ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

А.И. Дикусар^{*, **}, И.А. Иваненков^{***}, Б.П. Саушкин^{***}, С.А. Силкин^{**}, С.П. Ющенко^{*, **}

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ И РЕНИЙ. Ш. ХЛОРИДНО-НИТРАТНЫЕ РАСТВОРЫ

^{*} Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова ^{**} Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, г. Тирасполь, Республика Молдова ^{***} МАТИ-РГТУ Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, Бережковская набережная, 14, г. Москва, 109240, Российская Федерация

Вследствие многофазности жаропрочных хромоникелевых сплавов для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) деталей широкое применение среди них нашли хлоридно-нитратные смеси [1–6]. Их использование позволяет, как правило, обеспечить выравнивание скоростей анодного растворения различных фаз сплавов и тем самым повысить наряду с качеством поверхностного слоя и другие технологические показатели обработки [4–6]. В работах [7–8] были описаны электрохимические особенности высокоскоростного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений в хлоридных и нитратных растворах. Показано, что для этих сплавов существуют оптимальные условия обработки [8]. Они определяются тем, что при превышении значений некоторых критических плотностей тока (зависящих от гидродинамических режимов) наблюдается значительное окисление поверхностных слоев, что должно приводить к снижению не только выхода по току, но и других показателей обработки.

Настоящая работа посвящена описанию результатов исследования высокоскоростного анодного растворения вышеуказанных сплавов в смешанном хлоридно-нитратном электролите.

Методика эксперимента

Изучено анодное растворение двух хромоникелевых сплавов, состав которых приведен в таблице. Методика исследования полностью соответствовала описанной в [7, 8] с той лишь разницей, что полученные при этом максимальные плотности тока были ~ 30 A/cm², а анодное растворение проводили в смеси ~ 0,5M NaCl + 1,5M NaNO₃ (30 г/л NaCl + 120 г/л NaNO₃).

Результаты и их обсуждение

Результаты поляризационных измерений. Из результатов гальваностатических поляризационных измерений, представленных на рис. 1 и 2, видно, что: 1) растворение при плотностях тока, меньших плотности критического тока i_{cr} , природа которой будет обсуждаться ниже, происходит при потенциалах, меньших, чем в случае анодного растворения в растворе, содержащем только нитраты (рис. 2); 2) при всех исследованных плотностях тока потенциалы растворения сплава, содержащего рений (сплав I), меньше; 3) при $i > i_{cr}$ потенциалы растворения сплава ЖС-6У превышают наблюдаемые для этого сплава в нитратном растворе (2M NaNO₃) (рис. 2).

При сравнении значений потенциалов растворения с наблюдаемыми в 2M NaCl (см. рис. 1 и 2, а также [7]) при $i > i_{cr}$ выясняется, что если для сплава I (содержащего рений) они превышают наблюдаемые в хлориде, то для сплава ЖС-6У они ниже.

В [7] было показано, что величина *i*_{cr} в хлоридном растворе связана с достижением условий солевой пассивации, обусловленных образованием на поверхности сплава насыщенного раствора из продуктов анодного растворения основных компонентов (никеля и кобальта). В [8] показано, что при

[©] Дикусар А.И., Иваненков И.А., Саушкин Б.П., Силкин С.А., Ющенко С.П., Электронная обработка материалов, № 4, 2007, С. 4–11.

использованной скорости движения вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и при одинаковых концентрациях (2М) близкие значения i_{cr} наблюдаются при применении нитратных растворов, что также может быть следствием достижения концентрации насыщения в нитратных растворах. Видно, что и в хлоридно-нитратной смеси значения i_{cr} близки к наблюдаемым в хлоридах и нитратах (рис. 3). Однако механизм образования предельных условий растворения может быть и иным. Очевидно только то, что он связан с замедленностью транспорта в растворе. И помимо замедленности отвода продуктов растворения (как в случае хлоридных растворов) это может быть замедленность подвода активирующего иона или замедленность транспорта молекул растворителя (подробнее см., например, [9]). Каждый из этих механизмов может приводить к возникновению критических плотностей тока, превышение которых принципиально меняет природу растворения.



Рис. 1. Зависимость потенциала анодного растворения сплава I (1, 3, 4) и ЖС-6У (2, 5) от времени при плотностях тока (A/cm^2): 0,1 (1), 0,3 (2), 3 (3), 10 (4,5) в хлоридно-нитратном растворе при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин



Рис. 2. Поляризационные кривые анодного растворения сплава I (1) и ЖС-6У (2) в хлориднонитратном растворе. Белыми значками показаны значения потенциалов, скорректированные с учетом омической составляющей для сплава I (3) и ЖС-6У (4). Пунктирные кривые соответствуют поляризационным кривым, скорректированным с учетом омической составляющей в 2M NaCl для сплава I (5) и ЖС-6У (6) [7] и в 2M NaNO₃ (7) [8]

Влияние плотности тока и состава сплавов на удельную скорость растворения. Зависимость экспериментально измеренной удельной скорости растворения (εC , $\Gamma/(A \cdot uc)$, $\varepsilon -$ выход металла по току, C – электрохимический эквивалент сплава) от плотности тока поляризации для сплава I (с рением), так же как и при растворении в NaCl и NaNO₃, представляет собой кривую с максимумом, наблюдаемым при $i = i_{cr}$ (рис. 3). На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для этого сплава, полученные в 2M NaCl и 2M NaNO₃. Видно, что зависимости могут быть разделены на 2 области: при $i < i_{cr}$ и $i > i_{cr}$. При $i < i_{cr}$ удельная скорость растворения зависит от используемого электролита и увеличивается при переходе от раствора NaCl к NaNO₃, а максимальная скорость растворения при заданной плотности тока наблюдается в смешанном хлоридно-нитратном электролите. Видно также, что в смешанном электролите в этой области плотностей тока наблюдаемые значения εC превышают рассчитанные в предположении: а) только электрохимического механизма растворения; б) электрохимического механизма с образованием в качестве продуктов растворения Ni(II) и Co(II), а остальных компонентов сплавов – в высшей степени окисления (рис. 3).

