарение воды с земной поверхности, ее подъем в виде пара в верхние, более холодные слои атмосферы, конденсация пара в этих слоях и образование облаков, выпадение воды на землю в виде осадков [1]. Весь этот цикл более или менее отчетливо сопровождается электрическими явлениями, обусловленными разделением электрических зарядов и завершающимися разрядами в виде разнообразных молний и свечений.

Изучение этих процессов и явлений в совокупности актуально, по крайней мере, в следующих целях: прогноз и управление погодой, получение воды и электрической энергии из атмосферы, причем это возможно как непосредственно на самих природных явлениях, так и на физико-математических (теоретических) или/и экспериментальных в естественных или лабораторных условиях.

В настоящее время атмосферные процессы изучаются в глобальных масштабах с помощью искусственных спутников Земли с использованием компьютерного моделирования соответствующих математических уравнений и их решений. Результаты этих исследований находят огромное количество приложений, в частности для достижения указанных выше целей, а также в авиации, мореплавании, сельском хозяйстве и т.д.

Что касается процессов получения воды и электроэнергии, то здесь необходимо локальное моделирование атмосферного влагооборота и сопутствующего ему атмосферного электричества. Именно о таком моделировании и идет речь в настоящей работе, при этом для получения воды из атмосферы и почвы достаточно моделирования лишь водного цикла.

**2. Моделирование влагооборота в естественных условиях.** Получение воды непосредственно для практических нужд (питья, орошения и т.д.) предполагает проведение не лабораторного, а природного моделирования. Решение этой задачи заявлено в АС [2, 3] (первые части).

Суть решения состоит в следующем. На склоне некоторого холма строится так называемый солнечный коллектор пара (СКП), представляющий собой по существу теплицу, расположенную вдоль склона (см. схему рис.1) таким образом, чтобы один ее конец оказался внизу склона, в более теплых слоях атмосферы, а другой - вверху, в более холодных. Для этого теплица (СКП) должна быть достаточно длинной, порядка десятков, а возможно, и сотен метров. Тогда может быть ощутима разность давлений за счет соответствующих разностей высот и температур, которые привели бы к движению влажного воздуха вверх внутри СКП.

К склону предъявляются два основных требования: он должен быть на солнечной стороне и достаточно влажным, то есть местность следует выбирать вблизи водоемов, источников воды, болота и т.д. Оба эти требования отвечают условию получения в теплице влажного воздуха в достаточно большом количестве. Сама влага образуется в результате ее испарения из почвы в основании СКП (рис.1). Как уже упоминалось, на торцах возникает разность давлений, поэтому в нижней и верхней частях СКП предусмотрены регулируемые окошки для входа (внизу) и выхода воздуха. Таким образом, влага в коллектор сможет поступать не только из почвы, но и из окружающей атмосферы.

В СКП моделируются испарение влаги и ее подъем в виде пара. Процесс конденсации осуществляется в специально построенном для этих целей наверху СКП конденсатора пара (КП), где моде-

лируется его конденсация в облаках. Конденсатор охлаждается извне за счет ветра, поэтому солнечный коллектор вместе с конденсатором названы солнечно-ветровой установкой (СВУ). Обратное поступление конденсата из КП в коллектор через кран *K* искусственно имитировал бы природный цикл, однако в практических целях конденсат поступает в специальный резервуар для воды (РВ). Этим и завершается процесс влагооборота и его использования в солнечно-ветровой установке (рис.1).

**3. Получение электрической энергии.** Для решения второй задачи предусмотрен электрогазодинамический генератор (ЭГДГ) [2–4], упрощенный расчет которого приведен в работе [5].

Принцип действия ЭГДГ следующий. Имеется система электродов типа “игла-кольцо”, на которую подается высокое постоянное напряжение ( $U \geq 2-3$  кВ). В такой системе, как известно, возникает коронный разряд [6], а в свою очередь и униполярный объемный заряд знака коронирующего электрода, в нашем случае – иглы. Если коронирующая система обдувается ветром, то объемный заряд сдувается в сторону третьего - противоэлектрода-коллектора обычно в виде металлической сетки. Таким образом, заряд от коронирующего электрода “накачивается” к противоэлектроду, создавая разность потенциалов, препятствующую “накачиванию” ветром зарядов. Эта разность и будет э.д.с. ЭГДГ.

Однако на чистом воздухе эффект генерирования э.д.с. слаб из-за малой парусности ионов воздуха [7] (высокая подвижность), поэтому в качестве рабочей среды в ЭГДГ предложено использовать аэрозоль воды [2,3,4,7], получаемый при смешении теплого влажного воздуха из СКП и холодного окружающего ветра (рис.1), поданного через специальный патрубок в ЭГДГ [2,3]. При этом ЭГД-эффект значительно возрастает.

Представляется, что нечто подобное имеет место и в атмосферных условиях, поэтому предположительно в ЭГДГ моделируются отдельные аспекты процесса разделения зарядов в облаках.

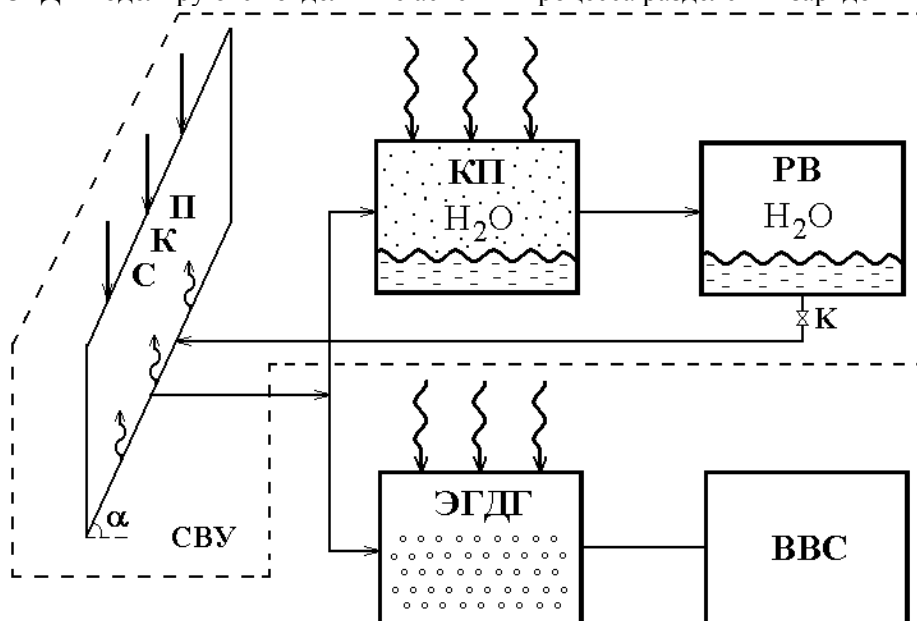


Рис.1. Солнечно-ветровой энергетический комплекс. СКП - солнечный коллектор; КП - конденсатор пара; РВ - резервуар для воды; ЭГДГ - электрогазодинамический генератор; ВВС – высоковольтная сеть; К – кран; ↓ - солнечные лучи; ↕ – ветер; ⤴ - пар

Солнечно-ветровая установка (обведена штрихом) вместе с ЭГДГ образуют солнечно-ветровой энергетический комплекс (СВЭК). Для практической реализации данного комплекса, очевидно, требуются дополнительные экспериментальные исследования в лабораторных условиях.

**4. Лабораторное моделирование атмосферных процессов влагооборота и разделения зарядов.** Ниже описаны конструктивные особенности экспериментального комплекса и происходящие в нем физические процессы, а также обсуждаются основные полученные результаты.

**4.1. Солнечный коллектор пара.** Экспериментальная модель СВУ представлена на рис. 2, на котором изображен коллектор в виде желоба длиной  $l = 1,40$  м, шириной  $b = 0,25$  м и регулируемой высотой слоя влажного воздуха ( $0,02 \leq h \leq 0,15$  м). Желоб более чем наполовину заполнен почвой (в основном смесью песка и керамзита) толщиной  $H = 0,20$  м. Посредине почвенного слоя  $l$  в продоль-

ном направлении проложены дренажные трубки 3 для подачи получаемого конденсата обратно в почву и имитации цикла влагооборота. Желоб сверху накрыт полиэтиленовой пленкой 2.

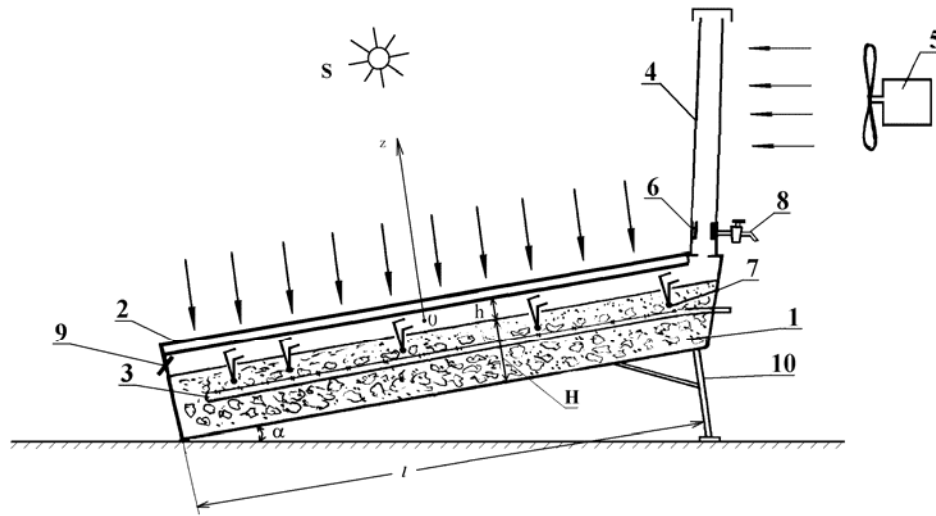


Рис. 2. Солнечный коллектор пара. 1 – почва, 2 – пленка, 3 – дренажная трубка, 4 – конденсатор, 5 – вентилятор, 6 – конденсат, 7 – термопара, 8 – кран, 9 – окошко, 10 – опора

Электрическая фотолампа  $S$  имитировала Солнце. С помощью термопар 7 измерялась температура поверхности почвы и внутри нее. Окошко 9 служит для регулирования подачи наружного воздуха в СКП. Регулируемым параметром, помимо высоты  $h$ , является еще и угол наклона к горизонту  $\alpha$ , который мог меняться в пределах  $0 \leq \alpha \leq 45^\circ$ . Почва увлажнялась водой. Нагрев почвы осуществлялся с помощью фотолампы, однако выяснилось, что такой нагрев быстро (примерно через 30 мин) приводит к высыханию поверхности почвы и резкому уменьшению интенсивности парообразования в коллекторе. Теоретические оценки показали, что в природных условиях время высыхания гораздо больше ( $\tau \sim 10$  час), поэтому нагрев лампой не моделирует природный процесс, и пришлось в глубь почвы на расстоянии  $\sim 2-3$  см вмонтировать проволочный нагреватель в керамической электроизоляции.

Задача о транспорте (движении) влажного воздуха в СКП в ламинарном режиме решена в работе [8], в которой расход воды в виде пара через поперечное сечение канала СКП выражается формулой

$$G_v = \gamma b \left( \frac{s_0}{b} G + \frac{Ah^3 r_s}{120} \right), \quad (1)$$

где  $\gamma$  – плотность влажного воздуха,  $s_0$  – средняя на уровне  $z = 0$  (рис. 2) относительная влажность воздуха,  $G$  – его объемный расход,  $\text{м}^3/\text{с}$ , определяемый по формуле

$$G = b \int_{-h/2}^{h/2} v(z) dz = -\frac{\Delta P}{l} \cdot \frac{bh^3}{12\eta}, \quad (2)$$

где  $\Delta P/l$  – падение давления вдоль канала длиной  $l$ ,  $\eta$  – динамический коэффициент вязкости воздуха. Параметр  $A$  характеризует естественную конвекцию (ЕК) смешанной природы (термической –  $\beta\theta_s$  и влажностной –  $\beta_s r_s$ ) и равен:

$$A \equiv \frac{g(\beta\theta_s + \beta_s r_s) \sin \alpha}{6\nu}, \quad (3)$$

где  $\beta = -\frac{1}{\gamma_0} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_0$ ;  $\beta_s = -\frac{1}{\gamma_0} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial s} \right)_0$ ;  $\nu \equiv \eta/\gamma$ ,

а разности температур  $\theta_s$  и влажностей  $r_s$  на нижнем и верхнем основаниях слоя представлены выражениями:

$$\theta_s \equiv T_2 - T_1 = T\left(-\frac{h}{2}\right) - T\left(\frac{h}{2}\right); \quad r_s \equiv S_2 - S_1 = S\left(-\frac{h}{2}\right) - S\left(\frac{h}{2}\right). \quad (4)$$

Формулы (1) и (2)–(4) дают полную физическую картину того, что следует предпринимать в целях увеличения производительности (пара) СКП.

Остановившись вкратце на физических аспектах формулы (1), отметим, что первое слагаемое описывает поток пара, обусловленный неуравновешенным градиентом давления  $\Delta P/l$ , например ветровым напором, и если канал на торцах закрыт, то  $G = 0$ , и согласно формуле (1) массоперенос пара осуществляется исключительно за счет *ЕК*:

$$G_v = \frac{\gamma g (\beta\theta_s + \beta_s r_s) b h^3 r_s \cdot \sin \alpha}{720\nu}, \quad (5)$$

причем именно влажностный фактор ( $r_s \neq 0$ ) приводит к влагопереносу ( $G_v \neq 0$ ). При этом профиль скоростей – кубический ( $v \sim z^3$ ). В случае открытого канала на кубический профиль накладывается и параболический квадратичный, обусловленный именно перепадом давления, однако в лабораторных условиях (малые  $l$ ) перепад мал, и на первых порах им будем пренебрегать, ограничиваясь в расчетных целях формулой (5). Конвективный перенос влаги, в отличие от гидродинамического ( $\Delta P \neq 0$ ), представляет одну из особенностей функционирования солнечного коллектора в лабораторных условиях.

Отметим, что одномерное конвективное течение является неустойчивым при числах Грассгоффа:

$$Gr \equiv \frac{g (\beta\theta_s + \beta_s r_s) h^3}{\nu^2}, \quad (6)$$

близких к критическим  $Gr^* \leq 10^4$  и при  $\alpha \sim 30^\circ$  [9]. Полагая в (6)  $\beta\theta_s + \beta_s r_s \sim 10^{-3}$  и  $\nu \sim 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с [10], находим критическую высоту  $h_* \sim 20$  см, выше которой поток перестраивается в ячеистый - ячейки типа Бенара [10], катящиеся вниз-вверх в продольном направлении; при дальнейшем увеличении числа  $Gr$  поток становится турбулентным [9]. Критические значения  $h$  по более точным оценкам не превышают десятка сантиметров. Однако на первых порах, как уже отмечалось, ограничимся формулой (5), которая справедлива при двух условиях:

$$h < h_* \equiv \left( \frac{\nu^2 Gr^*}{g (\beta\theta_s + \beta_s r_s)} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

$$h \ll b. \quad (8)$$

Второе из них не связано с устойчивостью движения, а является условием плоско-параллельности потока. Разумеется, из двух значений  $h$ , удовлетворяющих совместно условиям (7), (8), следует выбрать меньшее.

**4.2. Конденсатор пара.** Поток влажного воздуха из коллектора поступает в конденсатор пара 4 (рис. 2), который представляет собой тонкостенный металлический цилиндр высотой  $h_c = 880$  мм и диаметром  $d_c = 70$  мм. Снаружи конденсатор обдувался обычным комнатным вентилятором, который не только имитировал ветер, но и фактически охлаждал конденсатор. Следует заметить, что охлаждение происходило и за счет естественной конвекции.

Расход конденсата на основе [11] определялся обобщенной формулой:

$$\frac{G_c}{G_{co}} = 5,88 \cdot 10^{-3} \cdot \Pi \cdot (Gr Pr)^{0,25} \cdot Re^{0,6}, \quad (9)$$

где  $G_{co}$  – расход массы пара на входе в конденсатор,  $\Pi \equiv \frac{\lambda\theta_0 S}{r \cdot d \cdot G_{co}}$ ;  $Re \equiv \frac{v \cdot d}{\nu}$ ;  $Pr \equiv \nu/a$ ;

$Pr \equiv \nu/a$ ;  $S$  – боковая площадь конденсатора;  $d$  – диаметр;  $v$  – скорость обдува вентилятором;  $\theta_0$  – разность температур поверхности конденсатора и окружающего воздуха.

**4.3. Электродинамический генератор.** Выше в общих чертах был описан ЭГД-генератор, предусмотренный для природного энергетического комплекса, в котором аэрозоль образовывался в результате смешения пара с холодным воздухом на входе в ЭГДГ. Первые опыты с таким способом получения аэрозоля показали недостаточную эффективность работы ЭГДГ, поэтому был использован другой вариант, когда коронирующий электрод (в виде ошипованной сферической поверхности) орошался водой и одновременно обдувался воздушным потоком. В результате возникало диспергирование воды вследствие как электростатических сил отталкивания, так и гидродинамических факторов. В этом состоит и другая особенность лабораторной модели ЭГДГ.

Этот способ получения грубодисперсной рабочей среды для ЭГДГ оказался более эффективным, но предусматривающим автономный источник высокого напряжения для поддержания коронного разряда, который отсутствует в природных условиях или завуалирован. Потребовалось такое решение задачи, когда электричество “просто” возникает, и в лабораторных условиях ее решает очень остроумно генератор Кельвина (ГК), схема которого приведена на рис. 3.

Принцип его работы следующий. Пусть первая, например упавшая из капилляра  $a'$  капля, имеет случайный положительный заряд. Этот заряд, падая в изолированный от земли металлический сосуд  $a$ , зарядит его и электрически связанный с ним цилиндрический электрод  $B$  (рис. 3). Тогда очередная капля, падающая из капилляра  $b'$ , зарядится наведенным от электрода  $B$  отрицательным зарядом, и этот заряд будет передан сосуду  $b$  и электроду  $A$ . При этом последующие капли из капилляра  $a'$  будут усиливать свой положительный заряд, а из  $b'$  - отрицательный.

Таким образом, между сосудами ( $a, b$ ) или электродами ( $A, B$ ) возникает разность потенциалов, которую можно непосредственно измерить с помощью электростатического киловольтметра, и в данном случае фактически это будет э.д.с. ГК. Если замкнуть цилиндры  $A, B$  высокоомным резистором, то по нему потечет ток, а резистор является сопротивлением нагрузки.

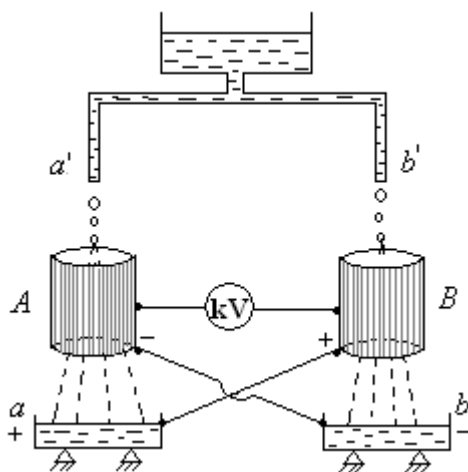


Рис. 3. Генератор Кельвина

$a', b'$  – капилляры;  $A, B$  – цилиндры-электроды;  $a, b$  – сосуды для сбора заряженной воды

Система сосудов и электродов ( $a, B$ ) и ( $b, A$ ) представляет конденсатор, и заряд, накопленный им, определится по формуле

$$Q = C \cdot \varepsilon, \quad (10)$$

где  $C$  – электрическая емкость,  $\varepsilon$  = э.д.с. ГК.

Отсюда сила тока зарядки конденсатора равна:

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (11)$$

Отметим, что по мере увеличения размеров капель происходит их слияние и возникает струйный режим работы ГК, когда генерируемая разность потенциалов значительно увеличивается. Простейший ГК размерами сосудов ( $a, b$ ) и цилиндров ( $A, B$ )  $\sim (10 \times 10)$  см могут обеспечить э.д.с.  $\varepsilon$  до 10–15 кВ за время в несколько минут. В струйном режиме зарядка происходит за считанные секунды.



Более эффективным оказывается комбинированный ЭГД-генератор, когда капли из капилляров  $a, b$  дополнительно сдуваются потоком воздуха (ветром) с помощью специальной конструкции в виде трубки  $C$ , надетой на капельницах  $a, b$  согласно рис. 4.

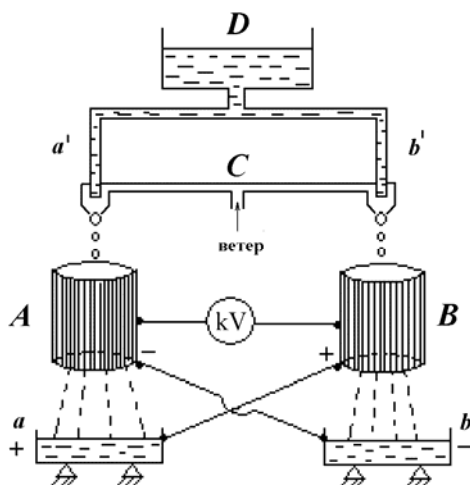


Рис. 4 Комбинированный ЭГД-генератор

Детали работы “генератора Кельвина” в грозовых облаках не затрагиваем. Возможно, влаговоздушные струи в комбинированном варианте рис.4 дадут определенные пояснения.

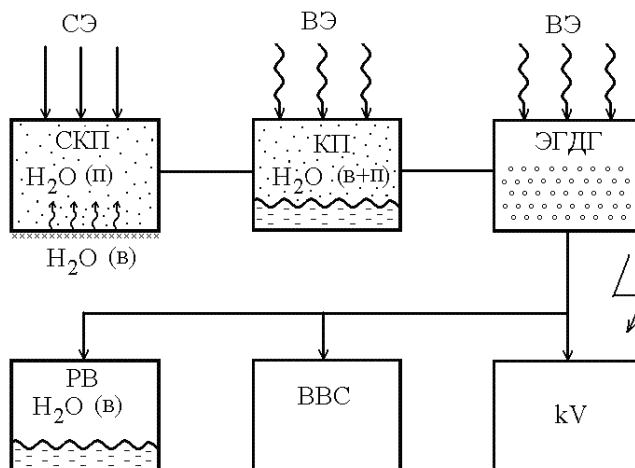


Рис. 5. Блок-схема ветроэнергетического комплекса с электрогидродинамическим генератором. СКП – солнечный коллектор пара; КП – конденсатор пара; ЭГДГ – электрогидродинамический генератор; РВ – резервуар воды; ВВС – высоковольтная сеть; СЭ – солнечная энергия; ВЭ – ветровая энергия;  $\downarrow\downarrow$  – солнечная радиация;  $\uparrow\uparrow$  – ветер;  $\uparrow\uparrow$  – пар

Связь предыдущих компонент комплекса с ЭГД-генератором осуществляется непосредственно путем стока конденсата в сосуд  $D$ , питающий ЭГД-генератор; схема всего энергетического комплекса представлена на рис.5. Наличие генератора Кельвина вместо электрогазодинамического представляет собой еще одно отличие первоначального варианта комплекса от рассматриваемого лабораторного.

Комплекс работает согласно следующей схеме. Благодаря солнечному нагреву вода испаряется из почвы, образуя в коллекторе влажный воздух. При благоприятных условиях допустимо попадание влажного воздуха и снаружи СКП. Влажный воздух за счет естественной конвекции попадает в конденсатор пара (КП), откуда в виде конденсата попадает в ЭГД-генератор или типа Кельвина, или же комбинированного типа. В случае необходимости через кран  $K$  конденсат может попадать в резервуар непосредственно для воды (РВ). Из ЭГДГ отработанная вода попадает в РВ, откуда при орга-

низации цикла может снова попасть в коллектор по дренажным трубкам. Генерируемая ЭДС после соответствующих преобразований подается в высоковольтную сеть к потребителю электроэнергии.

В ламинарном режиме при  $h = 0,07$  м,  $\alpha = 27^\circ$  в среднем было получено  $G_c \approx 10^{-4}$  кг/с и э.д.с.  $\sim 15$  кВ при  $I \sim 1$  мкА. В природных условиях эти эффекты проявляются в десятки раз сильнее.

**Выводы.** Рассмотрены возможности получения воды и электроэнергии из атмосферы и почвы; обсуждены пути их осуществления.

Приводятся физические соображения и формулы, согласно которым создана экспериментальная установка, имитирующая природные атмосферные процессы влагооборота и разделения электрических зарядов.

Показана принципиальная возможность физического моделирования указанных процессов в лабораторных условиях и их практического использования.

На сложном пути изучения атмосферных явлений, включая электрические, не только в научных, но и прикладных целях сделаны лишь первые шаги, свидетельствующие о том, что имеются резервы для усовершенствования солнечно-энергетического электрогидродинамического комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хргиан А.Х. Физика атмосферы. Т.2. Л.: Гидрометеоздат, 1978.
2. Cojuhari I., Bologa M. Instalație eoliană electrohidrodinamică. Brevet de invenție. MD-2199, (13) B1, 2003.
3. Bologa M., Cojuhari I., Leu V. Instalație eoliană electrohidrodinamică. Brevet de invenție. MD-2028, BOP1, 2005.
4. Рубашов И.Б., Бортников Ю.С. Электрогазодинамика. М.: Атомиздат, 1971.
5. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. К расчету ветрового электрогазодинамического генератора // Электронная обработка материалов. 2003. № 4. С. 37.
6. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М.: Гостехиздат, 1950.
7. Ветро-энергетика / Под ред. Д. де Рензо. М.: Энергоатомиздат, 1982.
8. Гросу Ф.П. Естественная конвекция заряженного влажного воздуха в наклонном плоском конденсаторе // Электронная обработка материалов. 2005. № 3. С. 50.
9. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Т. VI. М.: Наука, 1986.
11. Исаченко В.П., Осипов В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975.

Поступила 06.03.07

## Summary

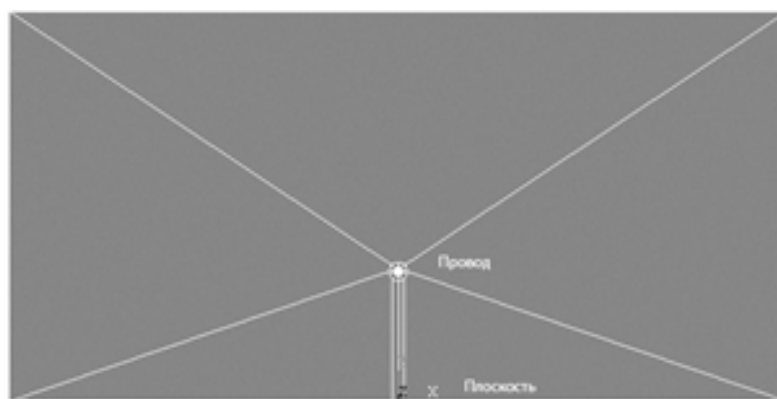
Possibilities of obtaining water and electric energy from atmosphere by means of simulation of the local atmospheric moisture cycle as well as electrical phenomena which accompany it both in the natural (on the hill slope) and laboratory conditions are discussed. Principal possibility of achieving these purposes according to the natural analogy is shown experimentally.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЭГД-ТЕЧЕНИЙ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОДОВ ПРОВОД – ПЛОСКОСТЬ

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Научно-образовательный центр «Электрофизика» физического факультета,  
ул. Ульяновская, д.3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия*

Свойствам ЭГД-течений и методам их моделирования посвящено большое количество работ [1, 2]. В последнее время разработана методика компьютерной обработки ЭГД-течений [3], позволяющая восстанавливать распределение скоростей и ускорений в межэлектродном промежутке.