Очевидно, что в этом электролите, так же как в растворе NaNO₃, наряду с электрохимическим растворением имеет место аномальное, неэлектрохимическое удаление компонентов сплава с анодно растворяющейся поверхности. Очевидно также, что в рамках ранее выдвинутых предположений о возможных механизмах неэлектрохимического съема металла [7, 8] объяснить, почему в смешанном электролите экспериментально наблюдаемые значения εC выше, чем в нитратных растворах, не представляется возможным.

Результаты поляризационных измерений (рис. 1, 2) показывают, что ионизация компонентов сплава должна происходить по механизму транспассивного растворения, то есть в высшей степени

окисления. Это одновременно означает, что она должна проходить через стадию образования и растворения поверхностных оксидных образований.



Рис. 3. Зависимость удельной скорости растворения сплава I (1 - 3) и ЖС-6У (4) от плотности тока в 2M NaCl (1), 2M NaNO₃ (2) и хлоридно-нитратном растворе (3, 4) при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и Q = 0,023 А час. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют рассчитанным значениям єС при 100% выходе по току для сплава I (0,95 и 0,89 г/(А час) соответственно) и ЖС-6У (0,89 и 0,79 г/(А час) соответственно)

Согласно результатам исследования химического состава поверхностных слоев (см. табл.), даже при плотности тока 2 А/см² образование оксидных слоев действительно имеет место. Однако для объяснения причин снижения эффективной валентности растворения сплава по сравнению с нейтральными и хлоридными растворами необходимы дальнейшие исследования.

При плотностях тока, превышающих i_{cr} , наблюдаются снижение удельной скорости растворения с повышением плотности тока; отсутствие влияния состава электролита (рис. 3). При плотностях тока ~ 20–30 А/см² измеряемые значения εC для сплава I ниже, чем рассчитанные, с учетом предположения об электрохимическом механизме растворения.

Кажется очевидным, что в этом интервале плотностей тока имеет место интенсивное окисление поверхности в соответствии с общей схемой:

$$Me + nH_2O \rightarrow MeO_n + 2nH^+ + 2n\bar{e}.$$
 (1)

Ионизация поверхности в соответствии со схемой (1) не приводит к удалению металла с поверхности. Очевидно, что при $i > i_{cr}$ наряду с электрохимическим растворением наблюдается ионизация по схеме (1), причем доля расходуемого заряда на реакцию (1) увеличивается с плотностью тока, что приводит к снижению εC (повышению эффективной валентности растворения). Тот факт, что имеет место существенное окисление поверхности, подтверждается результатами, приведенными в таблице, из которых следует, в какой степени наблюдается увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое при росте плотности тока обработки.

Необходимо отметить, что вследствие многофазности сплава степень окисления поверхности является неравномерной и наряду с участками, на которых окисления нет, есть другие участки, где наблюдается интенсивное окисление (см. табл., рис. 4 и 5).

Отсутствие влияния природы аниона позволяет предполагать, что в этой области плотностей тока лимитирующей стадией процесса становятся транспорт молекул растворителя (воды) к поверхности и снижение ее поверхностной концентрации (вплоть до нулевой (схема (III) на рис. 6)), а следовательно, общую скорость растворения определяет реакция (1).

Сказанное выше относится к особенностям растворения сплава I (с рением). Что касается сплава ЖС-6У, то экспериментально измеряемые значения εC для него ниже наблюдаемых для сплава I, что обусловлено (частично) его более низким расчетным электрохимическим эквивалентом вследствие большего содержания в сплаве хрома и вольфрама; наблюдается как минимум два значения $i_{\rm cr}$ (одно из них совпадает со значением $i_{\rm cr}$ для сплава I, а другое наблюдается при более высоких плотностях тока (так же, как и при растворении в нитратах (см. [8])). Возможность различных механизмов транспорта к анодно растворяющейся поверхности (см. рис. 6 [9]) позволяет обеспечить наличие нескольких значений $i_{\rm cr}$, что наблюдается, в частности, для сплава ЖС-6У (рис. 3). Известно, что для одного и того же металла могут достигаться в зависимости от условий (например, от объемной концентрации активирующего аниона) критические условия растворения в соответствии либо с

механизмом (I), либо (II) или (III) (рис. 6). Это, например, было показано в [1, с. 140] применительно к растворению вольфрама в щелочах. Учитывая же многокомпонентность как электролита, так и сплава, возможность изменения механизмов транспорта при росте плотности тока в таких условиях возрастает.



д е Рис. 4. Микрофотографии поверхностей сплава I, полученных после анодного растворения (0,023 А·час) в хлоридно-нитратном растворе при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотностях тока (A/cm²): 2,0 (a, б), 5,0 (в, г) и 29,0 (д, е). Крестиками отмечены области измерений элементного состава (см. также табл.)



Рис. 5. Микрофотографии поверхностей сплава ЖС-6У, полученных после анодного растворения (0,023 А-час) в хлоридно-нитратном растворе при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотностях тока (А/см²): 2,0 (а, б), 5,0 (в, г) и 25,0 (д, е). Крестиками отмечены области измерений элементного состава (см. также табл.)

Немаловажным фактором влияния на скорость растворения сплава является рост поверхностной температуры. На рис. 7 представлены рассчитанные по (2) значения поверхностной температуры растворения [10]:

$$\Delta T_s = \frac{i(\eta + \pi)}{\alpha}, \qquad (2)$$

где ΔT_s – превышение поверхностной температуры над объемной, η – перенапряжение процесса, π – коэффициент Пельтье, α – коэффициент теплоотдачи от электродной поверхности.



Рис. 6. Схематическое представление механизмов массопереноса, определяемых анодным генерированием ионов M_{aq} (I), подводом активирующего аниона (II) или молекул H_2O (III). MA_y соответствует образующемуся комплексному иону, C_{hac} – концентрация насыщения



Рис. 7. Зависимость рассчитанных по (2) значений поверхностной температуры для сплава I в хлоридно-нитратном растворе от плотности тока при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин. Штриховая линия при $i > 10 \ A/cm^2$ соответствует экстраполированным значениям перенапряжения

Значения, приведенные на рис. 7, получены при условии $\eta >> \pi$ и использовании данных по измеренным значениям η (рис. 1), а также $\alpha = 0,63$ Ватт/(см²·град) для скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин [10, с. 59]. Видно, что при $i < i_{cr}$ температура поверхности незначительно превышает объемную (20°С), в то время как при $i > i_{cr}$ наблюдается резкий рост поверхностной температуры и при максимальной использованной плотности тока она близка к температуре кипения раствора.

Изменение состава поверхностных слоев в процессе обработки. Сплав I. В таблице представлены значения концентраций в поверхностном слое после обработки, а на рис. 4 показаны участки поверхности, которым соответствуют результаты измерений. Видно, что уже при низких плотностях тока ($i < i_{cr}$) имеет место окисление поверхности (рис. 4, a, b), но, если не считать существенного изменения концентрации рения в поверхностном слое в условиях обработки при этой плотности тока, концентрации элементов после растворения практически равны концентрациям в сплаве в исходном состоянии, то есть изменения состава поверхности практически не происходит.

Сплав	Место из-	i, A/cm ²	Фаза	Ni	Cr	W
	мерения;					
	рисунок					
Сплав І			Исходная	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5
	4,а,б	2,0		59,6±0,4	5,2±0,2	11,0±0,2
	4,в	5,0	Основная	75,9±0,6	2,5±0,3	-
	4,г		Окислен-	51,1±0,3	5,5±0,3	11,8±0,7
		-	ная			
			Средняя	63,5	4,0	5,9
	4,e	29,0	Основная	61,9±6,3	4,5±1,4	$10,2\pm2,4$
	4,д		Окислен-	13,1	7,8	42,2
			ная			
ЖС-бУ			Исходная	56,5±0,8	9,1±0,7	12,1±2,0
	5,б	2,0	Основная	57,1	8,1	14,5
	5,a		Окислен-	15,9±7,3	3,4±1,0	39,1±6,8
			ная			
	5,г	5,0	Основная	62,2±3,6	6,8±2,2	9,2±4,5
	5,в		Окислен-	10,8	2,8	43,8
			ная			
	5,e	25,0	Основная	43,6±4,1	7,9±2,7	23,1±2,8
	5,д		Окислен-	9,9	7,6	59,0
			ная			
D		T '	A 1	G	a.	0
Re	<u>Co</u>	11	Al	C	S1	0
5,6±0,7	10,1±0,4	-	5,0±0,3	3,7±0,2	$0,9\pm0,1$	-
1,2	10,2±0,5	-	4,8±0,5	4,6±0,5	~ 0,03	$3,5\pm0,5$
-	8,4±0,2	-	$10,4\pm0,2$	-	2,9±0,1	-
-	8,4±0,4	-	4,5±0,5	11,2±0,4	-	7,8±0,2
-	8,4	-	7,5	5,6	1,5	3,9
5,9±1,6	9,0±0,6	-	6,9±1,6	-	-	4,7±1,7
-	2,7	-	-	-	4,9	29,0
-	9,5±0,4	2,6±0,5	5,5±0,1	4,5±06	-	-
-	10,0	1,8	5,2	3,2	-	-
-	2,7±1,4	15,8±6,8	~ 0,5	13,3±0,3	-	9,4±3,1
-	8,8±1,6	3,9±1,5	6,6±0,7	~ 2,5	-	-
-	-	23,8	-	11,5	-	7,3
-	8,5±0,2	-	~ 2,2	~ 2,0	-	13,9±1,5
-	1,8	-	-	-	-	21,6

Состав поверхности исследуемых сплавов

Аналогичная картина наблюдается и при $i \approx i_{cr}$ (5 А/см², рис. 4,*в*,*г*), однако только если рассматривать среднюю концентрацию по обрабатываемой поверхности. Результаты измерений пористой поверхности (рис. 4,*в*, «оксидная фаза», табл.) свидетельствуют о значительной окисленности слоя (за счет образования оксидов вольфрама и повышения концентрации карбидов, табл.), в то время как на полированной поверхности (рис. 4,*г*, «основная фаза») оксиды вольфрама и карбиды отсутствуют. В среднем же окисленность поверхности не превышает наблюдаемую при $i < i_{cr}$ (табл.). Значительно большее окисление поверхности имеет место при $i > i_{cr}$ (29 А/см²). В этом случае наблюдается окисление «основной фазы» (рис. 4,*е*), а поверхностные образования, показанные на рис. 4,*d*, представляют собой в основном оксид вольфрама.

Кажется очевидным, что оптимальным условием обработки является использование плотностей тока $i \approx i_{\rm cr}$. Повышение $i_{\rm cr}$ возможно за счет интенсификации гидродинамических режимов, что приводит к выравниванию значений объемных и поверхностных концентраций компонентов электролита и снижению поверхностной температуры.

Сплав ЖС-6У. Более высокая концентрация вольфрама в сплаве, склонного к пассивации в нейтральных растворах, приводит к существенной его окисленности даже при низких плотностях тока. С увеличением плотности тока степень окисленности поверхности (так же как и в случае сплава I) возрастает (см. табл.). С учетом изменения в поверхностном слое после обработки можно утверждать, что данный материал хуже подвергается электрохимической обработке в использованном электролите.

Заключение

Исследование электрохимических особенностей высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений, в смешанном хлориднонитратном электролите (30 г/л NaCl + 120 г/л NaNO₃) показало, что ионизация компонентов сплава происходит в транспассивной области при потенциалах на ~ 0,2–0,3 В более отрицательных по сравнению с растворением в растворе NaNO₃. И что наряду с электрохимическим растворением наблюдается ряд других механизмов, определяющих общую скорость процесса (так же как и при растворении в нитратах и хлоридах).

Показано существование критических плотностей тока растворения (i_{cr}), превышение которых приводит к тому, что скорость растворения перестает зависеть от природы аниона раствора (при $i < i_{cr}$ скорость растворения при заданной области тока возрастает в ряду хлорид – нитрат – хлориднонитратная смесь). Экспериментально доказано, что при $i > i_{cr}$ наблюдаются интенсивное окисление поверхностных слоев и уменьшение выхода по току с плотностью тока. Предложена гипотеза о лимитирующей стадии процесса массопереноса при $i > i_{cr}$.