Цель работы – моделирование процесса установления ЭГД-течения в несимметричной системе электродов типа провод-плоскость (рис. 1) для изучения процесса формирования, развития и особенностей движения объемного заряда в межэлектродном промежутке.



*Рис 1. Геометрия задачи*

Существует ряд исследований о моделировании ЭГД-течений в данной системе электродов в стационарном случае [4, 5]. Работа [4] посвящена компьютерному моделированию структурных особенностей электрогидродинамических течений в несимметричной системе электродов типа провод (лезвие) над плоскостью.

В [5] показано, что при значительных межэлектродных расстояниях давление на большей части промежутка постоянно, имеются лишь локальные области пониженного (у активного электрода) и повышенного давления у плоского электрода, показано влияние этих зон на структуру течения. Спад эффективности ЭГД-течения наблюдается при перекрытии зон ускорения и торможения жидкости.

Также известно, что ЭГД-течения возникают с некоторой задержкой относительно момента включения напряжения. Это объясняется формированием некоторого заряженного слоя у поверхности электрода до начала формирования ЭГД-течения [6].

Вопрос о распределении объемного заряда на первом шаге нагружения требует особого обсуждения. Естественно положить, что в начальный момент заряд распределен в слое, имеющем форму окружности. Однако, как показали численные эксперименты [7], при таком распределении электрические силы симметричны относительно цилиндрического электрода и возникающие течения не имеют определенного направления. В то же время при униполярной инжекции возникающее распределение объемного заряда несимметрично относительно поверхности цилиндрического электрода, а вытянуто в направлении к плоскому электроду (рис. 2).

Отсюда логично определить начальную форму заряженной области как слегка смещенную в направлении к противоэлектроду. Из неподвижного заряженного слоя под действием кулоновских

сил возникает ЭГД-течение, которое перемещает электрический заряд вдоль линий тока. В результате этого заряженная область принимает форму узкой полоски, простирающейся от проволочного электрода к плоскому. Распределение плотности электрического заряда в новой области также считается однородным. Такие допущения правомерны, если ионы, образующие область объемного заряда, считаются вмороженными в жидкость, то есть электрическое число Рейнольдса значительно больше 10.

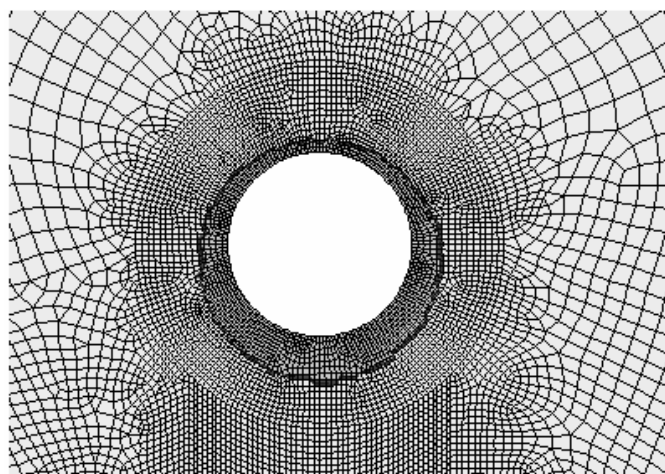


Рис. 2.

Система уравнений, описывающая моделируемый процесс, существенно нелинейна. Причиной нелинейности служит, например, зависимость электрического поля от величины объемного заряда. Одним из самых эффективных методов решения подобных математических задач является метод конечных элементов. В последнее время все большее распространение получают прикладные пакеты, реализующие этот метод для решения различных задач.

Для решения данной задачи моделирование проводилось при помощи конечно-элементного пакета ANSYS. При этом использовались электростатический, термический гидродинамический типы анализа. Для чего был разработан алгоритм, изложенный ниже, реализованный в виде пакета программ. Несмотря на очень богатые возможности пакета ANSYS/Multiphysics, решение переходной ЭГД-задачи при помощи стандартных средств пакета не представляется возможным. В основе алгоритма лежит идея, предложенная в [7].

На первом шаге решается электростатическая задача с однородным распределением объемного заряда, заданным в пределах кольца, и определенной разностью потенциалов (25 кВ) на электродах. Из полученного на первом шаге решения находится распределение кулоновских сил в заряженной области. Поле электрических сил вычисляется как произведение плотности объемного заряда на напряженность электрического поля в каждом узле сетки. После чего вычисленная плотность сил переносится в гидродинамическую часть анализа. Принципиальное отличие разработанного алгоритма от аналогичных состоит в том, что он позволяет моделировать развитие течения в динамическом режиме, причем не только продвижение заряда в глубь межэлектродного промежутка, но и отслеживать изменения толщины заряженной области.

Задача решается в приближении того, что заряд “вморожен” в жидкость [2], тогда в режиме ламинарного течения можно считать, что он переносится только по линиям тока жидкости. Миграция заряда в собственном и внешнем поле не учитывается, поэтому конфигурация формы заряженной области определяется при помощи построения линий тока жидкости, которое производится после расчета гидродинамической части задачи. Результатами расчетов гидродинамической части задачи являются векторное поле скоростей, распределение давления и собственно линии тока. Смещение заряженной области и форма области, занятой объемным зарядом, на последующем шаге рассчитываются с помощью специального набора процедур, написанного на языке интерпретатора Ansys.

На первой итерации определяется передний фронт заряженной области. Фронт представляет собой множество точек – кривую. Важная особенность состоит в том, что его ширина – величина динамическая, а возможные изменения формы ничем не ограничены, что позволяет выбрать достаточное количество точек на первой итерации. Перемещение передней границы рассчитывается как произведение скорости в каждой точке переднего фронта на время итерации. Боковая граница заряженной области строится по линиям тока жидкости. Граничные линии тока можно определить из сле-

дующих обстоятельств: форма переднего фронта нам известна, и считается, что первоначальная форма заряженного кольца, локализованного вокруг активного электрода, остается неизменной.



На второй итерации новое распределение объемного заряда передается в электростатическую задачу, рассчитываются новая плотность электростатических сил и распределение электрических сил на второй итерации, по которому решается гидродинамическая задача. Таким образом, организуется итеративный процесс. Между итерациями задачи переносится геометрия внешней границы заряженной области. Такой алгоритм позволяет достигнуть сравнительно высокой скорости работы программы.

Разработанная программа позволяет проводить численное исследование для различных начальных распределений и величин объемного заряда и напряжений. После получения всех входных данных она полностью работает в автоматическом режиме в течение всего времени расчета. По завершении каждого шага происходит автоматическая запись картин распределения объемного заряда и скоростей жидкости, позволяющих контролировать процесс решения.

Универсальность предложенного алгоритма и его модульная структура позволяют легко доработать его для расчета других конфигураций электродов.

В разработанной программе входными данными для автоматического расчета являются напряжение на электродах, величина плотности объемного заряда и его начальное распределение – геометрия смещенного кольца вокруг активного электрода и размер кольца. В области интереса – области распространения объемного заряда – сетка значительно измельчается.

#### Результаты расчетов

Исходные данные расчета: электроды-провод над плоскостью, двумерный случай, ширина кюветы 0,09 м; высота кюветы 0,03 м; радиус провода 0,00035 м; длина межэлектродного промежутка 0,01 м. Начальная плотность объемного заряда в кольце 0,01 Кл/м<sup>3</sup>, радиус начальной заряженной области 1,3\*r (r – радиус электрода), приложенное напряжение 25 кВ. На рис. 3 приведены последовательные стадии формирования заряженной струйки в моменты времени 0,005 с, 0,055 с, 0,090 с после включения напряжения, время задержки, необходимое для формирования заряженного кольца вокруг активного электрода, не учитывается. В нижней части рисунка линии тока течения внутри заряженной струйки.

Течение носит ламинарный, параллельно-струйный характер. Под электродом наблюдается существенное сгущение линий тока, что приводит к распространению весьма тонкой заряженной струйки.

На первом шаге линии тока жидкости лишь немного внедряются в глубь межэлектродного промежутка, образуя сильное сужение в приэлектродной области, напоминающее воронку, что и позволяет начать поступательное движение заряженной струйки. По мере продвижения заряженной

струи линии тока спрямляются, и участок параллельно-струйного течения. Шаг по времени выбран настолько малым, что появляется возможность детально отслеживать изменения линий тока по мере продвижения заряда. Как видно из рисунка, на конечных этапах область параллельно-струйного однородного течения занимает большую часть межэлектродного промежутка, причем толщина заряженной струйки составляет долю от толщины заряженного кольца.

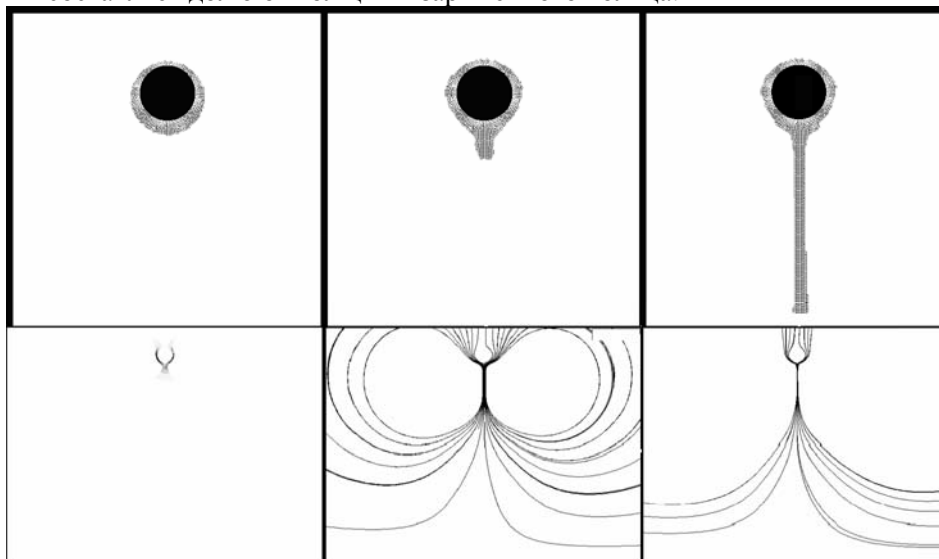


Рис. 3.

На рис. 4 выведены графики распределения давления вдоль межэлектродного промежутка: слева – в начальный момент времени, справа – динамика изменения в последующие моменты времени. Под электродом формируется локальная зона пониженного давления, за которой следует зона повышенного давления. Эта зона связана с началом развития течения. Из правой части рисунка видно, как зона повышенного давления по мере продвижения заряженной струйки к противоэлектроду также смещается к нему. Пик избыточного давления соответствует внешней границе заряженной струйки. Под активным электродом заряженная область имеет форму воронки, с продвижением фронта заряженной области в глубь межэлектродного промежутка приэлектродная структура линий тока и области пониженного давления остается неизменной. Причиной сгущения линий тока под активным электродом является наличие области пониженного давления. Пониженное давление под активным электродом является своего рода «насосом течения» и характерно для любого момента развития течения.

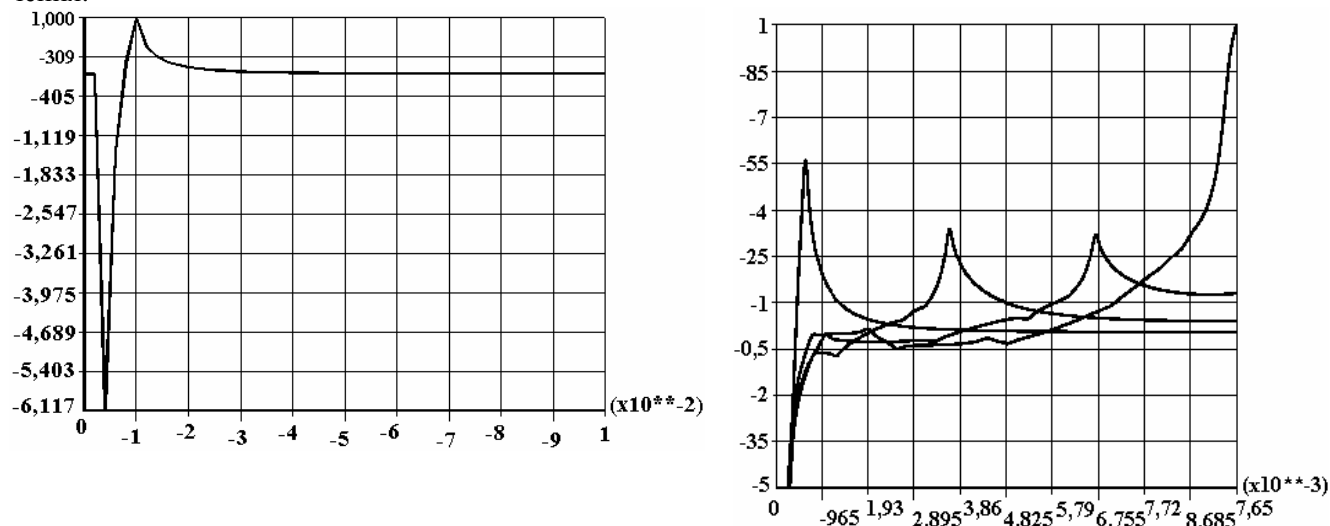


Рис. 4. Распределение давления у активного электрода (слева) и динамика распространения зоны повышенного давления (справа). Величина давления нормирована на максимум, который возникает у противоэлектрода при приближении заряженной струи. Распределения давлений приведены для 0,06, 0,085, 0,185 и 0,285 секунды после начала движения

На рис. 5 приведены распределения скорости и ускорения вдоль межэлектродного промежутка по центру заряженной струйки для следующих моментов времени с начала движения: 0,06, 0,11, 0,16, 0,245, 0,285 сек.

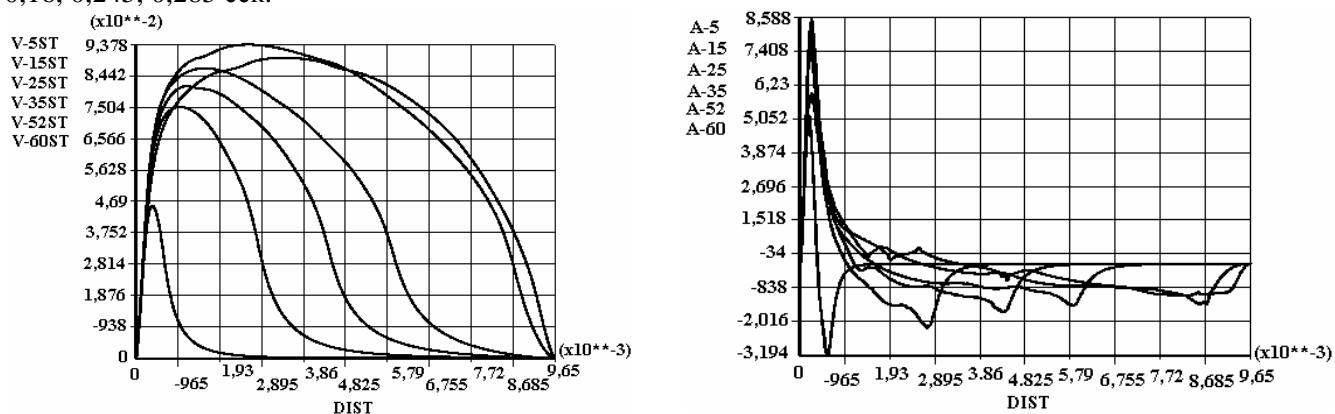


Рис. 5. Распределения скоростей и ускорений вдоль межэлектродного промежутка в различные моменты времени

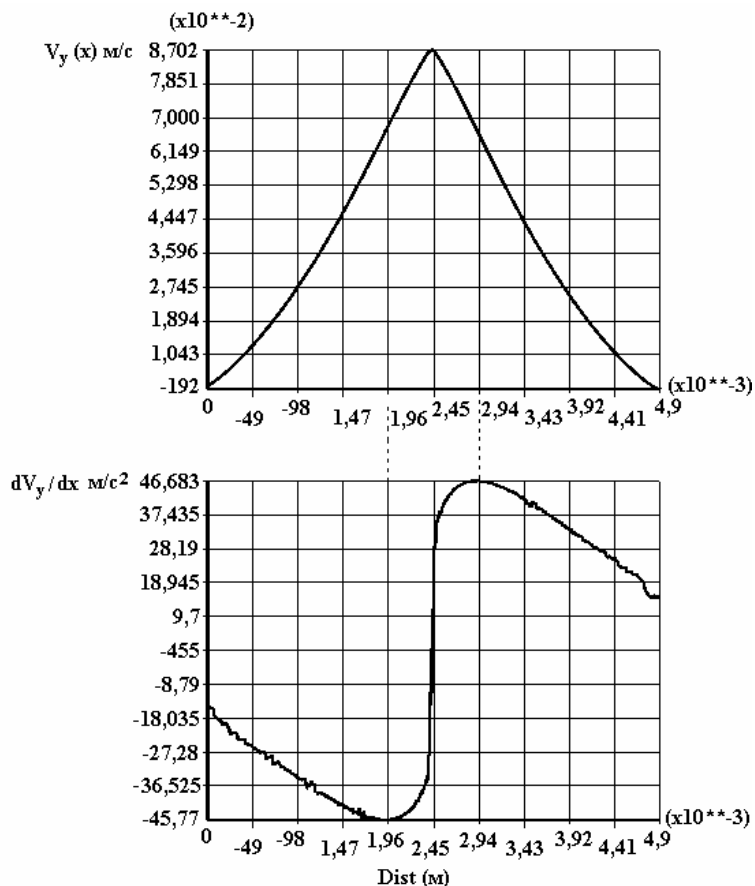


Рис 6. Продольная составляющая скорости и ее производная по поперечной координате

На графике скорости видно, что в непосредственной близости к активному и пассивному электродам имеются тонкие, прилипшие слои неподвижной жидкости.

На графике ускорения и скорости хорошо видны три зоны течения. Можно выделить зону интенсивного ускорения, соответствующую воронкообразной части течения (рис. 3), зону плавно изменяющегося течения, соответствующую параллельно-струйной части заряженной струйки, и зону торможения.

Для любой стадии развития течения зона ускорения практически сохраняет свою структуру и находится в непосредственной близости к активному электроду в области зоны пониженного давления. Зона торможения, соответствующая зоне повышенного давления (рис. 4), распространяется в глубь межэлектродного промежутка до противоэлектрода и соответствует внешней границе заряжен-

ной струйки. Как только заряженная струйка достигает противоэлектрода, структура течения перестает изменяться. Заряженная струйка раздваивается и распространяется вдоль поверхности противоэлектрода, на некотором расстоянии от его поверхности. Здесь происходит рекомбинация заряда, пришедшего от активного электрода с противозарядом, поставляемым с плоского электрода. Поэтому размеры заряженной струйки в поперечном направлении ограничены. В расчетах они составляют не более 10% от длины МЭП.

На рис. 6 приведен график продольной составляющей скорости и ее производной по поперечной координате. Начало координат расположено в середине межэлектродного промежутка, левее центральной струи, точка перехода через ноль – в ее середине. Видно, что эта величина испытывает излом на границах заряженной области. Внутри области действия сил производная возрастает от середины к границе, а вне заряженной области спадает, что соответствует переходу к пассивной части центральной струи, где течение формируется под действием вязких сил.

**Заключение.** Результатом работы явилось численное моделирование процесса установления ЭГД-течения в приближении вмерзлости заряда, основанное на предположении о том, что на первичной стадии процесса вокруг активного электрода формируется заряженная кольцеобразная структура, из которой на более поздних стадиях вытягивается тонкая заряженная струйка жидкости, определяющая структуру и свойства ЭГД-течений. Алгоритм моделирования учитывает ширину исходного заряженного кольца и его форму. В результате численного моделирования были получены контурные и векторные поля скоростей, распределения давлений, линии тока на различных стадиях развития течения.

Показано и проанализировано формирование зонной структуры ЭГД-течения, многократно наблюдаемой в экспериментах.

Под проволочным электродом существует зона пониженного давления, а перед заряженной струей появляется зона повышенного давления, которая и обуславливает наличие зоны торможения жидкости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Стишков Ю. К., Буянов А. В., Лазарев А. С.* Моделирование структуры ЭГД-течений в несимметричной системе электродов // Сборник докладов VI Международной научной конференции по современным проблемам электрофизики и электрогидродинамике жидкостей. 2003. С. 259–262.
2. *Стишков Ю. К., Остапенко А. А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Издательство Лен. университета, 1989. С. 174.
3. *Ostapenko A. A., Pavleyno M. A., Stishkov Y. K.* Velocity and power fields electro hydrodynamics flows. Annual 1999 Conference on electrical insulation and dielectric phenomena. Austin. USA. 1999.P. 246–250.
4. *Buyanov A.V., Lazarev A.S., Stishkov Yu.K.* EHD flow structure modeling in wire–plane electrode system, Proceedings of the 5th international EHD workshop, France, 2004.A V.
5. *Buyanov A.V., Dernovsky V L. and Stishkov Yu.K.* Interelectrode Gap Size Influence on EHD Flow Kinematics, International Symposium on Electric Insulating Materials, Japon, 2005.
6. *Стишков Ю.К., Жмаев Н.А., Яруничев А.В.* Переходные процессы, сопровождающие возникновение электрогидродинамических течений в жидких диэлектриках // Магнитная гидродинамика. 1989. № 2.
7. *Шапошников А.М., Стишков Ю.К., Павлейно М.А.* Моделирование коронного разряда в FEMLAB. // Сборник докладов VI Международной научной конференции по современным проблемам электрофизики и электрогидродинамике жидкостей. 2003. С. 293–296.

*Поступила 16.01.07*

## Summary

The object of this work is nonstationary ehd-flow modeling in wire-plane electrode system for researching processes of volumetric charge forming and evolution, also peculiarities of one's moving in the interelectrode gap are researched. Equations set, describing modeling process appreciably nonlinear. Final-element modeling package ANSYS was used for this problem solution. Special algorithm was developed. It was realized as a package of programs, based on approximation, that charge is “frozen” in liquid. Results of calculations are presented as velocity vector plot evolution, pressure distributions and ehd-flow traces. Typical peculiarity of ehd-flow is forming of thin charged stream, which cross interelectrode gap.



## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ ТУРБУЛИЗАЦИЕЙ СТРУЙ УНИПОЛЯРНЫМИ ПОТОКАМИ ИОНОВ

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
ул. Политехническая, 29, 195251, г. Санкт-Петербург, Россия*

подавляющее большинство технических систем управления и сбора информации физически неоднородно, то есть состоит из подсистем и объектов, имеющих разную физическую природу (электрическую, гидравлическую, пневматическую, механическую). Связь этих подсистем друг с другом происходит посредством преобразователей рода энергии сигналов (ПРЭС), как правило, в настоящее время с использованием подвижных механических и электромеханических элементов. Наличие подвижных перемещающихся с трением механических и электромеханических элементов существенно снижает быстродействие преобразователей (устройств интерфейса), вызывает гистерезис, зону нечувствительности, сухое трение, что делает управление неоднозначным, снижает надежность систем.

Для качественного улучшения характеристик ПРЭС необходимо, прежде всего, устранить из процесса преобразования сигналов подвижные механические и электромеханические элементы [1].

В статье рассматриваются электрофизические основы разработки принципиально новых методов непосредственного (без использования подвижной механики) электрогазодинамического (ЭГД) преобразования электрических сигналов в пневматические сигналы в электропневматических системах управления на базе гидродинамической неустойчивости и турбулизации струй рабочих газов соответствующим образом организованными ЭГД воздействиями – созданием униполярных потоков ионов того или иного знака в резко неоднородных электрических полях.

В электропневматических преобразователях с турбулизацией струи потоком ионов (ЭПП ТС) преобразование электрического сигнала в пневматический осуществляется путем ЭГД изменения режима течения газа – турбулизацией ламинарной газовой струи с использованием направленного потока ионов между электродами в резко неоднородном поперечном к струе электрическом поле. При этом входным электрическим сигналом служит напряжение или ток между электродами, а в качестве выходного пневматического сигнала – изменение давления (расхода) газа в приемном сопле ЭПП ТС, которое при увеличении напряжения на электродах начинает быстро уменьшаться (при постоянном давлении питания) вследствие уменьшения усредненной кинетической энергии потока, попадающего в приемное сопло при турбулизации струи потоком ионов.

Оценим качественно порядок величин электрических параметров, необходимых для реализации ЭГД управления в предположении, что плотности электрической и газодинамической энергии должны быть соизмеримы:

$$\rho_{e0} E_0 l_0 = \rho v_0^2 / 2. \quad (1)$$

Здесь  $l_0$  – характерный линейный размер (например, расстояние между электродами);  $v_0$  – скорость струи газа;  $\rho$  – плотность газа;  $\rho_{e0}$  – объемная плотность электрического заряда в ионном потоке;  $E_0$  – максимально возможная величина электрического поля, при которой еще не происходит искровой пробой межэлектродного промежутка (искровой пробой является нерабочим режимом преобразователей).

Из (1) находим необходимую величину объемной плотности электрического заряда, которую требуется внести в ионный поток для эффективного ЭГД управления:

$$\rho_{e0} = \rho v_0^2 / (2E_0 l_0). \quad (2)$$

Величину  $l_0$  выбираем с учетом требований минимизации размеров ЭГД устройств и ограничения на величину напряжения на электродах преобразователей. Пусть  $l_0 = 10^{-3}$  м,  $v_0 = 1$  м/с, а плотность рабочего газа  $\rho \sim 1$  кг/м<sup>3</sup>. Тогда из (2) следует, что необходимая объемная плотность электрических зарядов в газе при  $E_0 = 10^6$  В/м будет  $\rho_{e0} = 5 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>3</sup>. При этом количество ионов в 1 м<sup>3</sup> газа равно  $\rho_e / e = 3 \cdot 10^{15}$ . Здесь  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона. Так как в 1 м<sup>3</sup> газа при нормальных условиях содержится приблизительно  $10^{25}$  молекул, отношение заряженных молекул к нейтральным (степень ионизации) составляет порядка  $10^{-8}$  %. Следовательно, для реализации ЭГД управления достаточна малая степень ионизации потока.

Таких величин (степени ионизации) можно достичь, используя рентгеновские лучи, ультрафиолетовое облучение, радиоактивные вещества, неравновесную ионизацию, обнаруженную в пламени, электрокинетические явления или внешнюю область коронного разряда в газах и его аналога в жидкостях. Желательно, чтобы выбранный источник ионизации мог обеспечить (при необходимости) равномерное распределение ионов в струе или потоке, достаточно долгое время их жизни, возможность точного контроля имеющейся ионизации, безопасность работы обслуживающего персонала. Это достигается с помощью коронного разряда в газах [1–4]. Интересное свойство коронного разряда заключается в том, что процессы образования электронов и ионов в результате ударной ионизации газа происходят только в узком коронирующем слое в непосредственной близости от электрода с большой кривизной, а в так называемой внешней области коронного разряда, расположенной за коронирующим слоем, наблюдается униполярный поток ионов знака потенциала коронирующего электрода, направленный к другому электроду.

Отметим, что с помощью коронного разряда можно создать необходимые для ЭГД управления объемные плотности заряда при разработке ЭПП ТС. Пусть устройство для сообщения заряда потокам рабочей среды представлено в виде концентрических металлических сфер радиусов  $r_0$ ,  $r_1$  ( $r_0 \ll r_1$ ), к которым приложено напряжение. В этом случае уравнение Пуассона записывается в виде

$$2E_r / r + dE_r / dr = \rho_e / (\epsilon_0 \epsilon), \quad (3)$$

где  $\epsilon_0 \epsilon$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость рабочей среды;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $E_r$  – напряженность электрического поля в пространстве между сферами;  $r$  – текущий радиус.