Представлены возможности оптимизации режимов ЭХРО исследованных материалов с использованием хлоридно-нитратных смесей в качестве электролитов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.

3. *Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А., Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.И.* Физикохимические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей (ред. Б.П. Саушкин). М.: Дрофа, 2002.

4. *Atanasyants A.G., Kuznetsova T.N., KornienkoV.A., Kuzin V.I.* A Study of the Anodic Dissolution of Type Zh-64 and Ah-26 Alloys with Respect to Electrochemical Machining to Size // Soviet Surface Eng. and Appl. Electrochem. 1985. №3. P. 1–5.

5. Петренко В.И. Исследование влияния электродных процессов на технологические характеристики электрохимической обработки никеля, хрома и жаропрочных сплавов на их основе. Автореф. дис. канд. техн. наук. Новочеркасск, 1979.

6. Amirkhanova N.A., Balmasov A.V., Lilin S.A., Pimenova N.I., Saypova V.V. Comparative Characteristics of High – Speed Anodic Dissolution of Prospective Heat – Resistant Nickel – Based Alloys//Surface Eng. Eng. And Apple Electrochem. 1997. № 5. P. 23–27.

7. Дикусар А.И., Иваненков И.А., Саушкин Б.П., Силкин С.А., Ющенко С.П. Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. І. Хлоридные растворы // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 4–15.

8. Дикусар А.И., Иваненков И.А., Саушкин Б.П., Силкин С.А., Ющенко С.П. Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. II. Нитратные растворы // Электронная обработка материалов. 2007. № 3. С. 4–12.

9. Landolt D. Fundamental Aspects of Electropolishing//Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 1. P. 1–11.

10. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.

Поступила 26.10.06

Summary

The comparison of anodic dissolution rates of two heat resistant tungsten (12 % weight) and tungsten and rhenium (8 % W - 6 % Re) alloys in chloride, nitrate and chloride-nitrate (30 g/l NaCl + 120 g/l NaNO₃) electrolytes has been fulfilled. It is shown that excess of critical current density (i_{cr}) depending on hydrodynamic conditions leads to: falling dependence of current efficiency on current density and absence of influence of solution content on dissolution rate. The mechanism of mass transfer, determining dissolution rate and structure of superficial layers at $i > i_{cr}$ is discussed. Data on chemical content of surface layers depending on machining modes are presented. The modes of electrochemical machining (ECM) of parts made of these alloys for achievement of best performance parameters of ECM are offered.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

Ж.И. Бобанова, Д.З. Грабко, З. Даницэ, Я. Миргородская, А.И. Дикусар

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ

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

Введение

Уникальные физико-химические свойства вольфрама и его сплавов обеспечивают их применение в важнейших областях современной техники. Из-за дефицита вольфрама в природе предпочтение отдается покрытиям сплавами вольфрама, которые по некоторым параметрам превосходят чистый вольфрам.

Сплавы вольфрама с металлами группы железа обладают высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью. По своим физико-химическим свойствам они могут быть альтернативой хромовым покрытиям, осажденным из растворов Cr(VI), широкое применение которых в настоящее время ограничивается в связи с их недостаточной экологической безопасностью.

Электроосаждению сплавов вольфрама с металлами группы железа посвящен ряд публикаций [1, 2]. Подавляющее большинство работ касается изучения закономерностей осаждения сплавов никель-вольфрам, кобальт-вольфрам, хотя покрытие железо-вольфрам значительно дешевле никеля и кобальта, обладает более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с чистым железом.

Введение вольфрама в осадки металлов позволяет существенно улучшить свойства получаемых покрытий, повысить их твердость, коррозионную стойкость и жаростойкость. Установлено, что вольфрамсодержащие сплавы, полученные гальваническим способом, по коррозионной стойкости превосходят чистые металлы группы железа вследствие инертности вольфрама, а также из-за более низкой пористости покрытий.

Сплав железо-вольфрам обладает износостойкостью существенно более высокой по сравнению с чистым железом. Сплавы Fe-W используются как в механике, так и в микромеханике. Такие сплавы жаростойки и обладают высокой коррозионной стойкостью [3].

Осадки железо-вольфрам образуются при электролитическом осаждении из различных электролитов в присутствии вольфрамата натрия. Электролитами для осаждения сплава Fe-W могут служить как традиционные сульфатно-хлоридные и сульфаматные, так и менее распространенные цитратные электролиты [4]. Существующие точки зрения относительно механизма соосаждения вольфрама с металлами группы железа разнообразны и противоречивы. До настоящего времени нет единой теории соосаждения вольфрама с металлами группы железа.

Принципиальной особенностью электроосаждения этих сплавов является индуцированное соосаждение, то есть эффект, состоящий в том, что получение сплавов возможно только при совместном осаждении металлов группы железа и вольфрама, поскольку осаждение вольфрама из водных растворов невозможно.

К сожалению, ни один из множества предложенных к настоящему времени механизмов индуцированного соосаждения не позволяет прогнозировать состав, а следовательно, и свойства получаемых покрытий на основе управления параметрами, обычно используемыми при электроосаждении покрытий (составом и концентрацией электролитов, плотностью тока, гидродинамическими условиями). И это диктует необходимость проведения экспериментальных исследований по получению Fe-W сплавов. В работе изучали процесс осаждения сплава Fe-W из цитратного электролита, исследовали зависимость состава и микротвердости осадков железо-вольфрам от плотности тока и содержания вольфрамата натрия в растворе.

© Бобанова Ж.И., Грабко Д.З., Даницэ З., Миргородская Я., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 12–21.

Методика эксперимента

Покрытия осаждали из электролитов следующего состава, г/л: электролит №1– сульфат железа (семиводный) – 49,6; вольфрамат натрия – 71,7; цитрат натрия – 150; электролит №2 – сульфат железа (семиводный) – 55,6, вольфрамат натрия – 132, цитрат натрия – 150. Во всех экспериментах pH электролита поддерживали в пределах 7,4–7,8, температуру электролита – 53–90 °C, плотность тока – 3–10 А/дм². Отдельные эксперименты проволили при температуре электролита 35 °C.

Концентрацию ионов Fe(II) и суммарную концентрацию железа в растворе определяли фотоколориметрическим способом по методикам, приведенным в [5].

В качестве анодов использовали нержавеющую сталь.

Подготовку поверхности перед нанесением покрытия проводили стандартными методами, обеспечивающими высокую прочность сцепления покрытий с металлической основой [6].

Определение локального химического состава было выполнено системами SEM и INCA Energy EDX. Морфологию покрытий изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем электронном микроскопе TESCAN.

Исследование структуры сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре Дрон-5 в Со-излучении. Микротвердость измеряли микротвердомером ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

Устойчивость электролитов при осаждении сплава железо-вольфрам

Растворы, приготовленные на основе сульфата железа и вольфрамата натрия для осаждения сплава Fe-W, существенно отличаются от растворов, используемых при электроосаждении сплавов Co-W и Ni-W, тем, что могут содержать соединения Fe(III), образующиеся в результате окисления Fe(II) кислородом воздуха. В связи с этим было необходимо выяснить вопрос о влиянии соединений Fe(III) на катодный процесс, стабильность электролита и определить, из каких соединений Fe(III) или Fe(III) происходит непосредственно разряд железа в сплаве.

После приготовления раствор сульфата железа не содержал Fe(III), но после добавления цитрат-ионов концентрация ионов Fe(III) возрастала и достигала ~ 2 г/л. Вероятно, это связано с тем, что первоначально Fe(III) находилось в виде гидроксида и определение его было затруднено, а в присутствии цитрат-иона образовывались комплексные соединения, которые определялись при анализе [7].

При выдержке электролитов на воздухе содержание Fe(III) увеличивалось в них до 4 г/л в результате окисления Fe(II) до Fe(III) кислородом воздуха. При таком содержании Fe(III) получаются некачественные осадки, наблюдается их невоспроизводимость по скорости осаждения. Концентрация Fe(III) в электролите зависит от исходной концентрации Fe(II), температуры и времени выдержки.

Установлено соотношение между Fe(II) и Fe(III) в растворе, которое обеспечивало получение твердых осадков сплава при воспроизводимости результатов по скорости осаждения и содержанию вольфрама в сплаве. Перевод Fe(II) в Fe(III) можно осуществлять за счет анодного процесса и введения в раствор соединений Fe(III). В этих двух случаях достигаются практически одни и те же результаты по скорости осаждения и составу сплава. В результате проработки электролита анодным током 3–5 А/дм² в течение определенного времени содержание Fe(III) было порядка 7 г/л, составляющее 70% от общего содержания ионов железа в электролите, что позволяло в течение длительного времени сохранять стабильность электролита и получать качественные осадки. Были получены также сплавы из электролитов, содержащих только ионы Fe(III).

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что непосредственный разряд железа в сплав происходит из трехвалентных, а не из двухвалентных ионов, причем для получения стабильных, воспроизводимых результатов по выходу по току, скорости осаждения и составу сплава необходимо, чтобы содержание соединений Fe(III) составляло как минимум 60–70% общего содержания железа в растворе.

В этом состоит принципиальное отличие процесса осаждения сплавов вольфрама с железом от осаждения его сплавов с никелем или кобальтом. Последние осаждаются из двухвалентных ионов.

В работе [8] обнаружено, что убыль ионов Fe(III) в растворе превышает массу железа в полученном осадке сплава, и делается вывод о протекании на катоде реакции неполного восстановления Fe(III) в Fe(II). Поэтому можно предположить, что на катоде возможно протекание трех параллельных реакций: осаждение сплава железо-вольфрам, выделение водорода и образование продуктов неполного восстановления Fe(III) [8].

Содержание вольфрама в сплаве

Состав сплава железо-вольфрам зависит от плотности тока, температуры раствора, соотношения концентраций солей железа и вольфрама. Так, например, при увеличении концентрации вольфрамата натрия в электролите, то есть при уменьшении мольного отношения Fe:W от 1:1 до 1:2, содержание вольфрама в осаждаемом сплаве при $i_k = 7 \text{ A/дм}^2$ (90 °C) возрастало от 27 до 44 % масс. Следует при этом подчеркнуть, что приведенные значения представляют собой отношение W в «ме-

таллической» составляющей сплава $(\frac{C_W}{C_W + C_{Fe}})$, где C_W – концентрация вольфрама, C_{Fe} – концентра-

ция железа) и не включают обнаруживаемые в составе покрытий кислород и углерод (см. ниже).

Из данных EDX анализа следует, что при осаждении в электролите с мольным соотношением Fe:W = 1:1 с увеличением i_{κ} от 5 до 10 A/дм² процентное содержание вольфрама в сплаве Fe-W уменьшалось от 38 до 24,5 % масс. при t = 53 °C (рис. 1,*a*, кривая 2, табл. 2) и от 30,3 до 21,5% масс. при t = 90 °C (табл. 1, рис. 1,*a*, кривая 1), а кислорода увеличивалось соответственно от 0 до 6,8% масс. (рис. 2,*a*, кривая 1, табл. 1) .При температуре электролита 53 °C наблюдается образование пленки на поверхности сплава Fe-W (рис. 3,*б*, Spectrum 2), в которой содержание кислорода увеличивается от 7,8 до 32,9 % масс. при повышении плотности тока от 5 до 10/ А дм² (рис.2,*a*, кривая 3, табл. 2).



Рис. 1. Влияние плотности тока на содержание вольфрама в сплаве. Осадки получены: a - u3 электролита №1 с мольным отношением Fe:W = 1:1 при $t = 90 \ ^{0}C$ (кр. 1), $t = 53 \ ^{0}C$ (кр.2); $\delta - u3$ электролита №2 с мольным отношением Fe:W = 1:2, $t = 90 \ ^{0}C$ (кр. 3), $t = 70 \ ^{0}C$ (кр.4), $t = 53 \ ^{0}C$ (кр. 5)

При осаждении Fe-W сплава из электролита с мольным соотношением Fe:W = 1:2 при температуре от 53 до 90 0 C повышение плотности тока от 3 до 10 А/дм² сопровождается увеличением содержания вольфрама (рис. 1, δ , кривые 3–5, табл. 1) и кислорода в сплаве (рис. 2, δ , кривые 4– δ), что может приводить к уменьшению содержания кристаллической фазы в виде твердых растворов и увеличению доли кислородсодержащих аморфных осадков. Увеличение содержания кислорода в сплаве Fe-W, вероятно, обусловлено адсорбцией кислорода из окружающей среды.