Качественно оценим порядок максимально достижимой плотности заряда на внешней границе коронирующего слоя, для чего в первом приближении в пределах внутренней области короны принимаем  $E_r = E_{\max} = \text{const}$ . Тогда из уравнения (3) получим

$$\rho_{e\max} = 2\epsilon_0 \epsilon E_{\max} / r. \quad (4)$$

Максимальное значение напряженности электрического поля будет у электрода с минимальным радиусом кривизны, то есть у коронирующего электрода во внутренней области короны, где имеет место биполярная проводимость. Однако нас интересует поток униполярных ионов во внешней области короны, поэтому в (4)  $E_{\max}$  – напряженность на границе внутренней зоны короны. Приняв  $r = r_K$ , где  $r_K$  – внешний радиус коронирующего слоя, в котором происходит ударная ионизация, для максимальной плотности униполярного заряда получим выражение

$$\rho_{e\max} = 2\epsilon_0 \epsilon E_{\max} / r_K. \quad (5)$$

Для воздуха  $\epsilon_0 \epsilon \sim 10^{-11}$  Ф/м и  $E_{\max} \sim 10^6$  В/м. При  $r_K = 10^{-4} - 10^{-3}$  м, что, как правило, имеет место в ЭГД преобразователях, из (5) получим  $\rho_e \max \sim 10^{-1} - 10^{-2}$  Кл/м<sup>3</sup>, при которых возможна реализация ЭГД управления потоками газов.

В ряде случаев можно пренебречь толщиной коронирующего слоя и в выражении (5) в первом приближении полагать  $r_K \approx r_0$ . Тогда

$$\rho_{e\max} \approx 2\epsilon_0 \epsilon E_{\max} / r_0. \quad (6)$$

Таким образом, для повышения эффективности работы ЭГД преобразователей при использовании коронного разряда с учетом (6) необходимо выбирать возможно меньший радиус закругления коронирующего электрода.

Полученные этим способом плотности заряда соответствуют  $\rho_{e0}$ , найденному из условия (1) соизмеримости газодинамических и электрических сил, и оказываются достаточными для управления ЭГД преобразователями.

Величина как создаваемой при ЭГД управлению силы, так и выходной газодинамической мощности ЭПП ТС ограничена и зависит от введенного в рассмотрение на основании (1) безразмерного параметра ЭГД-взаимодействия  $N$ , представляющего собой отношение объемных плотностей электрической и газодинамической энергий:

$$N = \frac{\rho_{e0} E_0 l_0}{\rho v_0^2}. \quad (6,а)$$

В математических моделях ЭГД преобразователей с изменением режимов течения потоков этот параметр входит в правую часть уравнения типа Навье-Стокса. Диапазон изменения параметра ЭГД-взаимодействия (6,а) для конкретных типов преобразователей зависит от электрофизических параметров рабочих сред (диэлектрической проницаемости, подвижности ионов того или иного знака, коэффициента диффузии ионов), выбранного характерного линейного размера  $l_0$  и рабочего диапазона напряженностей поля  $E_0$  между электродами в зависимости от их конфигурации.

Применение резко неоднородных сильных электрических полей (коронного разряда) при реализации ЭПП ТС позволяет совместить во времени процессы сообщения газу униполярного заряда  $\rho_e$  и создания управляющей объемной силы  $F = \rho_e \cdot E$ , это упрощает конструкцию и электрическую схему ЭПП. Здесь  $E$  – средняя напряженность поля, приложенная к потоку рабочей среды (поля во внешней области короны).

Оценим предельные значения давления и температуры окружающей среды, при которых сохраняется работоспособность ЭПП ТС с управляющим униполярным потоком ионов, создаваемым с помощью коронного разряда в воздухе.

В рамках принятой в настоящее время теории Таунсенда-Роговского число ионизаций, осуществляемых в коронирующем слое электронами на единичном пути вдоль силовых линий электрического поля, характеризуется коэффициентом ударной ионизации электронами  $\alpha_e$ , определяемым произведением среднего числа столкновений в единице длины на вероятность ионизации электронным ударом при столкновении. При этом должно выполняться условие  $w_e > w_u$ , где  $w_u$  – энергия ионизации рабочих газов,  $w_e$  – энергия электронов.

В электроотрицательных газах и их смесях, каким является воздух, атомы и молекулы могут присоединять лишний электрон, образуя устойчивый отрицательный ион. Поэтому

$$\alpha_{ef} = \alpha_e - \alpha_{п}, \quad (7)$$

где  $\alpha_{ef}$  – эффективный коэффициент ударной ионизации электронами, определяющий процесс размножения электронов при ударной ионизации;  $\alpha_{п}$  – коэффициент, характеризующий процесс присоединения электронов. При  $\alpha_{ef} > 0$  начинается ударная ионизация. При этом в ЭПП ТС нормальный режим функционирования, связанный с обеспечением условия ударной ионизации и получения стабильного потока ионов во внешней области короны, определяется соотношением

$$E/p \geq c, \quad (8)$$

где  $c$  – постоянная величина для выбранного рабочего газа. Для воздуха  $c = 23,8-26,3$  В/(м·Па) [2].

При радиусах закругления игольчатых электродов порядка  $10^{-5}$  м напряженность электрического поля в коронирующем слое составляет примерно  $(3-5) \cdot 10^7$  В/м. Поэтому из (8) следует, что диапазоны давлений окружающей среды, в которых могут работать ЭПП ТС, относительно велики и обеспечивают нормальное функционирование преобразователей не только при атмосферном, но и при повышенных давлениях окружающей среды.

Определим условия, обеспечивающие применимость метода ЭГД, управления потоками газа при изменении его температуры. Эффективный коэффициент ударной ионизации (7) является функцией напряженности  $E$  электрического поля в коронирующем слое и давления  $p$  окружающей среды. Для большинства газов вблизи порогового значения в первом приближении можно записать [2, 3]:

$$\alpha_{ef} = \frac{aT_0}{\rho_0 p_0 T} \left( E - c \frac{\rho_0 p_0 T}{T_0} \right)^2, \quad (9)$$

где коэффициент  $a$  совместно с показателем степени определяет скорость возрастания  $\alpha_{ef}/p$  при увеличении  $E/p$  после порогового значения;  $\rho_0$  – относительная плотность газа.

Для начала ударной ионизации электронами необходимо, чтобы коэффициент ударной ионизации стал больше нуля. Полагая  $\alpha_{ef} \approx 0$ , с учетом того, что  $aT_0/(\rho_0 p_0 T) \neq 0$ , из (9) получаем условие применения ЭГД управления при изменении температуры окружающей среды:

$$ET_0 / (\rho_0 p_0 T) \geq c. \quad (10)$$

Из (8) и (10) следует, что метод ЭГД преобразования рода энергии сигналов, используемый для построения ЭПП ТС, применим в широком диапазоне давления и температуры окружающей среды. Например, для преобразователей, работающих на воздухе, при  $E \approx 10^7$  В/м,  $T_0 = 293$  К,  $\rho_0 = 1$  кг/м<sup>3</sup>,  $p_0 = 101,3$  кПа,  $c = 23,8$  В/(м·Па) из (10) заключаем, что температура воздуха может меняться до нескольких тысяч градусов Кельвина. При этом необходимо учитывать термоавтоэлектронную эмиссию [2]. Однако ЭГД преобразователи, как и традиционные, требуют применения известных методов компенсации неблагоприятного влияния на их характеристики температуры окружающей среды.

Для получения не только импульсных, но и потенциальных сигналов на выходе ЭПП ТС без их усложнения прежде всего необходимо обеспечить поток униполярных ионов в течение времени существования электрических сигналов на входе преобразователя. Это осуществляется при выполнении условия самостоятельности коронного разряда, при котором для его поддержания не требуется какого-либо дополнительного внешнего ионизатора. Данное условие аналитически записывается в виде [2, 3]:

$$\int_0^{l_k} \alpha_{ef} dx = K \cong \text{const}, \quad (11)$$

где  $l_k$  – длина силовой линии поля в пределах коронирующего слоя;  $x$  – путь лавины электронов (от катода при отрицательной короне и внешней границы коронирующего слоя к аноду при положительной короне). При этом значения  $K$  в (11) при различных знаках коронирующего электрода могут отличаться в 2-3 раза [2]: для положительного потенциала (положительная корона)  $K \approx 18-20$ , в то время как для отрицательной короны  $K = \ln [(1 + \gamma) / \gamma] = 8 - 9,2$ . Здесь  $\gamma$  – обобщенный коэффициент вторичной ионизации, характеризующий количество электронов, в среднем образовавшихся в коронирующем слое либо в процессе ионизации вторичными электронами (вторичная ионизация), освобожденными из катода при ударе о поверхность положительных ионов первоначальной лавины, либо за счет фотоионизации на поверхности катода излучением из начальной лавины, либо за счет фотоионизации в объеме газа коротковолновых излучений лавины.

При выполнении условия (11) в ЭПП ТС возникает устойчивый поток ионов во внешней области коронного разряда, которому соответствуют определенные величины напряженности электрического поля возле игольчатого электрода и напряжения на электродах, которые называются начальной напряженностью  $E_k$  и начальным напряжением  $U_k$  возникновения короны.

Синтез ЭПП ТС предполагает прежде всего знание рабочего диапазона изменений напряжений на электродах преобразователей и его зависимости от конструктивных параметров и параметров рабочей среды. Это вытекает из физических особенностей работы ЭГД преобразователей, характерной чертой которых является ограничение напряжения  $U$  на электродах по верхнему уровню напряжением искрового пробоя  $U_{np}$  межэлектродного промежутка. Нижний же уровень  $U_k$ , отличный от нуля, определяет начало электрогазодинамических явлений (создание устойчивого униполярного потока ионов при выполнении (11)), положенных в основу построения ЭПП ТС. Поэтому  $U_k$  влияет на статические и динамические характеристики, определяя момент начала изменения выходного сигнала. В свою очередь, зная диапазон изменения напряжения на электродах, можно обоснованно сформулировать требования к разработке высоковольтных усилителей, входящих в структуру ЭПП ТС.

Таким образом, рабочий диапазон напряжения  $U$  на электродах ЭПП ТС изменяется в пределах

$$U_k \leq U < U_{np}, \quad (12)$$

где  $U_k$  – начальное напряжение коронного разряда в рабочем газе;  $U_{np}$  – напряжение искрового пробоя межэлектродного промежутка.

Для смягчения требований к электрической части ЭПП ТС диапазон напряжений (12) желательно выбирать максимально возможным. Оптимальным считается такой ЭПП ТС, в котором конструктивные и другие параметры обеспечивают минимальную величину напряжения  $U_k$  возникновения короны и максимальное напряжение искрового пробоя  $U_{np}$ .

Расширить возможный диапазон изменений на электродах ЭПП ТС можно прежде всего за счет схемных решений при соответствующем выборе полярности коронирующего электрода.

Существенное различие значений правой части выражения (11) для положительной и отрицательной корон на величину  $E_k$  влияет незначительно [2]. Для отрицательной короны эта величина будет меньше, чем для положительной [2]. Соответственно значение  $U_k$  для отрицательной короны будет меньше, чем для положительной.

Поскольку при положительном потенциале игольчатого электрода ширина зоны высоких напряжений поля больше [2], чем при отрицательном, то с повышением напряжения на электродах ЭГД преобразователей развитие стримеров при отрицательном потенциале иглы будет происходить на меньшую длину межэлектродного промежутка. Это приводит к тому, что в случае положительной короны искровой пробой возникает при меньшем напряжении  $U_{np}$  на электродах, чем при отрицательной короне. С учетом того, что напряжения  $U_k$  возникновения положительной и отрицательной короны в первом приближении одинаковы, можно сделать заключение о более узком рабочем диапазоне (12) напряжения положительной короны.

Выбором конструктивных параметров ЭГД преобразователей (прежде всего радиуса закругления  $r_0$  игольчатого электрода) можно существенным образом изменять рабочий диапазон напряжений.

С уменьшением расстояния  $h$  между электродами величина  $U_{np}$  уменьшается быстрее, чем  $U_k$ , что приводит к уменьшению рабочего диапазона (12). Поэтому при дальнейшем уменьшении  $h$ , начиная с некоторого критического расстояния  $h_0$  между электродами, корона не появляется, а сразу происходит искровой пробой, то есть рабочий диапазон напряжений  $U$  равен нулю. Следовательно, в ЭГД преобразователях отношение  $h/r_0$  должно быть больше определенной величины  $h/r_0 > h_0/r_0$ . Например, для коаксиальных электродов соотношение радиусов, при которых образуется коронный разряд в воздухе, должно удовлетворять условию [6]  $R/r_0 = (h + r_0) / r_0 > 2,718$ .

При увеличении давления  $p$  окружающей среды диапазон рабочего напряжения (12) на электродах ЭПП ТС при выбранных геометрических размерах межэлектродного промежутка увеличивается. Это объясняется тем, что с повышением  $p$  величина  $U_{np}$  растет быстрее, чем  $U_k$ .

Динамика возникновения коронного разряда в ЭПП ТС, как и в других известных случаях (высоковольтных аппаратах [3]), определяется статистическим временем запаздывания разряда  $t_c$  при достижении  $U_k$  (характеризующего момент появления свободного электрона, способного начать ударную ионизацию) и временем  $t_\phi$  формирования коронного разряда. Поскольку в ЭПП ТС имеют место малые расстояния между электродами, то  $t_\phi \ll t_c$  и время возникновения коронного разряда  $t_p = t_c + t_\phi \approx t_c$ . При этом  $t_p$  не превышает нескольких микросекунд. Поэтому при анализе динамики ЭПП ТС им можно пренебречь.

При управлении турбулизацией затопленной струи газа в ряде случаев необходимо предусмотреть свободный проход через другой электрод потока газа, вызванного движением ионов от игольчатого электрода. Конструктивно это реализуется выбором другого электрода в виде металлической плоскости с отверстием, которая укреплена в диэлектрическом корпусе так, что расстояние от конца иглы до металлической плоскости существенно (в 5–7 раз) меньше, чем до диэлектрических стенок корпуса. Для исключения влияния поверхностного заряда, адсорбирующегося на диэлектрике при работе такого ЭГД преобразователя, диэлектрические стенки в электропневматических преобразователях должны отстоять относительно далеко от игольчатого электрода.

В другом случае, чтобы исключить адсорбцию заряда на стенках корпуса и уменьшить габариты, целесообразно изготовить внутренние стенки корпуса совместно с металлическим соплом. Таким образом, боковые стенки имеют потенциал земли. Для устранения возникновения коронного разряда с иглы на боковые стенки необходимо, чтобы радиус корпуса был также больше расстояния от иглы до сопла, но уже не в 5–7 раз, как в варианте с диэлектрическими стенками, а не более чем в 1,5–2 раза. При этом максимальное выходное давление в сопле такой элементарной ступени составляет 60–70 Па. Это вдвое меньше, чем в случае „открытых“ электродов, однако по сравнению с предыдущим вариантом это устройство существенно компактнее и отличается высокой стабильностью характеристик, поскольку в ней полностью исключено влияние поля поверхностных зарядов на стенках корпуса.

Прежде всего проанализируем влияние отверстия в плоском электроде на распределение электрического поля в непосредственной близости от игольчатого электрода. Для этого использован разработанный Демирчяном [5] способ аналогового моделирования электростатических полей реальных электродных систем в электролитической ванне, который позволяет моделировать на основании выражения для оператора Лапласа любой сложный контур границы области (в том числе и отверстия) и прост при реализации. Данный метод полностью исключает идеализацию реальной электродной системы, обеспечивая геометрическое подобие игольчатого и плоского электродов, граничных условий, а также высокую точность (в несколько десятков процентов) при тщательном выполнении модели и хороших навыках работы. На рис. 1 в качестве примера представлена полученная таким образом типовая зависимость  $U/U_0$ , характеризующая распределение поля вдоль оси симметрии, от диаметра отверстия  $d_0$  в плоском электроде, где  $U_0$  – потенциал в непосредственной близости от игольчатого электрода;  $U$  – текущий потенциал.

Следовательно, для расчета начального напряжения  $U_k$  возникновения коронного разряда в системе электродов с диэлектрическими твердыми стенками, относительно далеко отстоящими от игольчатого электрода, можно применить общую расчетную модель, характерную для электродов типа игла–плоскость (без отверстия).

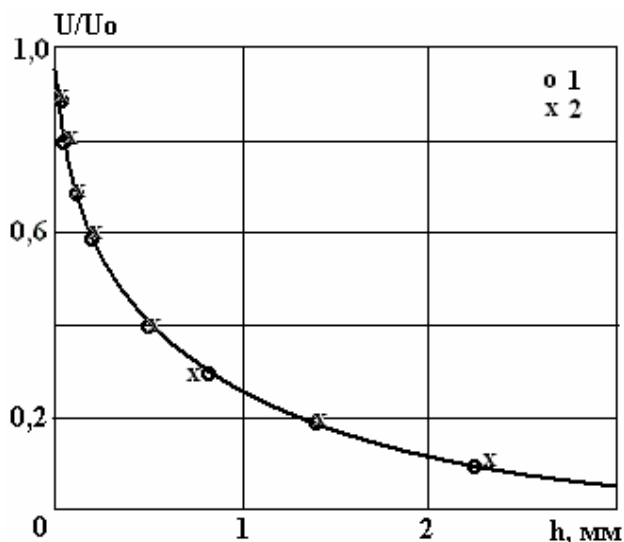


Рис. 1. Влияние диаметра отверстия в плоском электроде на распределение потенциала в межэлектродном промежутке «игла–плоскость с отверстием» в ограниченных диэлектрическими твердыми стенками объемах газа при  $r_0 = 0,05$  мм :  $d_0$ , мм: 1–1; 2–4

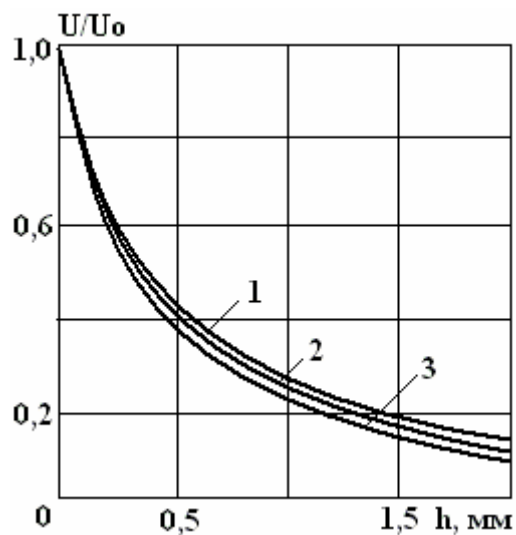


Рис. 2. Результаты моделирования в электролитической ванне влияния торцевого отверстия в металлическом корпусе на распределение потенциала в непосредственной близости от острия в электродных системах ЭГД преобразователей:  $d_c$ , мм: 1–8; 2–1,4; 3–0,8

Результаты аналогового моделирования полей в электролитической ванне реальных электродных систем ЭПП ТС в металлическом корпусе также показали, что наличие в металлическом корпусе торцевого отверстия, расположенного по оси игольчатого электрода, практически не оказывает влияния на распределение потенциала и напряженности электрического поля в непосредственной близости от конца иглы. На рис. 2 представлены типичные зависимости распределения поля от диаметра отверстия сопла  $d_c$  в торце металлического корпуса. Поэтому для вычисления  $U_k$  на электродах ЭПП ТС при такой организации движения униполярных потоков ионов можно, как и в случае расположения электродов типа игла–плоскость в диэлектрическом корпусе, ориентироваться на единую расчетную модель без учета соосного игле отверстия в торце металлического корпуса.

Для уточнения распределения электрического поля при малых межэлектродных расстояниях (до 5–6 мм) и изменениях радиуса закругления игольчатого электрода  $r_0$  от  $0,5 \cdot 10^{-2}$  до  $9,0 \cdot 10^{-2}$  мм (что имеет место в ЭПП ТС) были проведены расчеты электрических полей между электродами типа игла–плоскость до момента возникновения коронного разряда численным решением на ЭВМ уравнения Лапласа по методам неравномерных сеток и эквивалентных зарядов [4]. Проведенные исследования показали [6], что в этом случае практически на всем межэлектродном промежутке

присутствует неоднородное электрическое поле с резким усилением непосредственно возле электрода с малым радиусом  $r_0$  кривизны.

Кроме того, внутренняя область коронного разряда  $x_k$  (где эффективный коэффициент ионизации  $\alpha_{ef} > 0$  – см. выражения (7), (11)) становится соизмеримой с расстоянием между электродами. Это подтверждают полученные в первом приближении выражения для толщины  $x_k$  внутренней области короны, найденные из условия равенства нулю эффективного коэффициента ионизации (11) на внешней границе коронирующего слоя с использованием метода Ламе при различных аппроксимациях реальных электродных систем ЭПП ТС софокусными гиперблоидами вращения (в случае размещения электродов в диэлектрическом корпусе) и софокусными эллипсоидами вращения (при размещении электродов в металлическом корпусе).

При аппроксимации электродной системы ЭПП ТС софокусными гиперблоидами вращения аналогично [7] имеем

$$x_k = h - \left[ (h^2 + r_0 h) - \frac{2 U \sqrt{h^2 + r_0 h}}{c' \rho_0 \ln \frac{\sqrt{h^2 + r_0 h} + h}{\sqrt{h^2 + r_0 h} - h}} \right]^{0.5}, \quad (13)$$

где  $h$  – расстояние между электродами;  $c' = c \rho_0$ . При нормальных атмосферных условиях для воздуха [3]  $c' = 24,11 \cdot 10^3$  В/см.

В случае, если расчетную модель системы электродов представить в виде софокусных эллипсоидов вращения, легко получить [6]:

$$x_k = \left[ (h_0^2 - r_0 h_0) + \frac{2 U \sqrt{h_0^2 - r_0 h_0}}{c' \rho_0 \ln \frac{(h_0 + \sqrt{h_0^2 - r_0 h_0})(h_2 - \sqrt{h_0^2 - r_0 h_0})}{(h_0 - \sqrt{h_0^2 - r_0 h_0})(h_2 + \sqrt{h_0^2 - r_0 h_0})}} \right]^{0.5} - h_0, \quad (14)$$

где  $h = h_2 - h_0$  – расстояние между электродами;  $h_0$  – координата конца игольчатого электрода с радиусом закругления  $r_0$ ;  $h_2$  – координата электрода типа плоскость.

При этом вторая полуось внутреннего эллипсоида, аппроксимирующего толщину иглы, находится через радиус кривизны  $r_0$  вершины эллипсоида так, чтобы он соответствовал радиусу кривизны игольчатого электрода  $b_1 = \sqrt{r_0 h_0}$ , а начало координат до фокуса эллипсоида определяется как  $a_1 = \sqrt{h_0^2 - r_0 h_0}$ .

Уравнения (13) и (14) выполняются при напряжении на электродах, равном начальному напряжению возникновения коронного разряда в межэлектродном промежутке.

Расчеты по (13) и (14) при указанных выше диапазонах изменения  $r_0$  и  $h$  показывают, что толщина внутренней области короны становится соизмеримой с расстоянием между электродами ЭПП ТС.

Таким образом, характерной электрофизической особенностью функционирования электропневматических преобразователей с турбулизацией струи потоком униполярных ионов во внешней области коронного разряда является соизмеримость внешней и внутренней областей короны при имеющих место малых расстояниях между электродами ЭПП ТС. При этом электрическое поле является неоднородным на всем межэлектродном промежутке ЭПП ТС.

Поэтому для определения начального напряжения  $U_k$  на электродах ЭПП ТС в выражении (12) по начальным напряженностям поля короны  $E_k$  известные выражения для  $E_k$  (формулы Пика, Таунсенда, Леша, Александрова, Энгеля и Штенбека и др. [2–4]) являются неприемлемыми, поскольку не учитывают эти факторы и дают большие погрешности с результатами экспериментов [6]. Для определения рабочего диапазона изменения напряжения на электродах (12), расчета статических и динамических характеристик ЭПП ТС используется более точная формула для  $E_k$  [6, 7], которая учитывает зависимость  $E_k$  от расстояния  $h$  между электродами при малых межэлектродных промежутках:

$$E_k = A \rho_0 + B \sqrt{h \rho_0 / r_0} , \quad (15)$$

где  $A = c \rho_0 T / T_0$ ;  $B = \sqrt{K \rho_0 T / (a d T_0)}$ ; коэффициенты  $a$ ,  $c$  находятся из (9) вблизи порогового значения  $(E/p)_a$ ;  $K$  определяется из условия (11) самостоятельности коронного разряда в рабочем газе;  $d$  – эмпирический коэффициент, характеризующий расстояние от электрода с малым радиусом кривизны  $r_0$ , в пределах которого до момента возникновения коронного разряда электрическое поле вблизи порогового значения  $E/p$  имеет ярко выраженную неоднородность по длине межэлектродного промежутка (максимальный коэффициент усиления).

Таким образом, в результате проведенных исследований:

- сформулированы электрофизические основы разработки новых методов электрогазодинамического преобразования электрических сигналов в пневматические при физически неоднородных системах управления на базе гидродинамической неустойчивости и турбулизации струй газа созданием во внешней зоне коронного разряда униполярного потока ионов при малых межэлектродных промежутках и различных характерных конфигурациях электродов;
- обобщены электрофизические механизмы взаимосвязи работы электропневматических преобразователей с турбулизацией струи потоком ионов в статических и динамических режимах и их влияние на рабочий диапазон изменения напряжения на электродах ЭПП ТС;
- представлены результаты моделирования и численного расчета распределений резко неоднородных электрических полей в ограниченных твердыми стенками (как диэлектрическими, так и металлическими) электродных систем типа игла–плоскость при малых межэлектродных промежутках, имеющих место в ЭПП ТС;
- на основании этих результатов предложена новая формула для определения начальной напряженности электрического поля возникновения короны, более полно учитывающая электрофизические механизмы получения униполярных потоков ионов в малых межэлектродных промежутках, расчеты по которой хорошо согласуются с экспериментальными данными [6];
- сформулированы условия получения стабильного потока униполярных ионов в рабочих газах (воздухе) в резко неоднородном электрическом поле при малых межэлектродных промежутках различной конфигурации, имеющих место в электропневматических преобразователях с турбулизацией струи потоком униполярных ионов.

**Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в соответствии с проектом № 06-08-01234-а.**

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Нагорный В.С., Денисов А.А.* Устройства автоматики гидро- и пневмосистем. М.: Высшая школа. 1991. 367 с.
2. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
3. Техника высоких напряжений / Под ред. Д.В. Разевига. М.: Энергия, 1976. 488 с.
4. *Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабежан Г.З., Пашин М.М.* Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия. 1974. 480 с.
5. *Демирчян К.С.* Моделирование магнитных полей. Л.: Энергия. 1974. 283 с.
6. *Нагорный В.С.* Начальная напряженность электрического поля возникновения коронного разряда при малых межэлектродных промежутках. *Электричество*. 2004. № 12. С. 8–11.
7. *Нагорный В.С.* Исследования процессов сообщения электрического заряда каплям диэлектрических жидкостей в резко неоднородном электрическом поле коронного разряда // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 2. С. 13–19.

*Поступила 19.12.06*

## Summary

Based on modeling and numerical calculations, formulated are electrophysical principles for development of innovative electrogasdynamic electropneumatic converters using turbulization of gas jets by a unipolar ion flow induced in the external area of the corona discharge within narrow inter-electrode gaps and with different electrode configurations.



## ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Одесская национальная академия пищевых технологий,  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина*

Пассивное состояние железа и сплавов на его основе связано, как правило, с формированием оксидных слоев. Коррозионно-электрохимические характеристики окисленных образцов определяются рядом факторов, одни из них непосредственно связаны со структурой, толщиной и фазовым составом оксидов. В обзоре [1] обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященных различным аспектам пассивного состояния железосодержащих систем. В подавляющем большинстве случаев пассивное состояние железа связывают с наличием на поверхности модификации оксида типа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем его защитные свойства не зависят от способа формирования (естественное окисление железа на воздухе, термический способ выращивания оксида, химический способ и пр.). С точки зрения стабильности пассивного состояния можно отметить его зависимость от состава агрессивной среды, особенно от наличия хлор-ионов. Так, экспериментальные данные о влиянии хлор-ионов, температуры раствора, его концентрации и скорости потока на пассивное состояние малолегированных сталей связывают с многослойной структурой оксидов, причем за пассивное состояние несет ответственность внутренний слой оксида, непосредственно прилегающий к поверхности основного металла. Во внутреннем слое создаются значительные электрические поля (напряженность в них достигает 10<sup>6</sup> В/см), которые и обуславливают пассивное состояние оксидированного железа.

Таким образом, естественно или искусственно сформированные слои оксидов на поверхности железа и малолегированных сталей обладают неплохими защитными свойствами, для них характерно пассивное состояние в некоторых агрессивных средах; наилучшие защитные свойства показывают оксиды толщиной порядка 20–30 нм (по данным зарубежных исследователей).

В развитии основных положений работ [1] о формировании и свойствах защитных пленок на поверхности железа использован и новый достаточно эффективный метод создания поверхностных оксидных слоев на поверхности последнего – обработка поверхности в тлеющем разряде в атмосфере остаточных газов при давлениях порядка 0,1–0,4 Па. Впервые подобный метод был применен авторами монографии [2] как способ подготовки поверхности стали перед нанесением вакуумных покрытий. Более поздние исследования [7, 9, 10] показали возможность применения тлеющего разряда как способа создания поверхностных оксидных слоев для улучшения адгезии конденсационных покрытий, получаемых методами вакуумной технологии.

В наших исследованиях был использован аномальный тлеющий разряд в остаточной атмосфере воздуха при давлениях, наиболее часто используемых в практике вакуумной металлургии [2–4]. Существенной отличительной особенностью аномального тлеющего разряда является возрастание катодного падения потенциала с увеличением приложенного внешнего напряжения. Катодное падение потенциала определяет энергию ионов, поступающих на катод, и, следовательно, оказывает влияние на интенсивность бомбардировки поверхности катода. Именно от интенсивности ионной бомбардировки и зависит режим создания пассивных слоев на поверхности малолегированных сталей.

По данным предварительных исследований, основными параметрами тлеющего разряда, определяющими характер формирования пассивных слоев, можно считать род тока (постоянный или переменный), величину напряжения, плотность тока разряда, давление в вакуумной камере, форму и материал электродов и обрабатываемой поверхности, состав остаточной атмосферы, время обра-

ботки. В наших исследованиях варьируемыми были три основных параметра - напряжение на электродах  $U$ , плотность тока разряда  $j$  и время обработки  $\tau$ . Остальные параметры поддерживались постоянными. Как было отмечено в работах [2, 4], именно эти параметры предварительной подготовки поверхности металлизированной продукции являются определяющими при обеспечении качественного сцепления покрытий с подложками.

*Краткая характеристика каждого исследованного параметра.* В области аномального тлеющего разряда увеличение напряжения на электродах приводит к возрастанию энергии ионов, бомбардирующих поверхность. Следует ожидать, что эффективность обработки поверхности будет зависеть от величины прикладываемого внешнего напряжения. Однако, как указано авторами [2], влияние ускоряющего напряжения на характер процессов, происходящих на поверхности, следует изучать в комбинации с некоторыми другими параметрами, в частности с плотностью тока разряда. Так, при больших плотностях тока изменение напряжения слабо влияет на эффективность очистки поверхности. При малых – увеличение напряжения приводит к возрастанию эффекта очистки. Авторы [2] также отмечают довольно широкий диапазон значений ускоряющего напряжения, применяемого в технологических процессах очистки поверхности подложек перед нанесением конденсационных покрытий. При этом выбор величины ускоряющего напряжения, как правило, ничем не обосновывается. В известной степени этот пробел ликвидирован в работах [4, 5], однако только для процессов ионной обработки поверхности. Что касается влияния величины ускоряющего напряжения на характер формирования оксидных слоев, то до настоящего времени вопрос остается открытым.

Аналогичные рассуждения справедливы и относительно плотности тока разряда. Для практического использования необходимо знать только критические значения  $j$ , при которых происходит разрушение поверхности обрабатываемого образца [4].

Выбор времени обработки поверхности определяется, как правило, задачами исследований, степенью загрязнения подложки, значениями ускоряющего напряжения и плотности тока и пр. Совершенно очевидно, что максимально возможное сокращение продолжительности обработки поверхности при достижении желаемого эффекта является положительным с точки зрения экономических показателей процесса. Кроме того, длительная обработка может привести к повторному загрязнению, обусловленному распылением электродов тлеющего разряда. К такому же эффекту приводит и необоснованное увеличение ускоряющего напряжения и плотности тока. В этой связи одной из задач настоящего исследования был выбор оптимальных соотношений  $U$ ,  $j$  и  $\tau$ , при которых ожидаемый эффект (наилучшие защитные свойства оксидных слоев) будет максимальным.

#### **Методика эксперимента**

Исследования по искусственному выращиванию оксидных слоев были проведены на лабораторной вакуумной установке, собранной на базе механического насоса ВН-2МГ. Источником высокого напряжения служил высоковольтный трансформатор НОМ-10; регулировка напряжения на электродах проводилась в диапазоне 0,4–2,0 кВ. Игольчатый натекаль обеспечивал стабильный напуск воздуха в процессе обработки поверхности и выращивания оксидных слоев. Измерение и контроль вакуума в камере осуществляли при помощи вакуумметра ВИТ-3. В процессе горения разряда в камере регистрировались напряжение на электродах и ток во вторичной обмотке. По известной площади образца рассчитывали плотность тока разряда. Электроды разряда изготавливались из алюминия, что обеспечивало более низкую скорость распыления в сравнении с исследуемыми материалами.

Особое внимание было уделено взаимному расположению электродов и обрабатываемого образца. Известно [4, 5], что непроводящие материалы (стекло, керамика, пластмассы и др.) располагают в темной области катодного пространства тлеющего разряда, металлические образцы, как правило, – на электродах. Это имеет технологические и конструктивные преимущества: упрощается форма электродов, отпадает необходимость в применении дополнительных держателей образцов. Вторым электродом располагался симметрично обрабатываемой поверхности с целью обеспечения максимально возможной равномерности электрического поля.

Для выбора оптимальных режимов выращивания оксидных слоев применяли методы планирования эксперимента и статистической обработки данных наблюдения, использованные ранее [4] при изучении закономерностей формирования многокомпонентных вакуумных покрытий. В нашем случае опыты проводились по матрице трехфакторного эксперимента с варьированием факторов на двух уровнях; матрица планирования приведена в табл. 1, здесь же отмечены основные данные о закономерностях формирования оксидных пленок на поверхности образцов стали марки СТЗ.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

В зависимости от задач эксперимента нижнему уровню варьирования факторов соответствовали следующие значения: по  $U$  – 600, 800 и 1000 В, по  $j$  – 1,7 и 2,5–2,7 мА/см<sup>2</sup>, по  $\tau$  – 5 и 10 минут. Верхнему уровню варьирования соответствовали следующие значения: по  $U$  – 1000 и 1500 В, по  $j$  – 3,8–4,0 и 6,2 мА/см<sup>2</sup>, по  $\tau$  – 15 и 20 минут. Давление в камере поддерживалось постоянным на уровне 0,2–0,4 Па (порядка  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст.). По окончании процесса образцы в камере выдерживались еще около 1,0–1,5 часа, что предотвращало дополнительное окисление образцов на воздухе после разгерметизации камеры.

Исследования фазового состава и толщины оксидных слоев выполнены с помощью метода электронной дифракции на отражение (зондировались слои порядка 50 нм); съемка проводилась при ускоряющих напряжениях порядка 100 кВ. Толщина пленки (ее изменение в процессе выращивания) определена методом эллипсометрии при двух углах падения ( $\varphi = 60$  и  $70^\circ$ ) поляризованного света ( $\lambda = 546,1$  нм). Расчет эллипсометрических данных произведен на ЭВМ.

Известно, что оксид типа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет структуру, подобную магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), возникает, как правило, на ранних стадиях окисления железа при комнатной температуре, когда скорость роста оксида велика, а также при оксидации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в безводных условиях при температуре 187–370<sup>o</sup>С. Оптические постоянные исследованных поверхностей стали после воздействия тлеющего разряда соответствовали обнаруженному фазовому оксиду, достигая толщины 20 нм. По мере дальнейшего роста пленки показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$  изменялись и соответствовали оксиду с большим, чем у магнетита, поглощением. По-видимому, пленка оксида в нашем случае является двухслойной и содержит во внутреннем слое гематит, а во внешних слоях преобладает  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Такое строение оксидной пленки отличается от известного, термодинамически более вероятного расположения слоев при термическом окислении стали [6, 7], когда под слоем гематита должен располагаться слой магнетита. Обнаруженная особенность формирования структуры оксидных слоев в наших опытах связана, по-видимому, с особенностями окисления стали при ионной бомбардировке. Эти условия далеки от равновесных, характеризуются пониженным давлением кислорода, облегчены диффузионные процессы (в частности, диффузия ионов железа в растущей пленке).

Таким образом, используя данные эллипсометрических исследований и фазового анализа, можно утверждать, что основной составляющей оксидных пленок толщиной до 50 нм, сформированных в плазме тлеющего разряда переменного тока, является соединение типа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1. Матрица трехфакторного эксперимента с варьированием факторов на двух уровнях

№ опыта	Режимы обработки в разряде			Изменение толщины оксидной пленки $\Delta L$ , Нм	Фазовый состав пленки	
	Ускоряющее напряжение $U$ , В	Плотность тока разряда $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Время обработки $\tau$ , мин		Общая толщина оксида после обработки, нм	Состав слоя толщиной 50 нм
1	600	1,7	10	6,0	11,0	$\alpha\text{Fe} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
2	600	1,7	20	8,0	13,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
3	600	2,5	10	4,0	12,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
4	600	2,5	20	15,5	22,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
5	1000	1,7	10	11,4	16,6	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
6	1000	1,7	20	9,6	16,8	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
7	1000	2,5	10	15,5	20,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
8	1000	2,5	20	115,0	120,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Исследования кинетики электродных потенциалов и потенциодинамических поляризационных кривых позволяют сделать следующие обобщения (табл. 2). Значения электродных потенциалов в момент погружения не позволяют сделать даже предварительное заключение о пассивном состоянии поверхности стали. Более положительные значения электродных потенциалов зафиксированы на образцах, обработанных при высоких ускоряющих напряжениях (номера опытов в табл.1 и 2 идентичны). Однако при дальнейшей выдержке образцов в среде влияние  $U$  на

значения электродных потенциалов образцов выражено слабо. По кинетическим кривым установлено, что в начальные моменты времени (10–20 минут) на всех образцах отмечается сдвиг в отрицательную область значений потенциалов, а при дальнейшей выдержке на образцах 3 и 5 фиксируется смещение потенциалов в отрицательную область. Этот факт связывается с возможным образованием поверхностных пленок. Аналогичный сдвиг потенциалов в положительную область на образцах, обработанных по режиму 2, объяснить сложно, поскольку через 240 часов испытаний его внешний вид свидетельствует о протекании интенсивных коррозионных процессов. Коррозионные разрушения на поверхности образцов режима 2 выражены более резко, чем на образцах режимов 3 и 5.

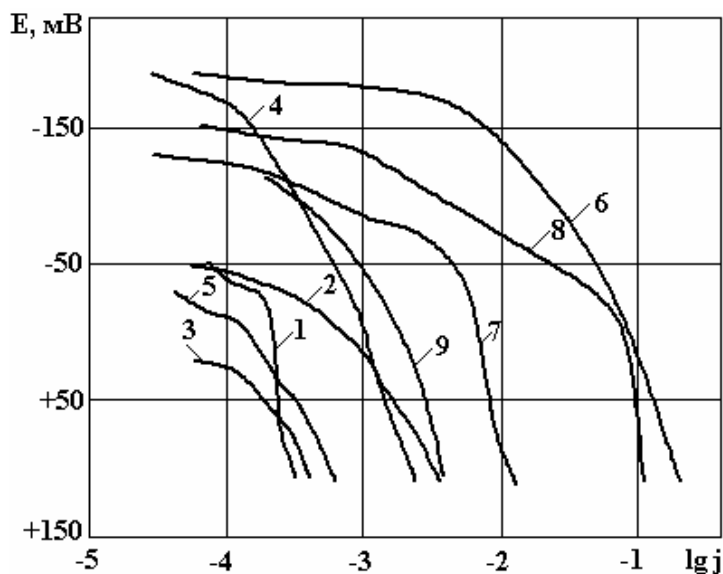
Таблица 2. Электродные потенциалы образцов стали, обработанных в разряде

№ опыта	Значения (в мВ) электродных потенциалов (по хлорсеребряному электроду сравнения) образцов стали через:			
	0 мин	30 мин	60 мин	96 час
1	-70	-120	-150	-200
2	+50	-95	-100	-245
3	-115	-190	-155	-210
4	+30	-100	-120	-270
5	-85	+90	+65	+120
6	+30	-210	-270	-280
7	+180	-85	-125	-130
8	+130	-55	-95	-270

Данные табл. 2 показывают, что наиболее благоприятным режимом обработки поверхности стали является режим 5. Близок к нему по характеру коррозионных разрушений режим 3, однако у него достаточное количество отрицательных потенциалов после длительной выдержки образцов в среде. Образцы, полученные в режиме 5, имеют минимальные изменения внешнего вида поверхности при длительных испытаниях (до 240 часов) и положительные значения электродных потенциалов (порядка +120 мВ). Это количественный показатель высокой стойкости образованных поверхностных пленок из анализа поляризационных кривых следует (см. рисунок), что образцы, обработанные в режимах 1–5, имеют более высокую коррозионную стойкость в сравнении с режимами 6–8: токи коррозионных элементов ниже, чем на необработанной стали, при одинаковых потенциалах поляризации. Наиболее сильно влияние разряда на характер коррозионных процессов проявляется на образцах, обработанных в режимах 1, 3 и 5, причем на образце 1 проявляется состояние пассивности. Несмотря на некоторые отличия в поляризационных кривых образцов 1, 3 и 5, абсолютные значения токов очень малы (доли мкА/см<sup>2</sup>). Поэтому наблюдаемые различия в ходе кривых для этих образцов считаются несущественными.

Жесткие режимы обработки поверхности стали (кривые 6–8) ухудшают коррозионную стойкость стали: сочетание высоких ускоряющих и длительной обработки определяет увеличение скорости коррозии стали почти на два порядка. Снижение времени обработки при высокой удельной мощности разряда также приводит к ухудшению стойкости исследуемого материала. Наблюдаемые закономерности объясняют следующим образом. При высоких значениях удельной мощности тлеющего разряда, что соответствует высоким энергиям ионов, на поверхности формируются пористые пленки, которые в данной среде являются эффективным катодом по отношению к стальной основе. Эффективность сформированной оксидной пленки как катода в процессе протекания электрохимической коррозии определяется, по-видимому, ее толщиной, фазовым составом и пористостью. В режимах 6–8 толщина поверхностных пленок больше, чем в режимах 1–5. Об этом можно судить как по цветовой шкале (цвета побежалости), так и по данным гравиметрического анализа и эллипсометрических исследований (табл. 1). Общеизвестный характер зависимости пористости от толщины [2–4] (снижение пористости с ростом толщины) в наших опытах нарушен. На образцах, имеющих существенно более толстые пленки (режимы 6–8), число язвенных очагов коррозии значительно больше, чем на образцах с тонкими оксидными пленками. Вероятно, развитие коррозионных процессов в случае толстых пленок опреде-

ляется значительными внутренними напряжениями в пленках, которые приводят как к укрупнению очагов коррозионного поражения, так и, возможно, к смене электрохимического механизма коррозии на механохимический механизм [4, 8].



Определенное влияние на характер поляризационных процессов оказывает предварительная выдержка образцов в среде до начала поляризации. Серия опытов по изучению влияния длительной выдержки образцов на характер электродных процессов показала, что до начала поляризации на поверхности образуются поверхностные пленки, повышающие стойкость материалов в данной агрессивной среде. Отмечено резкое снижение токов коррозионных элементов, причем на образцах, обработанных в режимах 5, 6 и 8, зафиксировано наличие области пассивности. Однако, несмотря на существенное снижение токов коррозии, на поверхности образцов режимов 6–8 видны язвенные очаги коррозии. Поэтому связывая снижение скорости коррозии с формированием пассивных слоев, не следует забывать и о возможной закупорке пор продуктами коррозии и, как следствие, о торможении анодного растворения стали в порах поверхностной пленки. В коррозионном отношении данные режимы можно считать удовлетворительными, если к внешнему виду изделия и к цвету поверхности не предъявляются повышенные требования.

Анализ катодных поляризационных кривых показал, что независимо от режима обработки токи коррозии достаточно малы и можно говорить о протекании процесса электрохимической коррозии с катодным контролем. Поскольку в процессе катодной поляризации идет восстановление поверхностных пленок, идентичность катодных потенциодинамических поляризационных кривых является качественным доказательством сходства химического и фазового составов поверхностных пленок и согласуется с данными эллипсометрических исследований и фазового анализа (табл. 1).

В целом по данным электрохимических исследований можно сделать следующие выводы:

1) обработка поверхности стали в тлеющем разряде переменного тока сопровождается формированием поверхностных оксидных пленок, обеспечивающих снижение скорости коррозии основы в нейтральных жидких средах;

2) наиболее качественные в коррозионном отношении пленки формируются при ускоряющих напряжениях на подложке порядка 900–1000 В, плотностях тока разряда 1,7–2,0 мА/см<sup>2</sup> и времени обработки 8–10 минут.

Определенные экспериментальные режимы выращивания оксидных поверхностных пленок могут быть использованы при разработке технологических процессов предварительной защиты различных металлических изделий в условиях складского хранения продукции и в жестких режимах эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Наумова Е.Н., Калинин А.Ю., Костржицкий А.И.* Пассивные пленки на поверхности конструкционных материалов и их защитные свойства // Холодильна техніка і технологія. 2001. № 5 (74). С. 46–51.
2. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н.* Защитные вакуумные покрытия на стали. М.: Машиностроение, 1971. 250 с.
3. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н.* Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976. 358 с.
4. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В.* Многокомпонентные вакуумные покрытия. М.: Машиностроение, 1987. 208 с.
5. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме /А.И.Костржицкий, В.Ф.Карпов, М.П.Кабанченко, О.Н.Соловьева. М.: Машиностроение, 1991. 178 с.
6. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1965. 465 с.
7. *Файнштейн А.И., Литовченко Н.А.* Изменение свойств оксидной пленки на железе в процессе роста. Журнал физической химии. 1980. Т. LIY, № 3. С. 801–803.
8. *Kostrjitskiy A.I., Kalinkov A.Yu.* The new mechanism of corrosion in pore of cathode coatings on steel. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application / Proc/ of YI Ukrainian-Polish Symposium, Odessa, 2001, 9–13 September, p.109–113
9. *Файнштейн А.И., Ройх И.Л., Литовченко И.А.* О химическом взаимодействии пленок, получаемых методом испарения металлов в вакууме, с окислом на подложке // Журнал физической химии. 1979. Т. LIII. № 5. С. 1079–1082.
10. *Файнштейн А.И., Кабанченко М.П.* Окислительно-восстановительные процессы на поверхности стали при нагреве в вакууме // Известия АН СССР, сер. Металлы. 1977. № 4. С. 183–188.

*Поступила 08.11.06*

### **Summary**

The regularities of corrosive-electrochemical behaviour oxide of iron ionic - plasma covers on steel in neutral mediums are considered. The quantitative data about influencing of the researches of kinetics of electrode potentials and potentiodynamic of polarization curves. The recommendations about the possibility of using of ionic – plasma covers for a guard of dilute steels from corrosion are proposed.

---

## ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО КАТОДА С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Энгельса, 7, Иваново, 153000, Россия  
Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия*

### Введение

В физике тлеющего разряда основную роль играют граница раздела фаз и процессы переноса заряженных и нейтральных частиц через эту границу между раствором и плазмой. Имеются литературные данные по измерениям катодного падения потенциала при различных условиях, таких как диапазон давлений, токов [1], природы плазмообразующего газа [2, 3], и кислотности раствора [4] при использовании разбавленных растворов электролитов в качестве катодов. В данной работе решалась задача по изучению влияния начальной кислотности растворов хлоридов щелочных металлов на катодное падение потенциала и напряженность поля в положительном столбе в диапазоне средних концентраций растворенных солей.

### Методика эксперимента

В экспериментах использовалась двойная ячейка с рабочим объемом раствора 250 мл. Форма ячейки, схема которой представлена в [5], позволяет исключить изменение межэлектродного расстояния за счет испарения раствора. Выходы ячейки соединены шлангом, помещенным в перистальтический насос, обеспечивающий циркуляцию раствора, скорость циркуляции 60 мл/мин.

Измерения распределения потенциала в положительном столбе производились методом перемещающегося анода. Данный метод предполагает независимость свойств плазмы от длины положительного столба. Длина разрядного промежутка изменялась от 0,5 до 1,5 мм, с шагом 0,1 контроль за перемещениями проводился катетометром В 670.

Падение напряжения на разрядном промежутке измеряется при помощи цифрового ампервольтметра Ф-30. Жидкими катодами служили растворы LiCl, NaCl, KCl в диапазоне концентраций 0,05–1 моль/л. Начальная кислотность растворов менялась в диапазоне 1,5–12, подкисление растворов осуществлялось добавлением HCl, а подщелачивание – соответствующего раствора гидроксида.

Экстраполяция зависимости потенциала в столбе разряда от длины зоны плазмы к нулевому межэлектродному расстоянию дала возможность определить катодное падение потенциала, а напряженность поля в положительном столбе разряда определялась как первая производная распределения

напряжения  $E = \frac{dU}{dX}$ .

### Результаты и обсуждение

Типичные распределения потенциала при различных начальных значениях кислотности раствора представлены на рис. 1. Полученные экспериментальные данные по зависимостям от начальной кислотности раствора электролита показали, что ярко выраженной зависимости в случае солей LiCl и NaCl не наблюдается (рис. 2), тогда как данные для KCl, представленные на рис. 3 и 4, свидетельствуют об антибатном поведении катодного падения потенциала и напряженности электрического поля в положительном столбе. В области кислых растворов рост pH сопровождается довольно существенным уменьшением катодного падения потенциала. Напряженность электрического поля в положительном столбе в этой области растет. При pH~4 обе величины скачкообразно изменяются в направлении, обратном первоначальному, после чего возобновляется их плавное изменение в первоначальном направлении. Таким образом, возрастание катодного скачка потенциала соседствует с уменьшением напряженности электрического поля в столбе, и наоборот. Из литературных данных

[6, 7] известно, что атомы калия имеют почти втрое меньшую энергию ионизации и вчетверо большее сечение ионизации, чем молекулы воды. Это должно привести к константе скорости ионизации атомов калия, на порядки величины превышающей константу скорости ионизации молекул воды. Ясно, что этот механизм более ярко проявляется в случае раствора соли калия (по сравнению с натрием и литием), но еще контрастнее должен проявляться при использовании растворов солей рубидия и цезия.

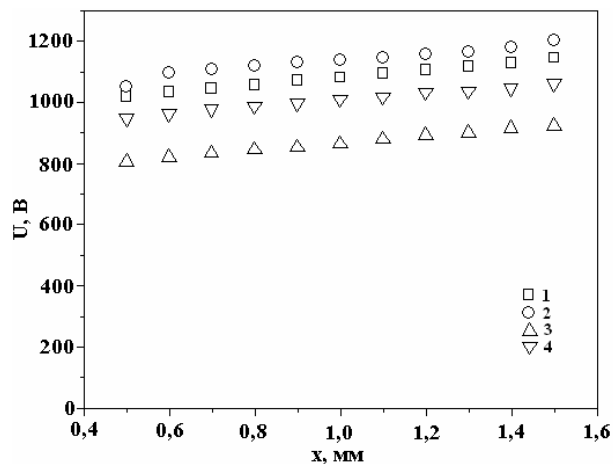


Рис. 1. Распределение потенциала в положительном столбе разряда с различными начальными значениями pH раствора NaCl с концентрацией 0,5 моль/л, током разряда 30 мА: 1 – 1,54; 2 – 3,43; 3 – 4,13; 4 – 12,34

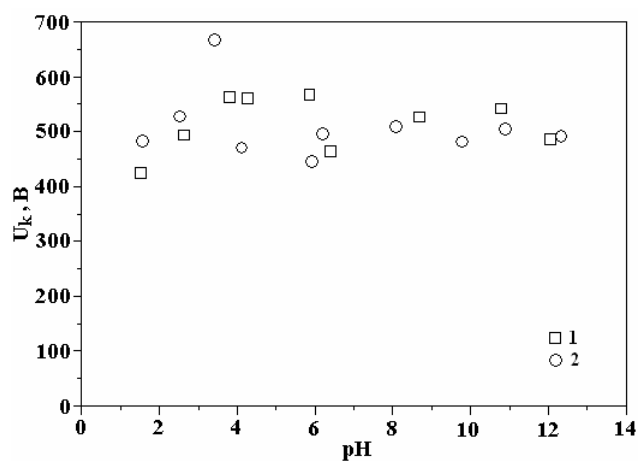


Рис. 2. Зависимость катодного падения потенциала от начальной кислотности растворов LiCl (1) и NaCl (2) с концентрацией 0,5 моль/л и током разряда 30 мА

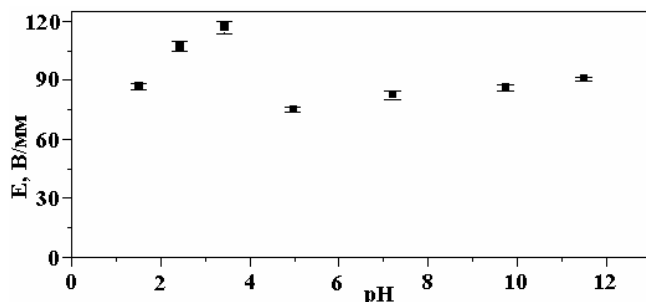


Рис. 3. Влияние начальной кислотности раствора хлорида калия на напряженность поля в положительном столбе тлеющего разряда с электролитным катодом. Концентрация соли 0,5 моль/л, ток разряда 30 мА

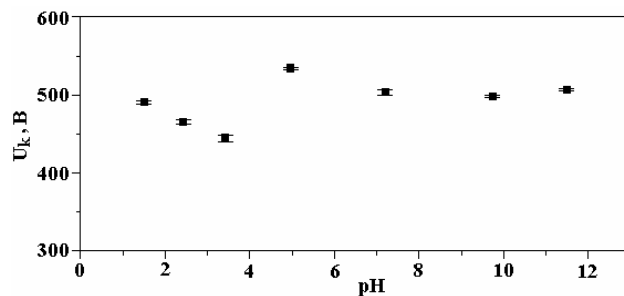


Рис. 4. Катодное падение потенциала как функция начальной кислотности раствора KCl с концентрацией 0,5 моль/л и током разряда 30 мА

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что при увеличении концентрации атомов металла растворенного вещества в зоне плазмы наблюдается тенденция к антибатному поведению катодного падения и напряженности поля в положительном столбе разряда, что представлено на рис. 3 и 4.

Зависимость напряженности поля проходит через минимум. С одной стороны, уменьшение напряженности поля происходит за счет увеличения ионизированных атомов металла и облегчения горения разряда, с другой – с увеличением концентрации атомов щелочных металлов растворенного вещества повышается скорость гибели зарядов за счет рекомбинации за пределами разряда, так как константа рекомбинации ионизированных атомов с электронами больше, чем у ионов  $H^+ H_2O^+$ , и др.