Рис. 2. Влияние плотности тока на содержание кислорода в сплаве. Осадки получены: a - u3 электролита №1 с мольным отношением Fe:W = 1:1, t = 90 °C (кр. 1), t = 53 °C (кр. 2), t = 53 °C (кр. 3, поверхностная пленка); б – из электролита №2 с мольным отношением Fe:W = 1:2, t = 53 °C (кр. 4), t = 70 °C (кр. 5), t = 90 °C (кр. 6)



Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности Fe-W осадков с двумя участками различного состава. Электролит № 1, $i_{\kappa}=10 A/\partial M^2$, $t=53 {}^{O}C$



Рис. 4. Зависимость содержания вольфрама и кислорода от толщины покрытия. Осадки получены из электролита №2, $t = 90^{\circ}C$, $i_k = 5A/\partial M^2$

По-видимому, при электроосаждении железа совместно с вольфрамом вследствие подщелачивания прикатодного слоя на поверхности осаждаемого покрытия оседают гидроокисные соединения соосаждающихся металлов, являющихся, по всей вероятности, гелеподобными соединениями аморфного типа [9].

При увеличении толщины осадков от 5 до 40 мкм, полученных при $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ и $t = 90 \, {}^{0}\text{C}$, содержание W уменьшается от 49 до 34%, а кислорода – от 15 до 5% (рис. 4). Уменьшение содержания кислорода в покрытии большей толщины может быть связано с тем, что кислород находится в другом химическом состоянии по сравнению со сплавом меньшей толщины (5–10 мкм). Анализ линий спектров кислорода на поверхности и на глубине покрытий показывает, что основной пик на линии 01s рентгеновской фотоэлектронной спектрограммы на глубине кобальт-вольфрамовых пленок смещен в сторону уменьшения энергии связи [10]. Можно предположить, что это происходит вследствие того, что основная часть кислорода на глубине пленок Fe-W аналогично Co-W входит в состав WO₃ и вольфрамата.

Выход сплава по току

Зависимость выхода по току (BT) от плотности тока для железо-вольфрамовых сплавов представлена на рис. 5. Выход по току сплава Fe-W во всем изученном интервале плотностей тока для сплавов, полученных из электролита с отношением Fe:W = 1:2, уменьшался от 30 до 8% (рис. 5, кривая 2), а для сплавов, полученных из электролитов с соотношением Fe:W = 1:1, зависимость выхода по току от плотности тока имеет экстремальный характер (рис. 5, кривая 1). Изменение выхода по току от плотности тока связано с различием кинетики выделения металлов и водорода, а также зависит от состава сплава. С уменьшением содержания W в сплаве, полученном из электролита с соотношением Fe:W = 1:1 (рис. 5, кривая 3), выход по току увеличивается (рис. 5, кривая 1). Это связано с тем, что перенапряжение водорода на вольфраме ниже, чем на железе. Минимальный выход по току в этом случае наблюдали для сплава, содержащего 30% вольфрама. В области высоких плотностей тока он несколько уменьшался в сравнении с полученным при 7 А/дм². Последнее может быть обусловлено тем, что скорость выделения водорода при увеличении потенциала растет быстрее скорости выделения сплава. Выделяющийся водород оказывает влияние не только на выход по току покрытий, но может принимать и непосредственное участие в процессе восстановления W(VI). Вследствие этого скорость осаждения вольфрама зависит как от скорости осаждения железа, так и от поверхностной концентрации активного водорода и возможного его участия в процессе восстановления. Кроме того, можно предположить, что сплавы содержат не только отдельную фазу вольфрама, но и что последний может находиться в виде твердого раствора. Также возможно включение в сплав оксидных и гидроксидных образований [11].



Рис. 5. Зависимость выхода по току (1, 2) и содержания вольфрама (3, 4) в сплаве железо-вольфрам при осаждении из электролита №1 (мольное отношение Fe:W = 1:1) (1, 3) и электролита №2 (мольное отношение Fe:W = 1:2) (2, 4). t = 90 ⁰C

Установлено, что увеличение содержания вольфрамата натрия в растворе способствует соосаждению тугоплавкого металла.

В сплавах Fe-W, полученных из электролита с мольным отношением Fe:W = 1:2, увеличивается содержание вольфрама в сплаве (рис. 5, кривая 4), но понижается выход по току (рис. 5, кривая 2). Максимальный выход по току соответствовал минимальному содержанию вольфрама в сплаве.

Микротвердость осадков

Микротвердость сплавов железо-вольфрам определяется условиями электролиза и составом электролитов и составляет 150–450 кг/мм² при изменении плотности тока от 3 до 10 А/дм² (рис. 6, 7).

Микротвердость сплава железо-вольфрам, полученного из электролита №1 с мольным соотношением Fe:W = 1:1, зависит от плотности тока и состава формирующихся неоднородных поверхностных пленок (см. рис. 3). С учетом существования поверхностной неоднородности микротвердость определялась отдельно для поверхности основного покрытия и отдельно для поверхностной пленки. Для поверхности основного осадка микротвердость проходит через минимум и при $i_{\rm k} = 10 \text{ A/дm}^2$ составляет 150 кг/мм² (рис. 6). Для поверхностной пленки с увеличением плотности тока микротвердость возрастает и достигает постоянного значения ~106 кг/мм² (рис. 6). Для осадков, полученных из электролита №2 с мольным соотношением Fe:W =1:2, микротвердость имеет более высокие значения и колеблется в пределах ~ 130–440 кг/мм² (рис. 7). Величина микротвердости постепенно уменьшается с увеличением плотности тока для сплавов, полученных при температуре электролита 70°C (рис. 7,*a*, кривая 2), и проходит через максимум при повышении температуры раствора до 90 °C (рис. 7,*a*, кривая 1). Наивысшее значение микротвердости наблюдается для осадков, полученных при повышении температуры раствора до 90 °C (рис. 7,*a*, кривая 1). Наивысшее значение микротвердости наблюдается для осадков, полученных при повышении температуры раствора до 90 °C с рис. 7,*a*, кривая 1). Наивысшее значение микротвердости наблюдается для осадков, полученных при повышении температуры раствора до 90 °C с рис. 7,*a*, кривая 1). Наивысшее значение микротвердости наблюдается для осадков, полученных при гемпературы раствора до 90 °C с рис. 7,*a*, кривая 2).

Обнаружена зависимость микротвердости Fe-W сплава от содержания вольфрама в сплаве. Увеличение содержания вольфрама в сплаве вызывает возрастание микротвердости сплава, полученного из электролита №2 при температуре 70 °C (рис. 7, δ), и появление максимума микротвердости для покрытий, осажденных при температуре 90 °C (рис. 7, δ). Заметное возрастание микротвердости отмечено на образцах, полученных при температуре электролита 90 °C. Так, если микротвердость образцов, полученных при t = 35-53 °C, на разных участках поверхности осадка и в зависимости от

плотности тока варьировала в пределах 100–235 кг/мм², то для осадков, полученных при $t = 90^{\circ}$ С, величина микротвердости составляла уже 250–437 кг/мм². Сравнительно низкая микротвердость (H_v = 100 кг/мм²) электроосажденных пленок при плотности тока 5 А/дм² может быть связана с тем, что при небольших плотностях тока не происходит восстановления вольфрама до металлического состояния и, как следствие, не образуется твердый раствор вольфрама с железом, влияющий на микротвердость сплава. Увеличение содержания кислорода в покрытии, связанное с образованием оксидных соединений, может влиять на микротвердость, уменьшая ее значение для покрытий, полученных при больших плотностях тока (10 А/дм²) и содержащих повышенное количество кислорода, около 33 % масс. (рис. 2,*a*, табл. 2).



Рис. 6. Влияние плотности тока на микротвердолсть сплава железо-вольфрам, полученного из электролита №1 при $t = 53 {}^{O}C$



Рис. 7. Зависимость микротвердости сплава от плотности тока (а) и содержания вольфрама в сплаве при температуре 90 (б) и 70 ^{O}C (в). Электролит № 2

Полученные результаты позволяют заключить, что микротвердость зависит от содержания вольфрама в сплаве, его состава и от плотности тока.

Морфология поверхности сплавов

Электроосаждение покрытий происходит в термодинамически неравновесных условиях. При осаждении сплавов образуются системы с характеристиками структуры, не соответствующей термодинамически устойчивому состоянию. Одним из проявлений неравновесной кристаллизации электролитических сплавов является образование пересыщенных твердых растворов, интерметаллических соединений, аморфных сплавов. Пересыщенные твердые растворы в большинстве случаев кристаллизуются на основе растворов, содержащих тугоплавкие металлы [12]. Неравновесные условия кристаллизации этих сплавов обусловливают структурные особенности электроосажденных сплавов и их свойств. При формировании осадков железо-вольфрам толщиной 20–30 мкм наблюдается неравномерное распределение компонентов сплава на поверхности. Появление такой неоднородности сопровождается изменением структуры осадков.

Ранее отмечено, что для сплавов Fe-W, полученных при электроосаждении из электролитов с мольным соотношением Fe:W =1:1, $t = 53^{\circ}$ C и катодной плотности 5 и 10 A/дм², на поверхности основных осадков обнаружены поверхностные пленки (рис. 3,*6*, Spectrum 2, табл. 2), прочно сцепленные с поверхностью осадка. Пленки состоят из блоков размером 5–10 мкм с гладкой поверхностью, содержат большое количество кислорода (около 30 % масс.) и характеризуются микротрещиноватостью. Появление трещин в пленках может быть связано с включением в них гидроксидов осаждаемых металлов, которые располагаются по границам зерен, и это может приводить к ослаблению связи между ними и соответственно к растрескиванию. Электронно-микроскопическое исследование основы поверхности сплава (рис. 3,*a*, 1, табл. 2) показало мелкозернистую структуру сплава, причем не обнаруживается кристаллическая огранка, и структуру поверхности можно определить как неявно кристаллическую.

EDX анализ показал, что состав этих двух поверхностных участков основного покрытия и пленки неоднороден, содержание вольфрама и кислорода в осадке и в пленке различно (табл. 2).

					Элем	енты	нты		
t^0C	$i \Lambda/\pi n^2$	V	V	F	⁷ e	()		С
ι, τ	<i>и_k, А/ДМ</i>	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %
			Электрол	ит №1 (мол	тьное соотн	юшение Fe	e:W = 1:1)		
	5	30,3	8,7	65,5	65,5	0	0	5,5	25,4
90	7	27,7	4,5	61,0	47,1	6,4	16,78	9,0	30,3
	10	21,5	5,6	71,5	66,8	6,8	16,7	7,4	25,6
			Электрол	ит №2 (мој	њное соотн	юшение Fe	e:W = 1:2)		
	3	47,1	13,8	46,2	50,3	4,2	16,0	2,9	14
70	5	41,6	8,4	44,3	39,4	9,4	27,9	4,0	15,8
70	7	40,0	8,0	44,4	38,8	10,1	30,8	3,12	12,8
	10	54,8	6,2	24,5	17,0	21,7	48,9	4,8	15,5
	3	37,6	8,0	53,2	43,8	5,7	16,0	9,1	31,9
00	5	39,1	8,2	47,9	42,2	8,4	25,7	4,2	17,2
30	7	44,2	7,7	39,3	31,8	13,5	38,0	3,7	13,8
	10	50,5	5,4	54,5	17,3	23,4	52,5	5,8	17,4

Таблица 1. Химический состав сплава Fe-W при различных режимах электроосаждения

Содержание вольфрама и кислорода в пленке, полученной из электролита №1 при $i_k = A/дм^2$, меньше, а для сплава, полученного при $i_k = 10 A/дm^2$, больше по сравнению с содержанием вольфрама и кислорода в осадке. С увеличением количества вольфрама в сплаве содержание кислорода увеличивается как для осадка, так и для пленки (табл. 2).