Поведение катодного падения в основном определяется двумя характеристиками: коэффициентом ионизации и коэффициентом эмиссии электронов из раствора электролита. Уменьшение катодного падения потенциала объясняется монотонным ростом коэффициента ионизации. А о коэффициенте эмиссии электронов пока нет независимых данных, по которым можно точно описывать поведение катодного падения. Можно только сделать вывод о том, что изменение состава раствора влияет на коэффициент эмиссии и эта зависимость имеет другой знак.



Отличие теории разряда с электролитными электродами от существующей классической теории тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами заключается в том, что химический состав зоны плазмы определяется процессами переноса компонентов раствора и, таким образом, формируется самим разрядом.

При приложении между раствором электролита и находящимся в газовой фазе металлическим анодом напряжения, достаточного для пробоя газоразрядного промежутка, зажигается разряд, начальный состав газовой фазы которого включает воздух (или другой плазмообразующий газ) с парами воды, давление которых определяется начальной температурой системы. В начальный период установятся катодное падение потенциала и напряженность поля в столбе, определяемые коэффициентом эмиссии электронов из раствора под действием бомбардировки ионами, образующимися в плазме начального химического состава, и ионизацией ударами электронов основных компонентов исходной газовой фазы. Зажигание разряда инициирует начало переноса компонентов раствора в газовую фазу, что меняет химический состав газовой фазы и, следовательно, условия баланса зарядов в плазме и ее свойства. Поскольку горение разряда сопровождается также изменением химического состава раствора, в процессе горения может меняться коэффициент эмиссии электронов из раствора.

Аналогичным образом взаимосвязанные изменения свойств границы раздела фаз плазма-раствор и свойств плазмы должны наблюдаться при целенаправленных изменениях состава и свойств раствора.

*Энергия и сечение ионизации в максимуме для молекулы воды и атомов щелочных металлов*

	H <sub>2</sub> O	Li	Na	K	Rb	Cs
$E_i$ , эВ	12,6	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
$Q_i$ , $10^{-16}$ см <sup>2</sup>	2	4,2	4,2	8,7	14	12

Как видно из данных, приведенных в таблице, атомы щелочного металла имеют почти втрое меньшую энергию ионизации и в несколько раз большее сечение ионизации, чем молекулы воды. Это должно привести к константе скорости ионизации атомов щелочного металла на порядки величины, превышающей константу скорости ионизации молекул воды. Это значит, что вклад ионизации щелочного металла в общую скорость ионизации может быть большим даже при относительно мягких условиях разряда (разбавленные растворы, малые токи).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hickling A., Ingram M.D.* Contact glow discharge electrolysis // *Trans. Faraday. Soc.*, 60 (1964), part 4. P. 783–793.
2. *Hickling A., Linacre J.K.* Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulfate // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 711–720.
3. *Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р.* Энергетические характеристики разрядов в атмосфере между электролитом и медным анодом // *Физика и химия обработки материалов.* 1985. № 4. С. 58–64.
4. *Cserfalvi T., Mezei P.* Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge // *J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 813–819.
5. *Хлюстова А.В., Максимов А.И., Сафиуллина Е. М.* Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитными катодами // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 4. С. 79–82.
6. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
7. *Kieffer L.J.* Low – energy electron – collision cross – section data. Part I: Ionization, Dissociation, Vibrational Excitation Atomic Data // *Journal of devoted to complications of experimental and theoretical results in atomic physics.* 1969. V. 1. N 1. P. 18–89.

*Поступила 24.11.06*

## Summary

The dependences of electrolyte cathode properties influence on electrical features of glow discharge a namely, cathode potential fall and electric field strength in positive column were obtained for alkali metal chloride solutions. The antibatic behaviour of cathode potential fall and electric field strength at condition of acidity electrolyte cathode variation was displayed. The pronounced character of behaviour was found for KCl solution. It was suggested the mechanism of this behaviour based on taking into account alkali metal atoms ionisation deposit.

## ОСОБЕННОСТИ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕН-ФИБРОИН

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 31а, г. Баку, Az1143, Республика Азербайджан*

**Введение.** Создание активных полимерных композиционных материалов с улучшенными пьезо-, пироэлектрическими и электретными свойствами стимулирует проведение экспериментальных работ по изучению степени взаимодействия полимера с наполнителями, а также связи между молекулярной подвижностью макромолекул на границе фаз с наполнителями и особенностями поляризационных процессов в них.

В последнее время для анализа динамической структуры полимеров и композиционных материалов на их основе наряду с такими традиционными методами, как механическая спектрометрия, ЯМР, ЭПР диэлектрические испытания, электретно-термический анализ (ЭТА) и др., успешно применяется и метод радиотермолюминесценции (РТЛ) [1–4]. Под динамической структурой понимается молекулярная подвижность структурных элементов, играющих роль кинетических единиц в релаксационных процессах.

Как показали предыдущие работы [5–6], одним из эффективных способов модификации структуры и свойств полимеров является введение наполнителей органической природы. Известно также [4], что обработка ионизирующим излучением композиционных материалов открывает новые возможности в этом направлении. С другой стороны, стабильность вышеназванных электроактивных свойств полимерных композитов определяется релаксационными процессами, происходящими при нагревании образца и связанными с молекулярной подвижностью, а также включающими движение отдельных больших и малых кинетических единиц полимеров. В этом отношении интересно и важно как с теоретической, так и с практической точки зрения изучение влияния полярной органической добавки на релаксационные процессы и электроактивные свойства композитов. Известно, что важные для свойств полимеров характеристики закладываются при синтезе [7, 8], поэтому исследования следует начать с исходного полимера.

Исходя из вышеизложенного, для исследования воспользовались и ЭТА, который чрезвычайно чувствителен к любым изменениям в образце и позволяет получать информацию об интенсивности релаксационных процессов в композиционных многофазных системах. Кривая РТЛ полимера представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации стабилизированных в процессе облучения при низкой температуре зарядов. Пики свечения появляются при увеличении скорости рекомбинации зарядов в интервале релаксационного или фазового переходов в полимере, поэтому положение пиков свечения (пиков РТЛ) тесно связано с состоянием аморфных областей в полимере, в частности с положением релаксационных и фазовых переходов [1–4].

В данной работе излагаются результаты исследования радиотермолюминесценции и электретных свойств ПЭВП (и композитов на его основе), содержащего распределенную в объеме полярную органическую добавку фиброина натурального шелка (до 50% об.) с химической формулой  $C_{15}H_{23}N_5O_6$ .

**Экспериментальная часть.** Образцы в виде диска толщиной (100–150) мкм получали из гомогенной смеси порошков полимер-фиброин. Полимерной фазой служил ПЭВП. Образцы для исследований помещали на дно нержавеющей чашки диаметром 8 мм, покрывали нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле при давлении  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па, запаивали ее и охлаждали до температуры 77 К погружением в сосуд Дюара с жидким азотом. Время вакуумирования  $t$ , необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$t = h^2/4K,$$

где  $h$  – толщина пленок,  $K$  – коэффициент диффузии в полимере  $\approx 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с [4].

Облучения проводили  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  на установке К-25 при температуре жидкого азота. Мощность дозы составляла  $3,3 \cdot 10^3$  Гр/ч. РТЛ снимали на приборе ТЛГ-69М [1] при скорости нагрева 12 град/мин и в интервале температур от 77 до 273 К. Воспроизводимость положения максимумов РТЛ, как правило, составляла 2–3 градуса. Свечения образца, регистрировавшиеся в интервале 300–820 нм фотоэлектронным умножителем ФЭУ-51, преобразовывались в электрический сигнал, а затем записывались на ленту электронного самописца. Температура образца регистрировалась термомпарой медь-константан.

Для исследования коронозелктретов использовали образцы диаметром 40 мм, которые перед началом эксперимента тщательно обезжировали. Их поляризация со стороны неметаллизированной поверхности осуществлялась отрицательной короной при напряжении 7 кВ на основе системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 1 см от поверхности образца. Время поляризации составляло 300 секунд. Электретная разность потенциалов определялась сразу же после поляризации и стабилизации (через 30 суток) компенсационным методом.

**Результаты и их обсуждение.** На рис.1 приведены спектры термолюминесценции фиброина натурального шелка и ПЭВП (кривые 1 и 2), а также полученных на их основе композитов (кривые 3–6) с различным объемным содержанием фиброина, облученного при дозе  $1 \cdot 10^4$  Гр. В температурном интервале (100–273) К кривая высвечивания РТЛ исходного ПЭВП, не содержащего растворенного кислорода, имеет два максимума при температурах 150, 220 К и перегиб в районе 190 К. Переход, наблюдающийся при 150 К (ярко выраженный низкотемпературный пик), по положению и величине энергии активации, которая составляет 0,13–0,15 эВ, относится к движению нескольких метиленовых групп в аморфных областях полиэтилена. Слабовыраженный высокотемпературный второй пик в области стеклования при 220 К обусловлен подвижностью сегментов в различных структурных областях (аморфная фаза, межфазный слой и аморфные участки в лучах сферолитов). В случае чистого фиброина натурального шелка наблюдали широкую кривую РТЛ с максимумом при 168 К. Интенсивность  $J$  свечения при этом намного меньше интенсивности свечения ПЭВП.

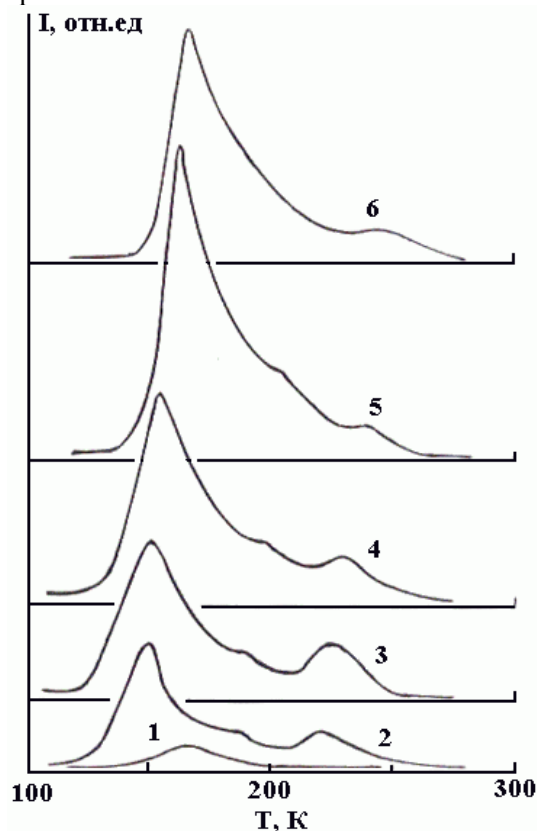


Рис. 1. Радиотермолюминесценция фиброина натурального шелка, ПЭВП и композитов на их основе: 1 – фиброин натурального шелка; 2 – ПЭВП; 3 – ПЭВП + 5% об.фиброин; 4 – ПЭВП + 10% об.фиброин; 5 – ПЭВП + 30% об.фиброин; 6 – ПЭВП + 50% об.фиброин.  
Поглощенная доза –  $1 \cdot 10^4$  Гр

Модификация ПЭВП введением фиброина натурального шелка приводит к следующим изменениям на кривых РТЛ: до 30% об. содержания наполнителя в ПЭВП значительно увеличивает интенсивность свечения в низкотемпературной области, при этом происходит смещение температуры максимума свечения и наблюдаемого перегиба в сторону более высоких температур (от 150 до 162 К и от 190 до 203 К соответственно); при содержании фиброина натурального шелка 50% об. интенсивность свечения уменьшается, температура максимума возрастает до 168 К, а перегиб исчезает; при содержании наполнителя 5% об. пик стеклования при 220 К увеличивается; большое содержание наполнителя приводит к подавлению и сдвигу (до 241 К) пиков стеклования, и при 50% об. этот пик почти полностью исчезает.

Введение наполнителя в полиолефины приводит к химическому и физическому изменению молекулярной структуры полимеров. В частности, макромолекулы в наполненных полиолефинах могут иметь определенное количество перенапряженных связей. Характер изменения тех или иных свойств в композиции зависит в основном от доли полимера, находящегося в граничных слоях, от степени межмолекулярного взаимодействия в данной системе и гибкости цепей полимера.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности пиков от содержания фиброина в полимере  $J = f(C)$  для низкотемпературного максимума свечения. Видно, что при введении до 30% об. фиброина в полимер интенсивность свечения последнего растет, а затем уменьшается. Такая сложная зависимость интенсивности свечения от содержания наполнителя объясняется следующим образом: интенсивность света при определенной температуре пропорциональна скорости рекомбинации электронов:

$$J \sim \Phi \frac{dn}{dt}.$$

Здесь  $\Phi$  – доля электронов, вызывающих эмиссию света. Большинство электронов, обуславливающих люминесценцию облученного композита, высвобождаются при разрушении полостей ловушек. Выходит, что до 30% об. содержания наполнителя число ловушек для электронов растет, а затем происходит разрушение электронных ловушек, и, следовательно, число электронов, захваченных на ловушках, уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности свечения.

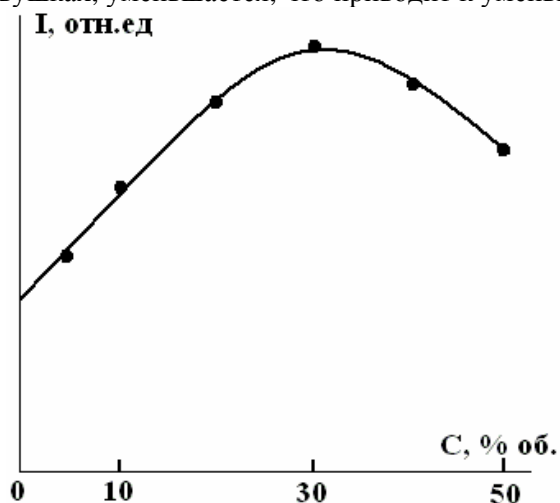


Рис. 2. Зависимость интенсивности низкотемпературного пика РТЛ от объемного содержания фиброина натурального шелка

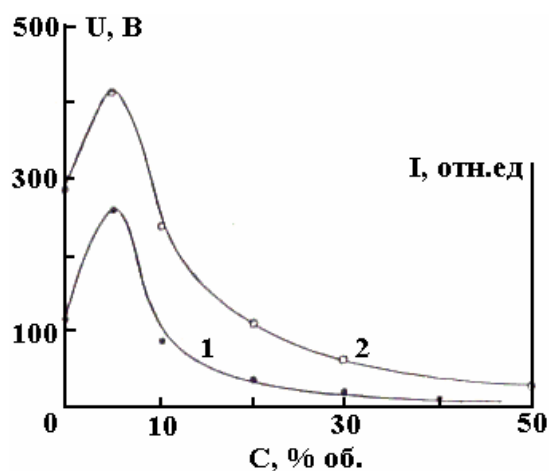


Рис. 3. Зависимости интенсивности пика стеклования (кривая 1) и стабилизированной третьей разности потенциала (кривая 2) коронных разрядов композита ПЭВП + фиброин. Поглощенная доза –  $1 \cdot 10^4$  Гр.; режим поляризации  $U_n = 7$  кВ,  $t_n = 300$  с

С увеличением объемного содержания наполнителя и, следовательно, доли полимера, находящегося в граничных слоях, уменьшается молекулярная подвижность полимерных цепей и их кинетических единиц, ответственных за формирование РТЛ. Это и обуславливает сдвиг низкотемпературного пика свечения.

Сдвиг пиков стеклования в сторону высоких температур при большом содержании наполнителя связан с резким возрастанием числа перенапряженных химических связей, а также с усилением понижения сегментальной подвижности макромолекул вблизи твердой поверхности наполнителей, что обуславливает уменьшение скорости рекомбинации электронов, и в итоге при содержании фиброина  $C = 50\%$  об. пик стеклования исчезает.

Исследования электретных свойств композиции ПЭВП+фиброин натурального шелка показали, что введение наполнителя монотонно уменьшает первоначальную разность потенциалов  $U_0$ , а стабилизированная разность потенциалов  $U$  имеет экстремальный характер, а именно – сначала  $U$  растет, достигает максимума при концентрации 5% об., а затем уменьшается и становится даже меньше, чем  $U$  электрета из исходной матрицы ПЭВП (рис. 3, кривая 1). Можно предполагать, что электретная разность потенциалов, являющаяся суперпозицией поля инжектированных зарядов и ориентированных по полю диполей фиброина, сначала растет, достигает максимума, а затем уменьшается за счет роста концентрации ориентированных диполей фиброина в композите. Ясно, что при больших содержаниях фиброина дипольно ориентационная поляризация может полностью компенсировать поле инжектированных зарядов (гомозарядов), что и наблюдается экспериментально. Следует также отметить, что при уменьшении доли полимера в композите уменьшается и концентрация локализованных зарядов, в поле которых происходит ориентация диполей фиброина.

Временная зависимость электретной разности потенциала  $U$  показала, что электрет из композита ПЭВП+ 5% об. фиброин является достаточно стабильным и может представлять интерес для практического применения.

Зависимость интенсивности высвечивания в области стеклования композита ПЭВП+фиброин также имеет экстремальный характер (рис. 3, кривая 2) с максимумом при 5% об. содержания фиброина. Это показывает, что при объемном содержании фиброина  $C = 5\%$  об. структурные изменения, которые происходят в полимерной фазе при ее наполнении, определяющие спектр локализованных уровней в квазизапрещенной зоне полимера, являются оптимальными с точки зрения стабилизации зарядов (образуются достаточно глубокие центры захвата зарядов со сравнительно высокой энергией активации). Этим и объясняются более стабильные электретные свойства композита ПЭВП + 5% об. фиброина.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что изменения молекулярной структуры ПЭВП введением в нее фиброина натурального шелка и радиационного модифицирования проявляют себя в изменениях спектров РТЛ. Комплексное исследование РТЛ и электретных свойств композитов ПЭВП+фиброин показало, что изучением РТЛ спектров композитов можно прогнозировать формирование в них высокого электретного состояния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М., 1991. 128 с.
2. Казаков В.П., Коробейникова В.М., Рыкова В.В. Радиотермолюминесценция алкилсульфоксидов // Химия высоких энергий. 1998. Т.32. № 1. С. 26–30.
3. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В., Пантюхин А.А., Озерин А.М., Бакеев Н.Ф. Особенности радиотермолюминесценции реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена // ВМС. А.2003. Т. 45. № 4. С. 588–596.
4. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку.: Элм, 2001, 327 с.
5. Багиров М.А., Исмайлова Р.С., Кулиев М.М., Нуриев М.А. Влияние добавок фиброина натурального шелка на зарядное состояние полиэтилена // Знание, сер. Физика, математика, науки о земле. 2004. № 2. С. 42–45.
6. Абасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., Кулиев М.М., Рашидов С.Ф. Влияние магнитного поля на изменение электрофизических свойств полиэтилена высокого давления и композиций на его основе // ВМС. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1060–1064.
7. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.K., Song J.K. // Polymer. 2000.V. 41. No 4. P. 1355.
8. Cook J.T.E., Klein P.G., Ward I.M., Brain A.A., Farrar D.F., Rose J. // Polymer. 2000. V. 41. No 24. P. 8615.

Поступила 24.11.06

## Summary

In the given work results of research radiothermoluminescence and electrets properties HDPE and composites on his basis, containing the polar organic additive distributed in volume fibroin natural silk (up to 50 % are stated about). Thus it is established, that changes of molecular structure HDPE by introduction in it of fibroin natural silk and radiating modifying, prove in changes of spectra RTL. Complex research RTL and electrets properties of composites HDPE+fibroin has shown, that studying RTL of spectra of composites it is possible to predict formation high electrets conditions in them.

## МАГНИТНОЕ ПОЛЕ КАК ФАКТОР ИНТЕНСИФИКАЦИИ ВЛАГОПЕРЕНОСА В МАКРОКАПИЛЛЯРАХ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,  
ул. Бандеры, 12, г. Ровно, 33028, Украина*

Большинство природных и используемых в производстве тел представляют собой влажные твердые дисперсные системы, имеющие разветвленную сеть трещин, пор и капилляров, различных форм и размеров. В таких телах, если не принять специальные меры, всегда присутствует вода в жидкой или паровоздушной фазе. Жидкая вода – активный растворитель, поэтому в порах и капиллярах всегда имеются растворы электролитов и неэлектролитов, то есть влажные твердые дисперсные системы являются многофазными и многокомпонентными системами. Поэтому внешние силовые поля должны вызывать движение незакрепленных фаз. В случае неоднородных электрических полей это четко доказано теоретически и экспериментально в работах А.В. Лыкова, Н.В. Чураева, М.К. Бологи, М.С. Панченко и других.

Наиболее существенной составляющей объемной плотности пондеромоторных сил [1], действующих на жидкость со стороны внешнего электрического поля, является слагаемое  $f_e = \rho_e \vec{E}$ , где  $\rho_e$  – плотность электрических зарядов (ионов и других заряженных частиц) в жидкости,  $\vec{E}$  – напряженность поля в данной точке объема жидкости или пара. Гидратированные ионы, приобретая дополнительную составляющую скорости, дрейфуют преимущественно в одном направлении, увлекая за собой воду вне гидратных оболочек и тем самым увеличивая внутренний влагоперенос в капиллярах и порах. Эта составляющая действует как в однородном, так и в неоднородном поле.

Магнитные заряды (монополи Дирака) в природе не проявляются, и нет прямого аналога силе  $\rho_e \vec{E}$ , действующей на влагу, как в случае постоянного однородного электрического поля. Поэтому возможное силовое воздействие на воду, как диамагнетик, может оказывать только неоднородное магнитное поле. Это отметил еще А.В. Лыков в монографии [2], где приведено выражение для плотности потока воды  $j_m$  в капиллярно-пористых коллоидных телах в постоянном неоднородном магнитном поле:

$$\vec{j}_m = -a_m^m \rho_0 \pi_m \nabla B, \quad (1)$$

где  $a_m^m$  – коэффициент магнитодиффузии влаги;  $\rho_0$  – плотность пористой твердой фазы;  $\pi_m$  – магнитная поляризация образца;  $B$  – индукция магнитного поля.

Из рисунка, приведенного в [2, с. 431], видно, что наличие постоянного неоднородного магнитного поля значительно ускоряет капиллярное впитывание как элементарным капилляром, так и пористым телом. Там же указывается, что при  $\nabla B$  порядка 1250 (к сожалению, не приводится единица измерения) вязкость дистиллированной воды уменьшается примерно в 1,5 раза. Однако высота капиллярного подъема, определяемая формулой Жюрена, не зависит от наличия магнитного поля. Отсюда следует, что магнитное поле влияет только на кинетику капиллярного впитывания.

Из приведенных экспериментальных данных нельзя сделать однозначного вывода, какой же фактор, силовой или вязкостный, играет решающую роль. В [3] показано, что неоднородное магнитное поле влияет на процесс диффузии молекул воды в силикагеле КСМ–5, картофельном крахмале и целлюлозе. Это влияние представлено некоторым увеличением коэффициента диффузии влаги в указанных микропористых телах. Предполагается, что причина, обуславливающая характер этих изменений, – силовое воздействие поля на отдельные молекулы воды. В [4] указывается, что коэффициенты переноса молекулярных газов, в частности теплопроводности, изменяются в постоянном магнитном или электрическом поле – эффект Сенфтлибена. В основе этого явления лежит зависимость сечения взаимодействия несферических молекул от их ориентации (от угла между направлением от-

носительной скорости сталкивающихся молекул и их моментами вращения). Внешнее магнитное или электрическое поле вызывает прецессию магнитных или дипольных моментов молекул, вследствие чего происходит эффективное увеличение сечения взаимодействия и, следовательно, изменение коэффициентов переноса. С ростом гигроскопического влагосодержания, то есть с уменьшением количества молекул пара при их адсорбции, когда образуется полимолекулярная пленка и уменьшается объем свободного пространства для их перемещения, это влияние уменьшается, и при достижении максимального гигроскопического влагосодержания оно практически исчезает. При этом состоянии микрокапилляры заполнены жидкой водой – влагой капиллярной конденсации. При силовом воздействии магнитного поля на влажное порошкообразное тело вода могла бы перетекать в макрокапилляры, увеличивая влагосодержание пористого образца при относительной влажности паровоздушной среды, равной единице. Но этого не происходит. Отсюда следует, что на движение воды в макрокапиллярах, а тем более в капиллярных трубках, где на скорость переноса воды существенно влияет гравитационное поле, воздействие неоднородного магнитного поля должно быть ничтожно малым.

С другой стороны, в [5] указывается, что еще Н.А. Умов, исследуя свободное капельное истечение диамагнитной и парамагнитной жидкостей в магнитном поле, наблюдал деформацию капель в зависимости от величины напряженности и градиента поля. Изменение скорости каплеобразования приближенно удовлетворяет равенству  $\tau_0 P \approx \tau P_0$ , где  $\tau_0$ ,  $\tau$  – время истечения равного количества капель без поля и в поле,  $P_0$  и  $P$  – соответственно величины их веса. В этой же работе имеется ссылка на работы С.Г. Романовского, Е.А. Раскина, А.П. Замбрана, в которых отмечено, что капиллярная пропитка порошка кварца 10% раствором NaCl показала увеличение скорости пропитки в неоднородном поле и влияние на кинетику капиллярного поднятия ртути. В [5] приводятся также результаты собственных экспериментальных исследований явления деформации капель жидкости при истечении из капилляра в неоднородном магнитном поле. В [6] обобщены и проанализированы результаты исследований и широкого практического применения магнитной обработки водных систем. Отмечается увеличение поверхностного натяжения водных систем после магнитной обработки в пределах 1–3 мН/м. Но авторы по-разному интерпретируют эти изменения. В [7] отмечается, что вода – это открытая система, которая активно обменивается с внешней средой и энергией, и веществом. Например, нельзя избежать взаимодействия воды с газами – их выделения или растворения, поскольку предварительное удаление из воды газов (откачкой или кипячением) может коренным образом изменить исследуемую воду. В ней всегда имеются ионы, в том числе и в дистиллированной. Таким образом, изменчивость свойств и разнообразные опыты с водой – это ее специфические атрибуты. Можно полагать, что трудность лабораторной оценки изменений свойств воды после магнитной обработки имеет ряд причин.

Из сказанного следует, что в наибольшей мере магнитная обработка влияет на свойства гетерогенных водных систем, что, возможно, является следствием своеобразного «умножающего» действия развитой поверхности раздела фаз и, естественно, сохраняется длительное время (в ряде случаев она необратима) [6].

Наипростейшей моделью реального влажного капиллярно-пористого тела является цилиндрический капилляр, в котором движется жидкость, например при впитывании воды. Поскольку среди других соединений наиболее крупную и разнообразную группу в земной коре составляют соединения кремния с кислородом, которые активно взаимодействуют с водой по механизму физической адсорбции, ограниченно растворяясь в ней, то в качестве объекта исследования была выбрана кварцевая капиллярная трубка диаметром 0,2 мм. Опыты производили с дистиллированной водой, находящейся в равновесии с газами воздуха (удельная электропроводность воды  $85 \text{ мкСм} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Длина трубки составляла 1 м. Такая длина обусловлена тем, что в конце скорость впитывания очень маленькая и можно обнаружить силовое влияние магнитного поля на этот процесс. Чтобы исключить влияние гравитационного поля на движение жидкости, капиллярная трубка располагалась горизонтально. Влияние гидростатического давления жидкости в сосуде на ее движение в капиллярной трубке исключалось установлением и поддержанием на верхнем крае сосуда поверхности жидкости. На этом же уровне находилось и входное отверстие трубки. Горизонтальное положение трубки обеспечивалось ее размещением на координатном столике с микрометрическим винтом и контролировалось микрокатетометром КМ-6. Положение движущегося мениска определялось использованием автоматизированной системы, которая базируется на компьютерном анализе изображения мениска жидкости, сформированного оптической системой телекамеры. Это позволяло получать на мониторе и в записи графические зависимости  $l(\tau)$  и  $dl/d\tau$  ( $\tau$ ). Длина столбика жидкости  $l$  фиксировалась с точностью  $\pm 1$  мм и 0,1 с по времени движения жидкости. Капиллярную трубку чистили, выдерживая ее на протяжении двух суток в хромовой смеси, промывали в дистиллированной воде, затем сушили сжатым воздухом. При капил-

лярном поднятии воды в очищенной таким образом кварцевой трубке  $\cos\theta \approx 0,98$ . Диаметр и конусность капиллярной трубки контролировали длиннофокусным микроскопом КМ-6. Диаметр измерялся с точностью  $\pm 3$  мкм. Конусность трубки не превышала  $10^{-5}-10^{-6}$ .

Для создания магнитного поля использовался постоянный магнит с диаметрами полюсов  $11 \cdot 10^{-2}$  м и расстоянием между ними  $7 \cdot 10^{-3}$  м. Между ними по диаметру располагался концевой участок капиллярной трубки. Она заканчивалась в средней точке между полюсами. Напряженность однородного поля  $H$  по оси между ними составляла  $2,16 \cdot 10^5$  А/м. Для создания резко неоднородного поля полюса раздвигались (они перемещались по салазкам) на  $6 \cdot 10^{-2}$  м и на один из полюсов накладывался конусный наконечник с основой, равной площади полюса, и высотой  $3 \cdot 10^{-2}$  м. Трубка входила извне магнита, перпендикулярно к оси магнита, и ее конец находился в непосредственной близости к вершине конусной насадки. Пространственное распределение напряженности магнитного поля определялось с помощью приборов ИМИ-1, Щ-30, и путем численного дифференцирования находили градиент поля  $\nabla H$  для определенного расстояния, на котором располагался движущийся мениск. Градиент поля изменялся от нуля вне магнита до  $2 \cdot 10^8$  А/м<sup>2</sup>.

Как известно, на тело с магнитным моментом  $p_m$  в неоднородном магнитном поле действует сила, составляющая которой по оси  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) равна

$$F_{\alpha} = p_m \frac{dH}{d\alpha}. \quad (2)$$

Поскольку магнитный момент определяется формулой

$$p_m = m\chi H, \quad (3)$$

где  $m$  – масса образца,  $\chi$  – магнитная восприимчивость на единицу массы образца, то соотношение (2) при  $\alpha = x$  можно записать в виде ( $H \cong H_x$ )

$$F_x = m\chi H \frac{dH}{dx}. \quad (4)$$

Следовательно, на массу столбика воды, находящейся в неоднородном магнитном поле, должна действовать сила (4). Поскольку вода – диамагнетик, то эта сила направлена против градиента поля и должна тормозить процесс впитывания. Тогда уравнение Порхаева [8] для средней по сечению скорости  $\bar{v}_m$  движения мениска в неоднородном магнитном поле запишется в виде

$$\bar{v}_m = \frac{dl}{d\tau} = \frac{r_0^2 \rho}{8\eta} \left( \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0 \rho l} - \frac{f_m}{\rho} \right), \quad (5)$$

где  $r_0$  – радиус капилляра,  $\eta$  – вязкость,  $\rho$  – плотность воды,  $\sigma$  – поверхностное напряжение;  $\theta$  – краевой угол смачивания,  $f_m$  – сила, действующая со стороны поля на единицу объема вещества:

$$f_m = \rho\chi H \frac{dH}{dx}. \quad (6)$$

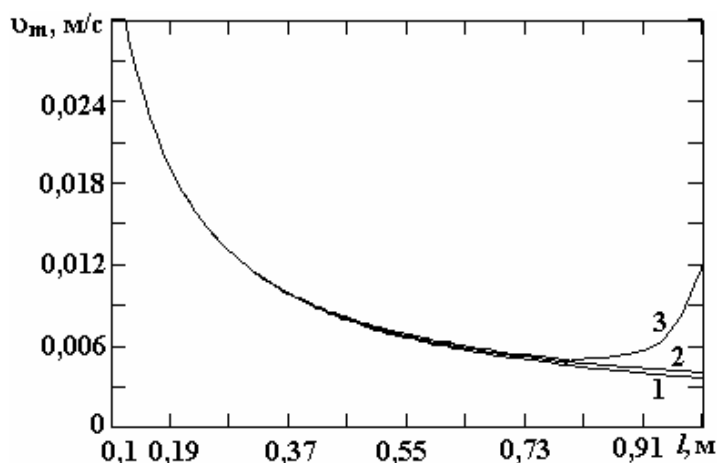
Таким образом, согласно (5), с учетом (6) вода в конце впитывания должна двигаться со все уменьшающейся скоростью по сравнению со скоростью без наложения поля.

Как следует из рисунка, скорость не только не уменьшается, но, наоборот, увеличивается при вхождении мениска в область неоднородного магнитного поля (кривая 3). Чем ближе мениск подходит к максимальному значению градиента поля, тем значительно увеличивается его скорости. В случае однородного магнитного поля кривая впитывания (2) незначительна, но все же не совпадает с кривой без поля (1). Это объясняется тем, что при подходе к пространству между полюсами всегда существует градиент поля, хотя он и значительно меньший, чем искусственно созданный. Это свидетельствует об особой роли градиента поля в увеличении скорости движения жидкости на заключительном



этапе впитывания. При изменении направления неоднородного поля путем перенесения конусного наконечника на другой полюс скорость впитывания не изменяется. Если от капиллярной трубки отодвигать полюс с конусным наконечником (магнит раздвижной), при этом уменьшаются градиент поля и скорость впитывания, приближаясь к значению без поля (кривая 1).

Таким образом, силовой фактор не оказывает решающего влияния на скорость впитывания воды. Очевидно, таким фактором является прежде всего уменьшение вязкости воды, поскольку величины остальных параметров ( $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ ) для гипотетически абсолютно чистой воды определяются силами взаимодействия между самими молекулами воды или молекулами воды и твердой фазы. Энергии магнитного поля далеко не достаточно, чтобы изменить силы межмолекулярных взаимодействий. Поскольку вязкость или внутреннее трение обусловлено переносом импульса тепловым движением молекул в жидкости с неоднородным распределением скоростей ее шаров, то магнитное поле также заметным образом не способно изменить тепловые скорости молекул. Но следует учесть влияние примесей. Вода всегда содержит растворенные и микрогетерогенные примеси. Даже предельно чистая вода, тщательно сохраняемая, быстро их приобретает, растворяя, казалось бы, нерастворимые стенки сосудов. Загрязнена и дистиллированная вода, не говоря уже о природной или технической воде. Например, в  $1 \text{ м}^3$  дистиллята кроме ионов имеется приблизительно  $1 \cdot 10^{10}$  частиц размером  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ м}$  [6]. Эти примеси сильно и разнообразно влияют на ее структуру и, следовательно, на физико-химические свойства. К тому же все эти частицы и пузырьки несут на себе электрические заряды [9]. Они также участвуют в тепловом движении, и значительное количество их всегда движется перпендикулярно или под углом к силовым линиям магнитного поля. На них действует сила Лоренца, которая сообщает гидратированным ионам и заряженным дисперсным частицам дополнительное движение в плоскости, перпендикулярной вектору  $\vec{B}$ , а следовательно, изменяется и импульс движения при переходе из одного движущегося шара жидкости в другой. В магнитном поле изменяются гидратационное число ионов и частиц и их диффузионная кинетика – скорость рекомбинации ионов (собственных и примесных) и коагуляции частиц [6, 7, 9]. Такие процессы приводят к перестройке надмолекулярных структур (измельчаются микроагрегаты) воды [10], и, как следствие, увеличивается число свободных, трансляционных молекул, что также уменьшает вязкость.



Зависимость средней скорости  $\bar{v}_m$ , движения мениска в капиллярной трубке радиусом  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  от длины столбика воды  $l$ : 1 – без поля, 2 – в однородном магнитном поле, 3 – в неоднородном магнитном поле

Этому способствует и то, что вода при движении в капилляре находится в растянутом состоянии под влиянием градиента капиллярного давления. Видимо, воду с примесями в условиях наложения магнитного поля следует рассматривать как совокупность локальных сильно неравновесных подсистем. Поэтому приходится отказываться от подхода к такой системе как к сплошной среде [11] и констатировать, что в изменениях кинетических процессов большую роль играют магнитные свойства компонентов, в особенности коллоидных ферромагнитных примесей.

Отметим, что наиболее полно исследованы вопросы теплообмена в МГД-течениях, в каналах с движущейся магнитной жидкостью, в то время как проблемам влагопереноса в макрокапиллярах твердых дисперсных систем в научной литературе уделено мало внимания, чем и вызвано появление этой работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Полищук Н.В.* Интенсификация тепломассопереноса в макропористых телах в процессах увлажнения и сушки под воздействием сильных электрических полей. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 2006.
2. *Лыков А.В.* Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.
3. *Мосиевич А.С.* Исследование влияния электрических и магнитных полей на внутренний массоперенос в твердых дисперсных системах различной физико-химической природы. Дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. Киев, 1982. 173 с.
4. *Борман В.Д., Николаев Б.И., Рябов В.А., Троян В.И.* Параметрический резонанс коэффициента теплопроводности молекулярных газов в магнитном и электрическом поле // Инженерно-физический журнал. 1977. Т. 3. № 2. С. 263–270.
5. *Алейников Н.А., Васильев А.Н.* Деформационный эффект и кинетика диспергирования жидкостей в магнитном поле // Инженерно-физический журнал. 1970. Т. 19. № 6. С. 1118–1121.
6. *Классен В.И.* Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982. 296 с.
7. *Классен В.И.* Вода и магнит. М.: Наука, 1973. 106 с.
8. *Порхаев А.П.* Кинетика впитывания жидкостей элементарными капиллярами // Коллоидный журнал. 1949. Т. 11. № 5. С. 346–353.
9. *Гамаюнов Н.И.* Коагуляция суспензий после магнитной обработки // Журнал прикладной химии. 1983. № 5. С. 1038–1047.
10. *Киргинцев А.Н.* О механизме магнитной обработки жидкостей // Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 4. С. 857–859.
11. *Блум Э.Я., Михайлов Ю.А., Озолс Р.Я.* Тепло- и массообмен в магнитном поле. Рига: Зинатне, 1980. 354 с.

*Поступила 16.01.07*

### Summary

It is confirmed that nonuniform magnetic field influence on water transfer velocity in capillars. The augmentation of moisture motion velocity is not provoked by the power influence of magnetic field upon a water column in macrocapillar, but it is caused by the reduction of moisture toughness. A possible mechanism of toughness change is proposed.

---

## ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин, Л.И. Онищенко

### ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ СКВАЖИННЫХ УСТРОЙСТВ

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

Одним из направлений деятельности ИИПТ НАН Украины является создание скважинных электрогидроимпульсных комплексов для восстановления производительности нефтяных скважин. Во время обработки погружное устройство движется в скважине вдоль ее перфорационной зоны, создавая электрические разряды с заданной частотой. При этом происходит очистка скважины от вредных парафинистых, битумных и твердых отложений и восстанавливается ее пористость в районе нефтенасыщенного пласта.

Высокие требования, предъявляемые к погружному устройству, объясняются специфическими условиями его эксплуатации – малые величины диаметра и возможная осевая кривизна ствола скважины, высокие значения наружного гидростатического давления (до 50 МПа) и окружающих температур (до 373 К) на глубинах до 5000 м. Совершенствование оборудования скважинного электрогидроимпульсного устройства заключается в снижении массогабаритных показателей и в улучшении эксплуатационных характеристик всех составляющих его компонентов.

В этой связи целью настоящей работы являются проведение анализа достигнутого уровня в области создания высоковольтных импульсных конденсаторов погружных электроразрядных устройств и оценка перспектив увеличения удельной энергоемкости применяемых конденсаторов для повышения эксплуатационных характеристик погружных устройств.

Для уменьшения габаритов и массы погружной части скважинное устройство имеет блочную структуру, большая часть длины и массы которой приходится на емкостной накопитель электрической энергии. Создание малогабаритных скважинных устройств возможно за счет увеличения удельной энергоемкости применяемых высоковольтных импульсных конденсаторов.

В настоящее время емкостной накопитель электрической энергии представляет собой блок из трех параллельно соединенных высоковольтных импульсных конденсаторов на рабочее напряжение 30 кВ и номинальной емкостью 0,8 мкФ каждый. В табл. 1 приведены технические характеристики существующих высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств.

*Технические характеристики высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств*

Тип конденсатора	$W_{уд}$ , Дж/дм <sup>3</sup>	Режим эксплуатации				Масса, кг	Максим. темпер., К	Габаритные размеры, мм
		$T$ , мкс	$\Delta$	$f$ , Гц	$I_m$ , кА			
ИКП-30-0,8 СФ 4М.05.000	24,5	8	10	0,2	5	45	353	Ø114 $H_k=1440$
ИКП-30-0,8 СФ 9.05.000	31,2	8	10	0,4	5	35	373	Ø114 $H_k=1132$
ИКП-30-0,8 СФ 100.05.000	39,1	8	10	0,25	10	28	373	Ø102 $H_k=1128$

© Гребенников И.Ю., Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Электронная обработка материалов, № 3, 2007, С. 74–76.

В конструкциях конденсаторов применен комбинированный бумажно-пленочный диэлектрик, пропитанный касторовым маслом.

При сравнении характеристик конденсаторов ИКП-30-0,8 СФ 4М.05.000 и ИКП-30-0,8 СФ 100.05.000 видно, что совершенствование конструкции конденсатора (на примере СФ 100.05.000) позволило увеличить удельную запасаемую энергию конденсатора с 24,5 до 39,1 Дж/дм<sup>3</sup>, то есть почти на 60%, при уменьшении массы и габаритных размеров. Кроме того, расширен температурный диапазон эксплуатации с 353 до 373 К. Конструкция корпуса конденсатора обеспечивает необходимую прочность при воздействии наружного гидростатического давления в 50 МПа.

Вопрос создания малогабаритного накопителя решался и ранее [1, 2] – размещением в одном цилиндрическом корпусе нескольких отдельных конденсаторов [1]. В цилиндрическом корпусе расположены последовательно соединенные кольцевые, концентрически намотанные конденсаторы, закапсулированные эпоксидной смолой, цилиндрический корпус с размещенными в нем конденсаторами залит жидким диэлектриком, который при повышении температуры внутри корпуса через клапан компенсирующего устройства сбрасывается в окружающую среду. Недостатком данной конструкции блока накопителей являются ее сложность и низкая надежность при эксплуатации.

В [2] с целью упрощения конструкции блока накопителей в цилиндрическом корпусе размещены отдельные конденсаторы, изготовленные в прямоугольных корпусах, компенсация температурного изменения объема жидкого диэлектрика осуществляется посредством дополнительного тонкостенного корпуса прямоугольного сечения, выполненного в виде эластичной оболочки. К недостаткам данной конструкции следует отнести нерациональное использование объема корпуса блока накопителей энергии, что не позволяет обеспечить высокие значения удельной запасаемой энергии.

Дальнейшее совершенствование конструкций высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств носило характер обеспечения электрической прочности конденсатора, герметичности конструкции в условиях воздействия наружного гидростатического давления и компенсации температурного изменения объема пропитывающего диэлектрика, приводя к незначительному увеличению удельной запасаемой энергии по сравнению с существующими конструкциями конденсаторов для скважинных устройств.

Значительный прорыв в области повышения удельной запасаемой энергии высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств стал возможен при переходе от бумажно-пленочного диэлектрика, пропитанного касторовым маслом, к рабочему диэлектрику на основе полимерных пленок, пропитанных маловязкой диэлектрической жидкостью [3].

Так, ТОО «Геокарт», г. Саров, Россия совместно с АО «Элконд» (г. Санкт-Петербург, Россия) созданы опытные образцы высоковольтного импульсного конденсатора для скважинных устройств на номинальное напряжение 35 кВ и номинальной емкостью 1,3 мкФ. Корпус конденсатора представляет собой металлическую трубу длиной 1200 мм и наружным диаметром 102 мм, в которой расположены последовательно соединенные цилиндрические секции, намотанные из трехслойного пленочного диэлектрика, пропитанного полибутеновым маслом. К недостаткам этого конденсатора следует отнести то, что диапазон рабочих температур у него составляет от 233 до 313 К, то есть его нельзя использовать при обработке глубоких нефтяных скважин.

В ИИПТ НАН Украины проводятся работы по созданию высоковольтных импульсных конденсаторов на основе пленочного диэлектрика для скважинных устройств, работающих при температуре окружающей среды до 373 К с перспективой повышения ее до 398. Создание таких конденсаторов потребовало проведения комплекса теоретических и экспериментальных исследований по определению перспективы повышения удельных энергетических характеристик и ресурса конденсаторов на базе пленочных диэлектриков, поиску и выбору диэлектрических систем, обеспечивающих надежную работу конденсаторов в зависимости от ресурса и режима эксплуатации, влиянию конструкционных материалов и электрически прочных газов на электрофизические характеристики жидких диэлектриков, работающих в условиях сильных электрических полей. В итоге были определены допустимые значения рабочей напряженности электрического поля в диэлектрике секций конденсатора в зависимости от ресурса и режима эксплуатации, выделены технологические особенности изготовления конденсаторов с пленочным диэлектриком, выбраны режимы термовакuumной сушки и пропитки [4–7].

В результате проведенных исследований создан экспериментальный образец высоковольтного импульсного конденсатора на номинальное напряжение 30 кВ и номинальной емкостью 1,2 мкФ при длине корпуса конденсатора 1158 мм, диаметром 102 мм и ресурсом  $4 \cdot 10^5$  зарядов-разрядов, предназначенный для эксплуатации при температуре окружающей среды до 373 К и наружном гидростатическом давлении до 50 МПа. Применение указанного конденсатора в блоке емкостных накопителей

энергии существующей скважинной электрогидроимпульсной установки «Скиф» позволит уменьшить число конденсаторов с трех до двух.

Кроме того, проработаны варианты конструкций конденсаторов аналогичного назначения на номинальное напряжение 30 кВ с номинальными емкостями 2,4 и 2,7 мкФ и ожидаемым ресурсом от  $10^5$  до  $3 \cdot 10^5$  зарядов-разрядов в зависимости от типа применяемого диэлектрика. В конструкциях конденсаторов применен пленочный диэлектрик (полипропиленово-полиэтилентерефталатный и полиэтилентерефталатный), пропитанный полиметилсилоксановой жидкостью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР 127736 НО1G 1/02 Погружной блок конденсаторов / ВНИИБТ и Серпуховский завод «Конденсатор», 1959. Оpubл. 23.11.60, бюл. № 8.
2. А.с. СССР 875490 НО1G 1/147 Погружной блок конденсаторов / Ю.М. Княжевский, В.А. Гущейский, А.П. Киреев, 1976. Оpubл. 23.10.81, бюл. № 39.
3. *Гребенников И.Ю.* Создание емкостных накопителей энергии для скважинных электрогидроимпульсных устройств / И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, Л.И. Онищенко, И.С. Швец // *Материалы XII Междунар. науч. школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах»*, 24-26 авг. 2005 г. Николаев: Б.и., 2005. С. 159–160.
4. *Онищенко Л.* Создание емкостных накопителей энергии для скважинных электрогидроимпульсных устройств / Л. Онищенко, В. Гунько, И. Гребенников // *Труды III Междунар. конф. «Электрическая изоляция-2002»*, 18-21 июня 2002 г. Спб: Нестор, 2002. С. 201.
5. *Гунько В.И., Гребенников И.Ю., Щупак И.В.* Исследование характеристик конденсаторного рабочего диэлектрика в условиях воздействия температуры окружающей среды до  $110^{\circ}\text{C}$  // *Электротехника*. 2002. № 8. С. 45–48.
6. *Онищенко Л.И., Гунько В.И., Гребенников И.Ю. и др.* О повышении удельных энергетических характеристик и ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 5. С. 66–69.
7. *Гребенников И.Ю.* Прогнозирование ожидаемого среднего ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов с пленочным диэлектриком в зависимости от режимов эксплуатации / И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин и др. // *Материалы XII Междунар. науч. школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах»*, 24-26 авг. 2005 г. Николаев: Б.и., 2005. С. 125–127.

*Поступила 10.01.07*

## Summary

In the article are reviewed the problems of increase of specific energy output of high-voltage pulse capacitors for downhole electrical hydropulse devices.

---

## ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин, Л.И. Онищенко

### ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ СКВАЖИННЫХ УСТРОЙСТВ

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

Одним из направлений деятельности ИИПТ НАН Украины является создание скважинных электрогидроимпульсных комплексов для восстановления производительности нефтяных скважин. Во время обработки погружное устройство движется в скважине вдоль ее перфорационной зоны, создавая электрические разряды с заданной частотой. При этом происходит очистка скважины от вредных парафинистых, битумных и твердых отложений и восстанавливается ее пористость в районе нефтенасыщенного пласта.

Высокие требования, предъявляемые к погружному устройству, объясняются специфическими условиями его эксплуатации – малые величины диаметра и возможная осевая кривизна ствола скважины, высокие значения наружного гидростатического давления (до 50 МПа) и окружающих температур (до 373 К) на глубинах до 5000 м. Совершенствование оборудования скважинного электрогидроимпульсного устройства заключается в снижении массогабаритных показателей и в улучшении эксплуатационных характеристик всех составляющих его компонентов.

В этой связи целью настоящей работы являются проведение анализа достигнутого уровня в области создания высоковольтных импульсных конденсаторов погружных электроразрядных устройств и оценка перспектив увеличения удельной энергоемкости применяемых конденсаторов для повышения эксплуатационных характеристик погружных устройств.

Для уменьшения габаритов и массы погружной части скважинное устройство имеет блочную структуру, большая часть длины и массы которой приходится на емкостной накопитель электрической энергии. Создание малогабаритных скважинных устройств возможно за счет увеличения удельной энергоемкости применяемых высоковольтных импульсных конденсаторов.

В настоящее время емкостной накопитель электрической энергии представляет собой блок из трех параллельно соединенных высоковольтных импульсных конденсаторов на рабочее напряжение 30 кВ и номинальной емкостью 0,8 мкФ каждый. В табл. 1 приведены технические характеристики существующих высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств.

*Технические характеристики высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств*

Тип конденсатора	$W_{уд}$ , Дж/дм <sup>3</sup>	Режим эксплуатации				Масса, кг	Максим. темпер., К	Габаритные размеры, мм
		$T$ , мкс	$\Delta$	$f$ , Гц	$I_m$ , кА			
ИКП-30-0,8 СФ 4М.05.000	24,5	8	10	0,2	5	45	353	Ø114 $H_k=1440$
ИКП-30-0,8 СФ 9.05.000	31,2	8	10	0,4	5	35	373	Ø114 $H_k=1132$
ИКП-30-0,8 СФ 100.05.000	39,1	8	10	0,25	10	28	373	Ø102 $H_k=1128$

© Гребенников И.Ю., Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Электронная обработка материалов, № 3, 2007, С. 74–76.

В конструкциях конденсаторов применен комбинированный бумажно-пленочный диэлектрик, пропитанный касторовым маслом.

При сравнении характеристик конденсаторов ИКП-30-0,8 СФ 4М.05.000 и ИКП-30-0,8 СФ 100.05.000 видно, что совершенствование конструкции конденсатора (на примере СФ 100.05.000) позволило увеличить удельную запасаемую энергию конденсатора с 24,5 до 39,1 Дж/дм<sup>3</sup>, то есть почти на 60%, при уменьшении массы и габаритных размеров. Кроме того, расширен температурный диапазон эксплуатации с 353 до 373 К. Конструкция корпуса конденсатора обеспечивает необходимую прочность при воздействии наружного гидростатического давления в 50 МПа.

Вопрос создания малогабаритного накопителя решался и ранее [1, 2] – размещением в одном цилиндрическом корпусе нескольких отдельных конденсаторов [1]. В цилиндрическом корпусе расположены последовательно соединенные кольцевые, концентрически намотанные конденсаторы, закапсулированные эпоксидной смолой, цилиндрический корпус с размещенными в нем конденсаторами залит жидким диэлектриком, который при повышении температуры внутри корпуса через клапан компенсирующего устройства сбрасывается в окружающую среду. Недостатком данной конструкции блока накопителей являются ее сложность и низкая надежность при эксплуатации.

В [2] с целью упрощения конструкции блока накопителей в цилиндрическом корпусе размещены отдельные конденсаторы, изготовленные в прямоугольных корпусах, компенсация температурного изменения объема жидкого диэлектрика осуществляется посредством дополнительного тонкостенного корпуса прямоугольного сечения, выполненного в виде эластичной оболочки. К недостаткам данной конструкции следует отнести нерациональное использование объема корпуса блока накопителей энергии, что не позволяет обеспечить высокие значения удельной запасаемой энергии.

Дальнейшее совершенствование конструкций высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств носило характер обеспечения электрической прочности конденсатора, герметичности конструкции в условиях воздействия наружного гидростатического давления и компенсации температурного изменения объема пропитывающего диэлектрика, приводя к незначительному увеличению удельной запасаемой энергии по сравнению с существующими конструкциями конденсаторов для скважинных устройств.

Значительный прорыв в области повышения удельной запасаемой энергии высоковольтных импульсных конденсаторов для скважинных устройств стал возможен при переходе от бумажно-пленочного диэлектрика, пропитанного касторовым маслом, к рабочему диэлектрику на основе полимерных пленок, пропитанных маловязкой диэлектрической жидкостью [3].

Так, ТОО «Геокарт», г. Саров, Россия совместно с АО «Элконд» (г. Санкт-Петербург, Россия) созданы опытные образцы высоковольтного импульсного конденсатора для скважинных устройств на номинальное напряжение 35 кВ и номинальной емкостью 1,3 мкФ. Корпус конденсатора представляет собой металлическую трубу длиной 1200 мм и наружным диаметром 102 мм, в которой расположены последовательно соединенные цилиндрические секции, намотанные из трехслойного пленочного диэлектрика, пропитанного полибутеновым маслом. К недостаткам этого конденсатора следует отнести то, что диапазон рабочих температур у него составляет от 233 до 313 К, то есть его нельзя использовать при обработке глубоких нефтяных скважин.

В ИИПТ НАН Украины проводятся работы по созданию высоковольтных импульсных конденсаторов на основе пленочного диэлектрика для скважинных устройств, работающих при температуре окружающей среды до 373 К с перспективой повышения ее до 398. Создание таких конденсаторов потребовало проведения комплекса теоретических и экспериментальных исследований по определению перспективы повышения удельных энергетических характеристик и ресурса конденсаторов на базе пленочных диэлектриков, поиску и выбору диэлектрических систем, обеспечивающих надежную работу конденсаторов в зависимости от ресурса и режима эксплуатации, влиянию конструкционных материалов и электрически прочных газов на электрофизические характеристики жидких диэлектриков, работающих в условиях сильных электрических полей. В итоге были определены допустимые значения рабочей напряженности электрического поля в диэлектрике секций конденсатора в зависимости от ресурса и режима эксплуатации, выделены технологические особенности изготовления конденсаторов с пленочным диэлектриком, выбраны режимы термовакuumной сушки и пропитки [4–7].

В результате проведенных исследований создан экспериментальный образец высоковольтного импульсного конденсатора на номинальное напряжение 30 кВ и номинальной емкостью 1,2 мкФ при длине корпуса конденсатора 1158 мм, диаметром 102 мм и ресурсом  $4 \cdot 10^5$  зарядов-разрядов, предназначенный для эксплуатации при температуре окружающей среды до 373 К и наружном гидростатическом давлении до 50 МПа. Применение указанного конденсатора в блоке емкостных накопителей

энергии существующей скважинной электрогидроимпульсной установки «Скиф» позволит уменьшить число конденсаторов с трех до двух.

Кроме того, проработаны варианты конструкций конденсаторов аналогичного назначения на номинальное напряжение 30 кВ с номинальными емкостями 2,4 и 2,7 мкФ и ожидаемым ресурсом от  $10^5$  до  $3 \cdot 10^5$  зарядов-разрядов в зависимости от типа применяемого диэлектрика. В конструкциях конденсаторов применен пленочный диэлектрик (полипропиленово-полиэтилентерефталатный и полиэтилентерефталатный), пропитанный полиметилсилоксановой жидкостью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР 127736 НО1G 1/02 Погружной блок конденсаторов / ВНИИБТ и Серпуховский завод «Конденсатор», 1959. Оpubл. 23.11.60, бюл. № 8.
2. А.с. СССР 875490 НО1G 1/147 Погружной блок конденсаторов / Ю.М. Княжевский, В.А. Гущейский, А.П. Киреев, 1976. Оpubл. 23.10.81, бюл. № 39.
3. *Гребенников И.Ю.* Создание емкостных накопителей энергии для скважинных электрогидроимпульсных устройств / И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, Л.И. Онищенко, И.С. Швец // *Материалы XII Междунар. науч. школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах»*, 24-26 авг. 2005 г. Николаев: Б.и., 2005. С. 159–160.
4. *Онищенко Л.* Создание емкостных накопителей энергии для скважинных электрогидроимпульсных устройств / Л. Онищенко, В. Гунько, И. Гребенников // *Труды III Междунар. конф. «Электрическая изоляция-2002»*, 18-21 июня 2002 г. Спб: Нестор, 2002. С. 201.
5. *Гунько В.И., Гребенников И.Ю., Щупак И.В.* Исследование характеристик конденсаторного рабочего диэлектрика в условиях воздействия температуры окружающей среды до  $110^{\circ}\text{C}$  // *Электротехника*. 2002. № 8. С. 45–48.
6. *Онищенко Л.И., Гунько В.И., Гребенников И.Ю. и др.* О повышении удельных энергетических характеристик и ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 5. С. 66–69.
7. *Гребенников И.Ю.* Прогнозирование ожидаемого среднего ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов с пленочным диэлектриком в зависимости от режимов эксплуатации / И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин и др. // *Материалы XII Междунар. науч. школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах»*, 24-26 авг. 2005 г. Николаев: Б.и., 2005. С. 125–127.

*Поступила 10.01.07*

## Summary

In the article are reviewed the problems of increase of specific energy output of high-voltage pulse capacitors for downhole electrical hydropulse devices.

---



---

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

---

Д.Э. Назыров

### ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА САМАРИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ В КРЕМНИИ

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,  
Вузгородок, НУУз, г. Ташкент, 700174, Республика Узбекистан*

Впервые методами меченых атомов, автордиографии, изотермической релаксации емкости и тока, измерения проводимости и эффекта Холла установлено эффективное геттерирование золота в кремнии при совместной или последовательной диффузии редкоземельных элементов самария или гадолиния в кремний, в приповерхностных слоях кремния, где имеется область высокой концентрации элемента IIIA группы – самария и гадолиния, а также в объеме кремния.

Известно, что при изготовлении полупроводниковых приборов для очистки полупроводникового кремния от быстродиффундирующих примесей, как растворенных в объеме, так и проникающих с поверхности в процессе диффузионного отжига, широко применяется методика геттерирования, то есть использование области высокой концентрации элементов III и V групп – в основном фосфора и бора, а также других элементов в приповерхностных областях исходных пластин кремния. Это приводит к существенному уменьшению содержания неконтролируемых быстродиффундирующих примесей в пластинах кремния и, как следствие, к увеличению времени жизни неосновных носителей заряда и улучшению диодных характеристик  $p-n$  переходов [1–3].

В [4] было обнаружено, что редкоземельные элементы (РЗЭ), нанесенные на поверхность кремния, выступают в процессе диффузионного отжига в качестве геттера быстродиффундирующих примесей, как присутствующих в объеме, так и проникающих с поверхности.

В настоящей работе исследована возможность геттерирования быстродиффундирующей примеси золота в кремнии при помощи РЗЭ самария, а также гадолиния. Выбор самария и гадолиния обусловлен их малыми коэффициентами диффузии в кремнии ( $D \sim 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ) [5–7], что обеспечивает неглубокое проникновение самария, а также гадолиния в объем пластины кремния за время диффузионного отжига, которое удовлетворяет требования для выбора примеси – материала, используемого в практике в качестве геттера.

Были выполнены две серии опытов. В первой серии (опыты по геттерированию золота, растворенного в объеме) образцы предварительно равномерно легировались быстродиффундирующей примесью золота [8], а затем на одну из больших поверхностей напылялся металлический слой самария или гадолиния и проводился отжиг.

Во второй серии опытов (геттерирование золота, проникающего в объем при термообработке) на одну из больших поверхностей кремния, не содержащего примеси, напылялось сперва золото, а потом самарий или гадолиний. Имелись контрольные образцы (без золота, самария и гадолиния), а также те, на поверхность которых было напылено только золото.

Легирование проводилось диффузионным путем на воздухе в течение двух часов при температуре  $T = 200^\circ\text{C}$ . Для исследований использовались образцы кремния марки КЭФ-15 с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ , с типичными размерами  $20 \times 10 \times 1$  мм. Перед напылением примесей, как золота, так и самария, а также гадолиния, образцы последовательно промывались для удаления неконтролируемых примесей с поверхности кремния в толуоле, ацетоне, царской водке, смеси  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$  и дистиллированной воде. При этих же условиях отжигались и контрольные образцы.

После диффузии золота в кремний, проводившейся на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  в течение двух часов, образцы промывались в  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , такая промывка обычно позволяет практически полностью удалять оставшийся на их поверхности источник диффузии, после чего с образцов хими-

ческим травлением удалялся слой толщиной до 150 мкм. Затем на одну из этих поверхностей напылялся самарий или гадолиний, и при 1200<sup>0</sup>С в течение двух часов на воздухе проводился диффузионный отжиг. После этого образцы вновь промывались в HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl, царской водке и H<sub>2</sub>O для удаления с поверхности окисного слоя и непродиффундировавшего диффузанта.

Профиль концентрации носителей заряда определялся методом стравливания тонких слоев (в растворе 1HF:40HNO<sub>3</sub>) и измерения проводимости, а также эффектом Холла. Предполагалась полная ионизация примесей в кремнии, то есть считалось, что концентрация примесей золота, самария, а также гадолиния  $c(x)$  равна концентрации носителей заряда  $n(x)$  или  $p(x)$ :  $c(x) = n(x)$  или  $p(x)$ .

Толщина снятых слоев выяснялась взвешиванием образца на весах ВЛР-20 и изменялась в пределах 0,1–10 мкм. Электрические измерения, проведенные в нескольких точках поверхности, свидетельствовали о равномерном распределении примеси по сечению образца и об отсутствии включений второй фазы.

Концентрация носителей заряда  $n(x)$  и  $p(x)$  определялась по формуле

$$n(x) \text{ или } p(x) = \frac{1}{e} \frac{\left(\frac{d\sigma_s}{dx}\right)^2}{\frac{d}{dx}(R_s \sigma_s^2)}. \quad (1)$$

Здесь  $R_s$  – измеряемый (эффективный) коэффициент Холла,  $\sigma_s$  – поверхностная проводимость,  $e$  – заряд электрона. Отметим, что эта формула представлена в работе [9] в более общем виде, учитывающем различие холловской и дрейфовой подвижностей.

Выполнялись также серии исследований на основе меченых атомов золота – <sup>198</sup>Au, <sup>153</sup>Sm и <sup>159</sup>Gd. Активация атомов золота, самария и гадолиния проводилась в ЛИЯФ им. Б.П. Константинова РАН. Изотопы <sup>198</sup>Au, <sup>153</sup>Sm и <sup>159</sup>Gd напылялись на поверхность образца. После диффузии и последующих промывок, а также при снятии слоев выполнялось радиографирование для контроля равномерности легирования. Активность образцов измерялась на установках малого фона УМФ-1500М с β-счетчиком СБТ-11 и на БДБСЗ-ІеМ со сцинтилляционным счетчиком NaI(Tl). Идентификация γ-спектров <sup>198</sup>Au, <sup>153</sup>Sm и <sup>159</sup>Gd проводилась также на анализаторе импульсов АИ-1024.

Электрические измерения показали, что образцы кремния, легированные только золотом (рис. 1.1), при вышеуказанных условиях становятся высокоомными. Как известно [8], золото принадлежит к группе примесных элементов, которые имеют высокие значения коэффициента диффузии, малую растворимость в кремнии. Золото в кремнии  $n$ -типа создает два глубоких энергетических уровня (ГУ) в запрещенной зоне:  $E_c - 0,54$  эВ и  $E_v + 0,35$  эВ [10], при этом уровень  $E_c - 0,54$  эВ является акцепторным и при больших концентрациях компенсирует исходный материал.

Для выяснения причины повышения удельного сопротивления образцов  $n$ -Si<Au> на пластинах создавался барьер Шоттки (напыление золота в вакууме при температурах подложки <100<sup>0</sup>С) и применялась методика изотермической релаксации тока для компенсированных образцов [11].

Установлено, что  $\tau(T)$  зависимость для образцов  $n$ -Si<Au> совпадает с  $\tau(T)$  зависимостью для глубокого акцепторного уровня  $E_c - 0,54$  эВ при наличии золота [12] (рис. 2). Это указывает на то, что уменьшение концентрации носителей заряда в образцах  $n$ -Si<Au> обусловлено наличием золота в объеме кремния.

Зависимость удельного сопротивления и концентрации носителей заряда от профиля введенного золота в образцах  $n$ -Si<Au> хорошо согласуется с данными работ [8,13,14], что опять указывает на компенсирующую роль акцепторного уровня золота (рис. 1.1).

На рис. 1.1 приведено типичное распределение концентрации носителей заряда по толщине  $n(x)$  одного из образцов Si<Au>, полученное при помощи последовательного удаления слоев. Рис. 1.3 и 1.4 соответствуют распределениям  $n(x)$  образцов Si<Au> после предварительного снятия слоев со всех сторон до 150 мкм и впоследствии термически отожженных при 1200<sup>0</sup>С в

течение двух часов, нанесенным на поверхность слоями самария и гадолиния. Анализ распределения  $n(x)$  в контрольных (без примеси золота) образцах кремния, прошедших отжиг при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение двух часов, для учета влияния термической обработки на электрические свойства кремния показал, что после первого, а также повторного отжигов удельное сопротивление и концентрация носителей заряда в контрольных образцах лишь незначительно изменились, а тип проводимости их остался неизменным.

Из приведенных зависимостей видно, что концентрация носителей заряда в образцах  $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Sm}\rangle$  и  $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Gd}\rangle$  значительно превышает концентрацию носителей заряда в образцах  $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ . Такое распределение  $n(x)$  может быть обусловлено профилем распределения компенсирующей примеси Au в образцах  $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Sm}\rangle$  и  $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Gd}\rangle$ .

На рис. 3.1 приведено концентрационное распределение золота в образцах  $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ , полученное методом меченых атомов и последовательным удалением слоев. Рис. 3.2 соответствует распределению золота в контрольных образцах (без слоя самария и гадолиния) после удаления слоя  $\sim 150$  мкм и повторного отжига при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Подвижность носителей заряда и тип проводимости в объемах образцов  $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$  и  $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Sm}\rangle$ , а также в  $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Gd}\rangle$  после удаления слоя  $\sim 150$  мкм остаются неизменными, как в исходных образцах, что удовлетворительно согласуется с данными [13].

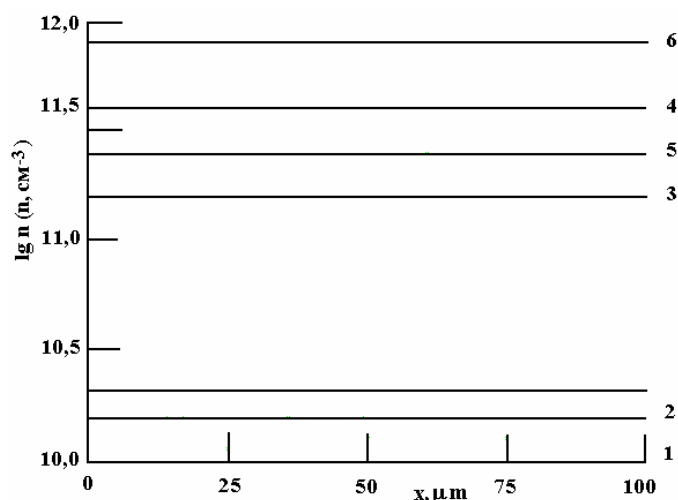


Рис. 1. Распределение концентрации носителей заряда  $n(x)$  по толщине образцов (после снятия слоя  $\sim 150$  мкм): 1 — в образцах  $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ ; 2 — носителей заряда в контрольных образцах  $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$  (без слоя Sm и Gd) после удаления слоя  $\sim 150$  мкм; повторный отжиг при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  час; 3 — образцов  $\text{Si}\langle\text{Sm}+\text{Au}\rangle$  после повторного отжига при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  час, со слоем самария (последовательная диффузия с предварительным удалением слоя  $\sim 150$  мкм после диффузии золота); 4 — в образцах  $\text{Si}\langle\text{Gd}+\text{Au}\rangle$  после повторного отжига при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  час со слоем гадолиния (последовательная диффузия с предварительным удалением слоя  $\sim 150$  мкм после диффузии золота); 5 — в образцах  $\text{Si}\langle\text{Sm}+\text{Au}\rangle$  (совместная диффузия); 6 — в образцах —  $\text{Si}\langle\text{Gd}+\text{Au}\rangle$  (совместная диффузия)

Из сравнения приведенных зависимостей  $c(x)$  видно, что повторная термообработка приводит к некоторому уменьшению полной концентрации золота в объеме кремния и к увеличению в 1,5–2 раза этой концентрации, что обусловлено, по-видимому, экзодиффузией золота, а также и геттерированием — экстракцией атомов золота поверхностью. Рис. 3.3 соответствует распределению золота в образцах  $\text{Si}\langle\text{Sm}+\text{Au}\rangle$ , а рис. 3.4 — распределению золота в образцах  $\text{Si}\langle\text{Gd}+\text{Au}\rangle$ .

Видно, что в присутствии самария, а также гадолиния концентрация золота в объеме кремния существенно уменьшается. Когда диффузия золота проводится совместно с самарием или гадолинием (на одну из больших поверхностей кремния, не содержащего примеси, напылялось сперва золото, а потом самарий или гадолиний), наблюдается ограниченное проникновение золота в глубь образца, то есть происходит "очищение" — геттерирование объема кремния от золота (рис. 1.5, 1.6, 3.5, 3.6).

Как видно из рис. 1.3–1.6, 3.3–3.6, гадолиний более эффективно геттерирует золото в кремнии, чем самарий. На основе изотопов  $^{153}\text{Sm}$  и  $^{159}\text{Gd}$  нами установлено, что самарий и гадолиний в кремнии имеют коэффициенты диффузии (для самария  $\sim 10^{-12}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , для гадолиния  $\sim 3 \cdot 10^{-13}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ) и поверхностные концентрации ( $C_0 \sim 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  для гадолиния и  $C_0 \sim 3 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  для

самария в кремнии), которые совпадают с выводами работ [6, 7], при этом глубина проникновения самария и гадолиния в наших образцах составляет около 5 мкм, и самарий, а также гадолиний в кремнии проявляют мелкую акцепторную природу. Подвижность носителей заряда в диффузионных слоях  $Si\langle Sm \rangle$  и  $Si\langle Gd \rangle$  равна  $\sim 140\text{--}250 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и уменьшается с увеличением концентрации самария и гадолиния в кремнии. Методом изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней, характерных для самария, а также гадолиния в кремнии, нами не обнаружено. При этом концентрация глубокого уровня, связанного с золотом, сильно коррелирует с наличием или отсутствием в приповерхностных областях кремния профиля самария или гадолиния, то есть наличие этих примесей в приповерхностной области эффективно уменьшает концентрацию глубокого акцепторного уровня  $E_c - 0,54 \text{ эВ}$ , обусловленного золотом [12].

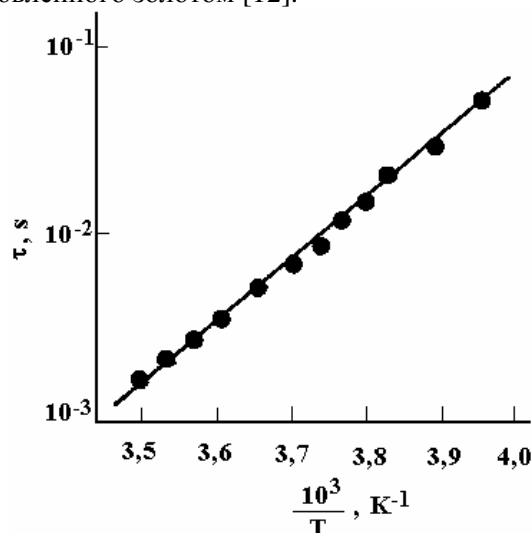


Рис. 2.  $\tau(T)$  зависимость для типичного образца  $Si\langle Au \rangle$ . Точки – эксперимент. Сплошная кривая – зависимость для ГУ  $E_c - 0,54 \text{ эВ}$ , обусловленного золотом в кремнии [12]

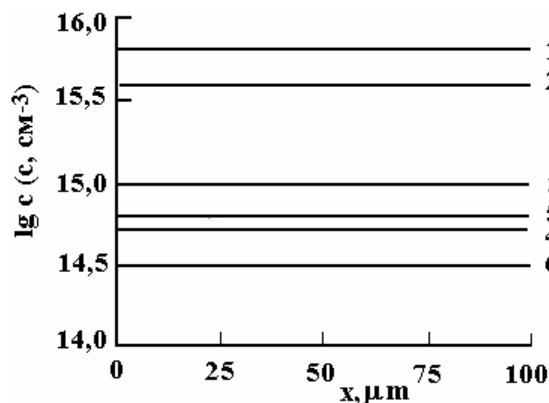


Рис. 3. Концентрационное распределение золота  $c(x)$  в кремнии (после снятия слоя  $\sim 150 \text{ мкм}$ ): 1 – в кремнии при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2 \text{ час}$ ; 2 – в контрольных образцах  $Si\langle Au \rangle$  (без слоя  $Sm$  и  $Gd$ ) после удаления слоя  $\sim 150 \text{ мкм}$ ; повторный отжиг при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2 \text{ час}$ ; 3 – в образцах  $Si\langle^{198}\text{Au} \rangle$  после повторного отжига при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2 \text{ час}$  со слоем самария (с предварительным удалением слоя  $\sim 150 \text{ мкм}$ , после диффузии золота); 4 – в образцах  $Si\langle^{198}\text{Au} \rangle$  после повторного отжига при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2 \text{ час}$  со слоем гадолиния (с предварительным удалением слоя  $\sim 150 \text{ мкм}$ , после диффузии золота); 5 – в образцах  $Si\langle^{198}\text{Au} + Sm \rangle$  (совместная диффузия) при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2 \text{ час}$ ; 6 – в образцах  $Si\langle^{198}\text{Au} + Gd \rangle$  (совместная диффузия) при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2 \text{ час}$

В работе [15] показано, что критические концентрации для появления включений второй фазы в монокристалле кремния, легированного РЗЭ самарием и гадолинием при выращивании, равны соответственно для самария и гадолиния  $\sim 3,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 2,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а также пределы их легирования соответственно  $\sim 7,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Используя анализ данных [6, 7, 15], можно предположить, что примеси гадолиния, имея в кремнии при данной температуре в сравнении с самарием в

~ 3–4 раза большие значения растворимости и соответственно в ~ 3 раза большую вероятность образования в приповерхностных слоях включений второй фазы, эффективнее, чем самарий, геттерировать атомы золота.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано эффективное геттерирование золота в кремнии при совместной или последовательной диффузии самария или гадолиния в кремний, в приповерхностных слоях кремния, где имеется область высокой концентрации элемента IIIA группы – самария и гадолиния, а также в объеме кремния. Радиографическим методом также установлено локальное геттерирование – экстракция золота из объема с помощью локально напыленного на поверхность кремния слоем самария или гадолиния. Послойное радиографирование [16, 17] показало, что при отжиге золото удаляется из локальной области под слоем металла – самария, а также гадолиния. Методом частотной зависимости выпрямленного тока в исследуемых образцах установлено, что при диффузии самария в кремний, легированный золотом, значения времени жизни неосновных носителей заряда в объеме увеличиваются в ~ 5–10 раз (от исходных ~ 0,1–0,5 мкс, до 1–5 мкс после геттерирования).

Полученные результаты объясняются геттеризирующим эффектом (экстракцией), создаваемым слоем редкоземельных элементов самария и гадолиния на поверхности кремния и приповерхностным слоем, где могут образоваться включения второй фазы – различные силицидные образования [18, 19], где растворимость золота может иметь более высокие значения, чем в кремнии, а также упругими напряжениями, возникающими в приповерхностных слоях и силицидах, которые могут являться источниками движущей силы диффузии золота.

Автор выражает глубокую благодарность Г.С. Куликову, Р.Ш. Малковичу, а также В.А. Дидик за консультации и ценные замечания при проведении экспериментов по нейтронно-активационному анализу и автордиографических исследований, а также С.И. Власову за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 475 с.
2. Малкович Р.Ш., Покоева В.А. Диффузия и растворимость золота в сильнолегированном кремнии // В кн. Физика структуры и свойства твердых тел. Куйбышев, КГУ, 1984. С. 3–17.
3. Абдурахманов К.П., Далиев Х.С., Куликов Г.С., Лебедев А.А., Назиров Д.Э., Утамурадова Ш.Б. Исследование взаимодействия железа с другими элементами в кремнии // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. В. 1. С. 185–186.
4. Малкович Р.Ш., Назиров Д.Э. Геттерирование быстродиффундирующих примесей в кремнии редкоземельными элементами // Письма в Журнал технической физики. 1988. Т. 15. В. 4. С. 38–40.
5. Назиров Д.Э., Регель А.Р., Куликов Г.С. Кремний, легированный редкоземельными элементами // Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Л. № 1122. 1987. 56 с.
6. Зайнабидинов С., Назиров Д.Э., Базарбаев М.И. Диффузия, растворимость и электрические свойства самария и иттербия в кремнии // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 90–92.
7. Назиров Д.Э. Исследование диффузии, растворимости и электрических свойств гадолиния в кремнии // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 76–79.
8. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий С.М., Куликов Г.С. Компенсированный кремний. Л.: Наука, 1972. 124 с.
9. Baron R., Shifrin G.A., Marsh O.J., Mayer J.W. Electrical behavior of group III and V implanted dopants in silicon // Journal Applied of Physics. 1969. V. 40. № 9. P. 3702–3719.
10. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 с.
11. Берман Л.С., Власов С.И. Определение энергии активации глубоких центров в диодах из перекompенсированного полупроводника емкостным методом // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12. В. 3. С. 559–561.
12. Берман Л.С., Власов С.И., Морозов В.Ф. Идентификация остаточных глубоких примесей в полупроводниках и полупроводниковых приборах методом емкостной спектроскопии // Известия АН СССР. Сер. Физика. 1978. Т. 42. В. 6. С. 1175–1178.

13. Болтакс Б.И., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Влияние золота на электрические свойства кремния // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. В. 1. С. 181–191.
14. Бадалов А.З., Шуман В.Б. Влияние комплексообразования на распад твердого раствора Au-Si // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. В. 7. С. 2116–2122 .
15. Мильвидский М.Г., Карпов Ю.А., Туровский Б.М., Воронков В.В., Ковалева Т.А. Монокристаллический кремний, легированный некоторыми редкими и переходными элементами // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 97–102.
16. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М., ГИФМЛ, 1961. 462 с.
17. Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах приборов. Кишинев: Штиница, 1978. 231 с.
18. Колешко В.М., Белицкий В.Ф., Ходин А.А. Тонкие пленки силицидов редкоземельных металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. Т. 10. В. 1. С. 93–96.
19. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 176 с.

*Поступила 22.12.06*

### **Summary**

For the first time by methods marked of atoms, autoradiography, isothermal of a relaxation of capacity and current, measurement of conductivity and effect of a Hall established effective a gettering of gold in silicon at joint or consecutive of a diffusion rare-earth of elements of samarium or of gadolinium in silicon, in pre-surfaces layers of silicon, where there is an area of high concentration of an element IIIA of group - samarium and of gadolinium, and also in volume of silicon.

---

## DETERMINING THE FORCE AND PRESSURE AT THE EXTRUSION OF UNION NUTS FROM CYLINDRICAL SEMIPRODUCTS

\* *Asachi Technical University, Iasi, Romania,  
59, Blv. D. Manjeron, Iasi, Romania*

\*\* *Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova,  
5, Academiei Str, MD 2028, Chisinau, Moldova*

### 1. General considerations

The extrusion force is the most complex and important parameter of extrusion technological process determining the applicability of this procedure. The value of the extrusion force is used especially for the development of equipment and designing tools.

The extrusion force depends upon a number of parameters. Among them the following ones are the most important: the deformation degree and rate, the flow curve of the processed steel, friction between the tool and material; sizes of the extended profile, the shape and sizes of the semiproduct, the temperature variation during the process, physico-mechanical properties and structural inhomogeneity of the semiproduct material.

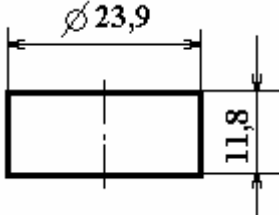
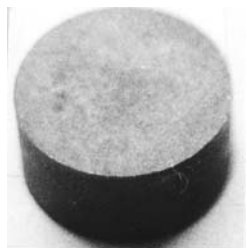
Though there are many analytical and experimentally determined relationships that allow to calculate the extrusion force, none of them can take into account all the influences. So, the values of the extrusion force obtained using these relationships are only approximative. That is why researchers prefer to determine them by experiment.

The paper aims to determine by experiment the total force and pressure of deformation as a function of the punch stroke and the deformation degree at the indirect extrusion of steel union nuts from cylindrical semiproducts.

### 2. Experimental conditions

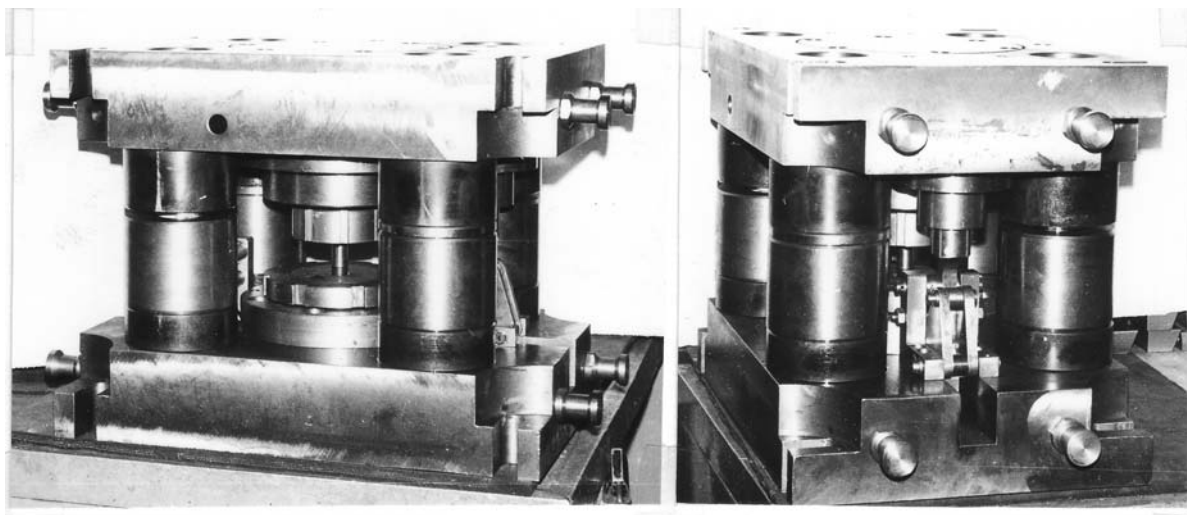
We have used cylindrical samples of OLC 15 prepared using chemical phosphating and lubrication with molybdenum disulfide (Table 1).

*Table 1*

Semiproduct	Shape and sizes	Phosphated semiproducts
cylindrical		

Extrusion has been performed on a hydraulic press PH 200 using the extrusion device designed and patented by the authors, Fig. 1.

For force measurements a load cell of 1000 KN was used, and for punch stroke an inductive transducer was used.



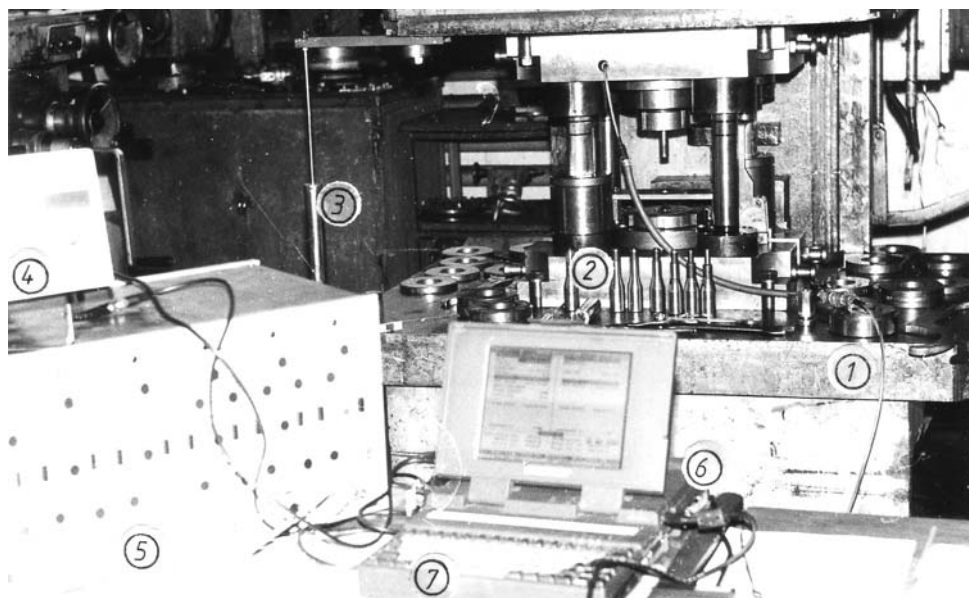
*Fig. 1. Extrusion device*

Equipment for data acquisition and processing includes:

- 2100 SYSTEM tensometric amplifier;
- movable 16-channel AT - 2016 P/S data acquisition module;
- laptop;
- E.S.A.M. (Electronic Signal Acquisition Module) software with frequency up to 200000 acquisitions per second.

Equipment enables to perform both the calibration of used transducers and data acquisition.

For determining the extrusion force as a function of the punch stroke the load cell was mounted inside the extrusion device. The displacement transducer was mounted between the fixed table and the moving table of the press (Fig. 2).



*Fig. 2. General view of the installation for determining the extrusion force.*

*1 – hydraulic press; 2 – extrusion device; 3 – displacement transducer; 4 – tensometric amplifier; 5 – electronic tensometer; 6 – acquisition module; 7 – laptop*

In the E.S.A.M. program tests for measuring dependences force - displacement have been developed using calibration factors determined previously. During the punch active stroke dependences force - displacement have been measured with frequency of 100 acquisitions/second.

### **3. Experimental results**



After extruding semiproducts union nut pieces have been obtained (Fig. 3).



Fig. 3. A union nut piece

Experimental data processing has been made using the Microsoft Excel program, the results are presented in Table 3, where:

$c$  is the extrusion punch stroke measured during deformation;

$\varepsilon$  is the conventional deformation degree calculated as  $\varepsilon = \frac{h_0 - h}{h_0} \cdot 100$  [%];

$F$  is the extrusion force measured during the process;

$p$  is the total extrusion pressure determined as the measured extrusion force divided by the area of the frontal punch surface.

Table 2

No.	Punch stroke s [mm]	Force F [kN]	No.	Punch stroke s [mm]	Force F [kN]
1	0.00	1.0	17	4.00	349.4
2	0.25	18.0	18	4.25	373.5
3	0.50	35.9	19	4.50	397.3
4	0.75	54.5	20	4.75	420.7
5	1.00	74.0	21	5.00	443.4
6	1.25	94.2	22	5.25	465.5
7	1.50	115.1	23	5.50	486.6
8	1.75	136.6	24	5.75	506.8
9	2.00	158.8	25	6.00	525.7
10	2.25	181.5	26	6.25	543.2
11	2.50	204.7	27	6.50	559.2
12	2.75	228.3	28	6.75	573.5
13	3.00	252.3	29	7.00	585.8
14	3.25	276.5	30	7.25	595.9
15	3.50	300.8	31	7.50	603.7
16	3.75	325.1	32	7.75	609.0

Table 3

No.	Deformation degree $\epsilon$ [%]	Extrusion pressure P [MPa]	No.	Deformation degree $\epsilon$ [%]	Extrusion pressure P [MPa]
1	0	23	8	35	1371
2	5	158	9	40	1580
3	10	323	10	45	1774
4	15	512	11	50	1946
5	20	717	12	55	2090
6	25	933	13	60	2199
7	30	1153	14	65	2268

The variation of the extrusion force vs. the punch stroke is shown in Fig. 4, and the variation of the extrusion pressure vs. the conventional deformation degree is presented in Fig.5.

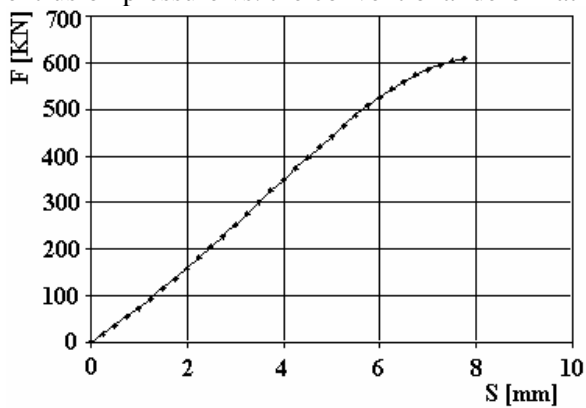


Fig. 4. Variation of the extrusion force vs. the punch course

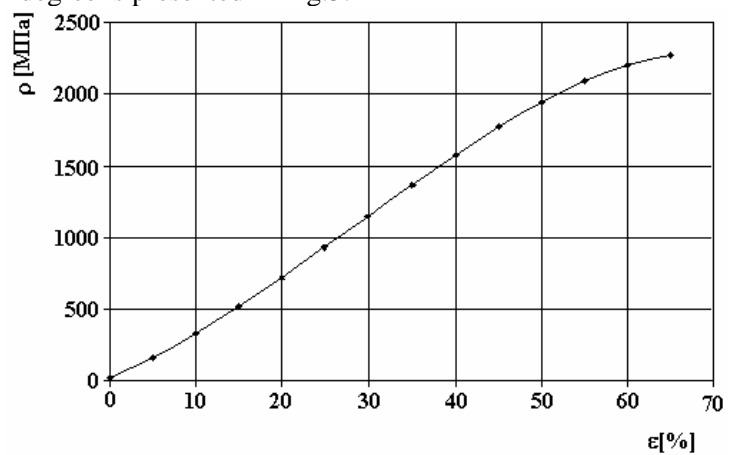


Fig. 5. Variation of the extrusion pressure vs. the conventional deformation degree

#### 4. Conclusions

1. In the case of indirect cold extrusion of union nuts the diagram of the force variation vs. the punch stroke only slightly differs for different pieces.
2. Deformation during the entire extrusion period practically occurs at the same pressure for a given deformation degree.

Received 08.11.06

#### Summary

The paper aims to determine by experiment the total force and pressure of deformation as a function of the punch stroke and the deformation degree at the indirect extrusion of steel union nuts from cylindrical semiproducts.

---

## ІНФОРМАЦІЯ

---

V.S. Kovalenko

### LASER AIDED MANUFACTURING IN UKRAINE

*Laser Technology Research Institute  
of the National Technical University of Ukraine,  
Pr. Peremohy, 37, 03056, Kiev, Ukraine*

#### **Introduction**

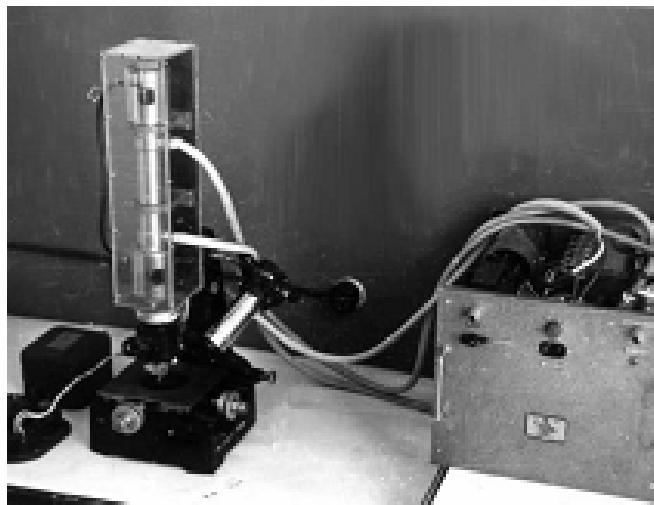
Global economic developments present new challenges for human activity. Advent of information technologies, aerospace developments, new success in health care, new results in biotechnology and other science and technology achievements are possible due to, among others, fundamental changes in manufacturing science and possibilities to use new approaches in product developments. Laser technology born in the middle of the last century, continues to bring new challenges but also opens new horizons for scientists and manufacturers. It is impossible to imagine now the globalization without laser technology like it is impossible to imagine modern laser technology without globalization.

First research activities in laser aided manufacturing in Ukraine dated back to 1964 and had been initiated at the Kiev Polytechnic Institute (now The National Technical University of Ukraine "KPI"), in the Paton Welding Institute and at other institutions. There was a splash of interest in this advanced technology in the last two decades. The interesting feature of this process is the appearance of the number of small private organizations, different job-shops and the development of new R&D activity in a number of universities and research institutes (total around 50). Along with traditional industrial laser applications (cutting, surface treatment, welding, cladding, marking, cleaning, etc) some new fields are emerging such as - rapid prototyping, micro- and nanoprocessing, and development of the new types of lasers.

#### **R&D Activities**

The first industrial laser system based on the ruby laser was developed at KPI in 1964. It was installed on the universal tool microscope of the "Karl Zeiss" Co, and had an energy of only 2J per pulse (Fig.1). Later, a series of different pieces of equipment were developed at the Laser Technology Laboratory of KPI based both on more powerful ruby laser and on Nd-glass, YAG, CO<sub>2</sub> and other lasers. The main research was conducted in the development of technologies of precise microholes piercing, spot welding, studying hardening effects, surface alloying possibilities, micro cutting and marking.

In other institutions some pieces of industrial laser systems, manufactured in the former Soviet Union, eventually had appeared together with self-made experimental setups.



*First Ukrainian industrial laser system based on ruby laser for precise holes piercing,  
developed at LTL (KPI) in 1964*

**Laser hole piercing.** The main problem at laser hole piercing was to get the high quality and precision of the hole, which was dependent mainly on the amount of molten phase in the erosion products. To lessen this effect or to avoid the molten phase entirely the shorter pulses were used. For the last two decades the evolution was drastic – from milliseconds to microseconds, then to nanoseconds, picoseconds and finally femtoseconds.

**Laser welding.** This research is done to a large extent at the Paton Welding Institute, using mostly powerful CO<sub>2</sub> lasers. At LTRI we are involved in studying joining of very delicate components like electronic device parts, different parts of medical instrumentation and others, which are gaining wide popularity in recent years.

Promising results had been achieved in joining parts made from plastic, ceramic and composite materials. Good example of high efficiency of such joining is laser welding of diamond composite cutting segments to the steel body of disk saw for cutting stones without water cooling. Besides the latter advantage the implementation of such joining process gives the significant saving of silver, used for traditional brazing of segments.

**Laser hardening.** At laser hole piercing improvement the great problem was to control the heat-affected zone (HAZ) and to make it minimal. The study of this zone demonstrated the ability to vary the parameters and dimensions of the zone in wide range. The studied phase transformation phenomena and different other metallurgical effects in this zone brought to life the new applications of laser technology: welding, surface hardening, surface alloying, cladding, shock hardening, glazing (amorphization), etc.

The development of different hardening technologies created the new possibilities to form locally in the component the regions with unique properties and thus to improve the quality of the whole product. Thanks to laser processing the wear resistance of cutting tools, moulds, dies, and of different machines components had increased by factor 3-6.

**Cutting and material shearing.** First cutting applications were mainly connected with manufacturing small slots in different parts, with shearing brittle materials (like diamond crystals) using scribing mechanism, with shearing silicon plates for solar elements using high frequency pulse lasers etc. The fundamental research of the cutting process with supporting gas helped to better understand the mechanism of material removal and of high quality edge formation.

**3D object forming.** Thanks to information technology integration into laser processing it became possible to develop the new technology of 3D objects forming, based on the principle of biological growth taken from nature. Known as rapid prototyping this technology allows not using moulds, dies and other traditional expensive tools to manufacture components with complicated shape at very high productivity. Started first from manufacturing components from polymer materials using stereo lithography this technology now came to the new stage – possibility to create components from metal, ceramic or different composite materials.

The research is carried out by studying the influence of different working conditions on sintering quality, on cracks formation, etc. Two schemes of process realization were developed and corresponding laser industrial systems were manufactured.

Based on research results in laser sintering the technology of manufacturing thin diamond cutting tools is proposed and is currently under more detailed investigation.

**Micro and nanomachining.** Thanks to information technology integration into laser processing it became possible to develop the new technology of 3D objects forming, based on the principle of biological growth taken from nature. Known as rapid prototyping this technology allows not using moulds, dies and other traditional expensive tools to manufacture components with complicated shape at very high productivity. Started first from manufacturing components from polymer materials using stereo lithography this technology now came to the new stage – possibility to create components from metal, ceramic or different composite materials

**Marking, engraving.** This technology became widespread for many fields of industry thanks to very high productivity and quality of the process. The unique application is marking inside the transparent for laser beam material using 3D laser scanning.

**Sheet material deformation.** The possibility to control the heating process and thus the resulting thermal deformation of sheet material by use of laser irradiation enabled the development of the new technology for forming components of complicated shape from sheet metal, plastic or other materials. It became possible to deform the material according to the given program without any traditional mechanical deforming technique using only a scanning laser beam.

In addition to these research activities, the possibilities to use laser heat treatment to increase the rigidity of thin sheet components is also being studied.

**Combined or hybrid processing.** Taking into account that laser itself is a very low efficient energy transformer different ways of additional energy supply into the working zone had been proposed. The most efficient was the direct electric energy addition to the concentrated laser energy. Depending on way of this additional energy supply different techniques had been developed:

- Electro-laser hole piercing;
- Arc-augmented laser welding;
- Laser cladding with electro-magnetic agitation;
- Laser alloying in electro-magnetic field;
- Laser-electrochemical processing;
- Plasma-laser processing.

Additional mechanical energy is applied to stimulate plastic deformations to control the thermal stressed material state:

- Laser ultra-sonic hardening;
- Laser-plastic deformation hardening etc.

**Process simulation.** This stage of laser technology is quite well represented. Different models had been successfully developed based mainly on heat conduction theory and presenting “heat history” of the irradiated materials. Different limitations are considered making these models quite adequate for the simple cases of laser processing. For complicated cases when processing is connected with evaporation, explosion, plasma formation, ablation mechanism etc. such physical models doesn't “work” properly and can not be used at the industrial level.

Mathematical statistical models based on experimental results had been developed for industrial use but they are usually adequate only for some specific factor space and not always may be extrapolated for more complicated working conditions.

#### **Lasers in industry**

The developed technology and equipment are quite widely used at different plants – "Arsenal", "Bolshevik", "AVIANT" (Kiev), Malysheva plant", "Tractor plant"(Kharkov), "AvtoKraz" (Kremenchuk) and many others. At these plants the soviet made CO<sub>2</sub> lasers and Nd:YAG lasers are mainly used for components welding, hardening, cladding, material cutting etc. Last time more than 60 new industrial laser systems had been bought by companies from foreign manufacturers – "Trumph", "Bistrionic", "Rofin Sinar" etc. The number of small private organizations, different job-shops appeared at the market in the last few years, which are specializing on sheet material shearing, welding, components restoration by cladding, marking and engraving etc.

Different types of industrial laser systems are widely used in industry to manufacture precise holes in the range of few microns up to 1-2 mm in diameter with very high productivity.

Among nontraditional applications the one should be mentioned connected with treatment of highly radioactive materials – the study of opportunities to use robotized laser system to disintegrate the "Object Shelter" of the Chernobyl Atomic Station.

#### **Academic program**

From the very beginning of the laser era, activities on the development of academic programs in laser technology were initiated at KPI. Thus, at KPI, the first graduates of this course received their Engineering Diploma in 1966-1967 from the Mechanical Engineering Department. This course has the official status of the new specialty named "Technology and Equipment for Laser Processing" and created in 1984. The corresponding academic program started first in the FSU and in Ukraine at KPI in Kiev and at Bauman Institute in Moscow.

During the last years the academic program is being adapted to the Bologna Agreement concept, the main goal of which is the integration of the national education systems into the European and global one.

From that time up to now more than 1000 engineers and masters (both from Ukraine and other 32 countries) in laser technology graduated KPI. For the last decades 27 Ph D thesis and 6 D. Sc. thesis of researchers from different countries had been successfully defended at KPI as well.

#### **International collaboration and integration initiatives**

The international collaboration in the field of laser technology has improved significantly for the last decade. Different mechanisms are involved in stimulating such moves. Besides bilateral agreements on scientific collaboration between Ukraine and different countries there a number of straight ties between universities and laser centers (for example the LTRI has such agreements with Okayama University, Japan; Ohio State University, USA; Jzenjzan University, China, etc). A number of projects is financed by NATO, by different institutions of EU (INTAS, EURIKA etc), by Scientific and Technological Center of Ukraine (STCU). By the way the STCU is sponsoring the projects financed ether from combined three sources –

USA, Canada and EU, or from separate source. LTRI had developed the STCU project #2379 "Laser 3D prototypes forming from powder metal and ceramic materials", financed by USA, Canada and EU in 2005 (Co-partners from USA, Canada, Netherlands, Italy). The technology and laser industrial system had been recommended for commercialisation in 2005. In 2006 another STCU project #3350 is approved with financing from EU: "Development of new design medical stents and their manufacturing using laser radiation" (Co-partners from USA, Canada, Netherland, Belgium and Portugal).

It is obvious that globalisation goes parallel with integration process. We witness such integration in every field of human activity, in different regions, in America in Europe and in Asia. Ukraine as country located in a very geographical centre of Europe is trying to be integrated in European community and supports different integration initiatives.

Prof. V. Kovalenko (NTUU) and Prof. A. Grabchenko (Kh.NTU) had been invited by EU officials as coordinators from Ukraine to develop the National ManuFuture Technological Platform. Based on achieved results and gained experience in advanced technology R&D activity such ManuFuture Technological Platform of Ukraine had been developed recently and proposed for integration in EU ManuFuture Platform. Laser aided Manufacturing is considered as a key technology of this concept.

In spite of chronic financial problems experts in laser technology from Ukraine are becoming to participate quite regularly in different international professional institutions LIA, CIRP, IEEE, LEOS, LAS etc. and their events: ICALEO, ISEM, CIRP General Assemblies etc. I would like to stress that ICALEO event is usually considered as a real Global Congress in laser technology.

Ukrainian experts are quite active as referee in the LIA "Journal of Industrial Laser Applications" and as contributors to the "LIA Handbook on laser material Processing".

Few international laser conferences had been organized last years in Ukraine. One of them is becoming traditional – International Conference on Laser Technology in Welding and Material Processing (LTWMP), organized by Paton Welding Institute and by the LTRI. They had been held in Katcively, Crimea in May 2003 and 2005 and gathered the expert from more than 16 different countries. The 3d LTWMP will be held in 2007.

One of the initiatives directed to the further development of integration processes is the concept proposed by LTRI on the development of the virtual enterprise to increase the efficiency of the use of industrial laser systems. Such e-enterprise may improve the competitiveness of different small and medium plants using unique and expensive industrial laser systems.

#### **Problems**

The permanent efforts are directed to the achievement of highest quality and productivity of processing at lowest possible cost.

This may be achieved by:

- better understanding of laser beam interaction with processed material ;
- full control of all parameters involved in the process;
- adequate process simulation and optimisation of all working conditions;
- development of process monitoring devices and fully adaptive systems for processing;
- reducing the laser industrial systems maintenance cost;
- using efficient devices, instrumentation and methodics for express measuring the processing results;

• improving the academic programs for the young generation of specialists studying laser technology and other nontraditional processing,

• wider development of interdisciplinary studies,  
intensifying the international collaboration.

#### **Conclusions**

1. Research, industrial and academic activity in laser technology in Ukraine has the obvious trend to globalization.

2. Ukraine has significant potential in laser technology for participation in the integrated international R&D projects.

3. The gained academic experience, industrial and scientific potential of the laser community of Ukraine may be used for a wider integration into the global economy.

#### **REFERENCES**

1. *Kovalenko V.S.* Opportunities to use laser technology in automotive and aerospace industry, "Electron material machining", N 36, 2002, p.9–18.

2. Kovalenko V., Uno Y., Okamoto. Y. et al. Laser cutting of semiconductor elements, Int. J. Electrical machining, N 7 (January), 2000, p.9–14.
3. Kovalenko V., Anyakin M., Karpachov Y. Robotized laser technology – solution for the problem of destroyed reactor dismantling at Chernobyl Atomic Station, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium for electromachining, (ISEM), Aachen, 1998, p.613–623.
4. Kovalenko V.S., Golovko L.F., Novikov N.V. et al. Laser technology application for diamond tool manufacturing, Proceedings of International Conference LTWMP-2003, PWI NASU, Kiev, 2003, p.159–164.
5. Meijer J., Gillner A., Kovalenko V., Hoffman D. et al. Laser machining by short and ultra short pulses: state of the art, Proceedings of CIRP General Assembly, San Sebastian, Aug. 18–25, 2002, 22 p.
6. Kovalenko V.S., Mamalis A., Kolpakov V.V. WEB-technologies application to increase the efficiency of laser industrial systems, Proceedings of International Conference LTWMP-2005, PWI NASU, Kiev, 2005, p.64–66.

*Received 28.01.07*

-----  
 Paper had been presented at laser technology summit meeting "GARELAM – Global Application, Research and Education in Laser Aided Manufacturing", held in American Academy of Science in Washington, DC, USA in July 2006.

### **Summary**

Started in the early sixties of the last century R&D development in laser technology in Ukraine is still in progress in spite of some decline in 1990–1993 caused by drastic political and economic changes in the country. There are, indeed, some interesting and original results in all known industrial applications. Some of them are presented in this report. The international ties with colleagues and joint projects with copartners from different countries are becoming the common practice. The significant intellectual potential and gained research and industrial experience serve as a basis for more than 40 years of academic activity in laser technology in the country. Graduates of the Laser Technology and Material Science Department of the Kiev Polytechnic Institute (engineers, masters, PhD holders) are quite successful in their career both in Ukraine and in different countries of the world. Collaboration within the framework of the European Union as well as with different institutions in North America and Asian countries is increasing quite rapidly.

## ***Симонов Юрий Александрович - 70 лет***

*Доктор физико-математических наук, Заслуженный деятель науки Республики Молдова,  
 Дважды лауреат Государственной премии Молдовы в области науки и техники*



В системе Академии наук работает с 1960 года, после окончания физического факультета Горьковского университета им. Н. Лобачевского; в 1967 году защитил диссертацию на Ученом совете физического факультета.

С 1996 года заведующий лабораторией “Физические методы исследования твердого тела” им.Т. Малиновского.

Автор более 1000 печатных работ, 20 авторских свидетельств; неоднократно выступал с докладами на международных совещаниях; руководитель и консультант 14 докторских диссертаций. Руководитель и исполнитель большого количества грантов, постоянно проводит совместные исследования с научными центрами многих стран.

С участием юбиляра и сотрудников лаборатории выполнены исследования, результаты которых опубликованы в журнале “Электронная обработка материалов”.

Искренне желаем Юрию Александровичу дальнейших творческих успехов, благополучия и счастья!

**Редколлегия**

2. Kovalenko V., Uno Y., Okamoto. Y. et al. Laser cutting of semiconductor elements, Int. J. Electrical machining, N 7 (January), 2000, p.9–14.
3. Kovalenko V., Anyakin M., Karpachov Y. Robotized laser technology – solution for the problem of destroyed reactor dismantling at Chernobyl Atomic Station, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium for electromachining, (ISEM), Aachen, 1998, p.613–623.
4. Kovalenko V.S., Golovko L.F., Novikov N.V. et al. Laser technology application for diamond tool manufacturing, Proceedings of International Conference LTWMP-2003, PWI NASU, Kiev, 2003, p.159–164.
5. Meijer J., Gillner A., Kovalenko V., Hoffman D. et al. Laser machining by short and ultra short pulses: state of the art, Proceedings of CIRP General Assembly, San Sebastian, Aug. 18–25, 2002, 22 p.
6. Kovalenko V.S., Mamalis A., Kolpakov V.V. WEB-technologies application to increase the efficiency of laser industrial systems, Proceedings of International Conference LTWMP-2005, PWI NASU, Kiev, 2005, p.64–66.

*Received 28.01.07*

-----  
 Paper had been presented at laser technology summit meeting "GARELAM – Global Application, Research and Education in Laser Aided Manufacturing", held in American Academy of Science in Washington, DC, USA in July 2006.

### **Summary**

Started in the early sixties of the last century R&D development in laser technology in Ukraine is still in progress in spite of some decline in 1990–1993 caused by drastic political and economic changes in the country. There are, indeed, some interesting and original results in all known industrial applications. Some of them are presented in this report. The international ties with colleagues and joint projects with copartners from different countries are becoming the common practice. The significant intellectual potential and gained research and industrial experience serve as a basis for more than 40 years of academic activity in laser technology in the country. Graduates of the Laser Technology and Material Science Department of the Kiev Polytechnic Institute (engineers, masters, PhD holders) are quite successful in their career both in Ukraine and in different countries of the world. Collaboration within the framework of the European Union as well as with different institutions in North America and Asian countries is increasing quite rapidly.

## ***Симонов Юрий Александрович - 70 лет***

*Доктор физико-математических наук, Заслуженный деятель науки Республики Молдова,  
 Дважды лауреат Государственной премии Молдовы в области науки и техники*



В системе Академии наук работает с 1960 года, после окончания физического факультета Горьковского университета им. Н. Лобачевского; в 1967 году защитил диссертацию на Ученом совете физического факультета.

С 1996 года заведующий лабораторией “Физические методы исследования твердого тела” им.Т. Малиновского.

Автор более 1000 печатных работ, 20 авторских свидетельств; неоднократно выступал с докладами на международных совещаниях; руководитель и консультант 14 докторских диссертаций. Руководитель и исполнитель большого количества грантов, постоянно проводит совместные исследования с научными центрами многих стран.

С участием юбиляра и сотрудников лаборатории выполнены исследования, результаты которых опубликованы в журнале “Электронная обработка материалов”.

Искренне желаем Юрию Александровичу дальнейших творческих успехов, благополучия и счастья!

**Редколлегия**