Непостоянство состава по поверхности осадка может быть связано с неодинаковой величиной потенциала осаждения в разных точках катода. Это приводит к неравномерному распределению легирующего компонента в соответствующих точках поверхности, а также к неравномерному развитию рельефа поверхности.

		, 			Элем	енты			
0~	2	I	N	F	^r e	()		С
t, °C	<i>i_k</i> , А/дм ²	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %
				Основное	покрытие	(Spectrum	l, рис. 3, <i>a</i>)		
52	5	38,0	6,2	33,8	28,1	7,8	22,1	6,1	23,3
55	5	Поверхностная пленка(Spectrum 2, рис.3,б)							
		20,8	4,6	68,6	57,3	4,6	13,5	5,8	22,8
				Основное	покрытие	(Spectrum	1, рис.3,а)		
53	10	24,5	6,4	68,9	67,2	7,4	25,0	-	-
55	10			Поверхнос	тная пленк	a (Spectrun	n 2, рис.3,б)		
		27,4	6,9	43,5	22,1	32,9	58,2	4,3	17,2

Таблица 2. Неоднородность состава поверхностей, полученных из электролита №1 (мольное отношение Fe:W = 1:1)

Определение содержания вольфрама и измерение величины микротвердости, которая в местах преобладания вольфрама больше усредненной величины микротвердости всего осадка, подтверждают неравномерность состава сплава по поверхности осадка, причем значения микротвердости осадков, полученных в различных условиях, существенно различались. Так, для покрытий железовольфрам, полученных при $t = 35^{\circ}$ С и катодной плотности тока 3 А/дм², микротвердость $H_{\nu} = 110-235$ кг/мм², а микротвердость покрытий, полученных при $t = 90^{\circ}$ С, была существенно выше – $H_{\nu} = 270-400$ кг/мм².

Варьируя условиями электролиза, можно формировать покрытия с различной степенью дисперсности структуры, а следовательно, и свойствами (рис. $8, a, \delta$). При электроосаждении сплавов из электролита №1 ($t = 35^{\circ}$ С, $i_{\kappa} = 7$ А/ дм²) формируются крупные неравнозернистые кристаллиты размером 20–25 мкм (рис. 8, a). Кристаллиты имеют различную форму и в свою очередь состоят из отдельных субзерен. Сплав, осажденный при температуре электролита 70 °С, имеет более сглаженный рельеф с кристаллитами округлой или неправильной формы и характеризуется мелкозернистостью (0,5–1,5 мкм) и блеском.





Рис. 8 Микрофотографии оптической микроскопии крупно- (20-25 мкм) (a) и мелкозернистых (0,5–1,5 мкм) зон (б) в сплаве (электролит с мольным отношением Fe-W = 1:1). Условия осаждения: $a - 35 {}^{0}C$, $i_{\kappa} = 7 A/\partial m^{2}$; $6 - 70 {}^{0}C$, $i_{\kappa} = 7 A/\partial m^{2}$

Электролитические сплавы железо-вольфрам, осажденные из электролитов с мольным отношением Fe:W =1:2 при температуре 90 0 C, кристаллизуются с более однородной и дисперсной структурой по сравнению с чистыми металлами, полученными в аналогичных условиях (рис. 9). Увеличение содержания легирующего элемента вольфрама в сплаве оказывает на его дисперсность такое же влияние, как и повышение плотности тока при осаждении чистых металлов, т.е. способствует появлению новых центров кристаллизации и формированию мелкозернистых осадков. Между размерами кристаллитов сплава железо-вольфрам, определенных по микрофотографиям растровой электронной микроскопии, и концентрацией растворенного легирующего элемента вольфрама наблюдается отчетливая корреляция (рис. 10). С повышением содержания вольфрама в сплаве от ~ 30 до 50% масс. размер кристаллитов уменьшается в 2,5 раза, что приводит к диспергированию структурных элементов. Наблюдающееся измельчение структуры железа при соосаждении с легирующими тугоплавкими металлами может быть обусловлено включением в сплавы значительного количества примесей, блокирующих рост зерен. Аналогичный процесс происходит также вследствие включения в осадки сплава железо-вольфрам адсорбированных и не полностью восстановленных соединений вольфрама – происходит диспергирование структуры сплава [13].



Рис. 9. Электронная микрофотография Fe-W сплава, осажденного при $i_{\kappa} = 10 \ A/\partial M^2 u t = 90 \ ^{O}C u_3$ электролита № 2



Рис. 10. Зависимость среднего размера кристаллитов сплава от содержания вольфрама. Электролит №2, температура раствора – 90 ^{O}C



Рис. 11. Электронная микрофотография Fe-W сплавов, осажденных из электролита №2 при температуре 90 0 C и $i_{k} = 5 A/\partial m^{2}$ с толщиной покрытия, мкм: a - 5, $\delta - 40$

Между концентрационной неоднородностью сплава по толщине и его структурной неоднородностью существует связь. Концентрация легирующего элемента вольфрама уменьшается с увеличением толщины получаемых сплавов, что может быть связано с измельчением их структуры. Начальные слои толщиной 5 мкм, содержащие 49,4% масс. вольфрама (рис. 4), характеризуются высокой дисперсностью (рис. 11,*a*). С ростом толщины осадка до 40 мкм уменьшается содержание легирующего компонента в сплаве до 28,4% масс. (рис. 4) и кристаллы укрупняются, приобретая округлую форму (рис. 11, δ). С увеличением содержания вольфрама в сплаве изменяется морфология поверхности, уменьшаются размеры кристаллитов, то есть увеличивается дисперсность покрытий. Таким образом, на характер изменения структуры сплавов железа с вольфрамом влияют их степень легирования и условия электролиза.

Заключение

Результаты настоящего исследования позволяют предположить, что при осаждении сплавов железо-вольфрам из цитратных электролитов разряд ионов железа происходит из трехвалентного состояния.

– Показано, что повышение концентрации вольфрамата натрия в электролите способствует соосаждению вольфрама, увеличивая его содержание в образующемся сплаве.

– Установлено, что выход по току и состав покрытий железо-вольфрам зависят от плотности тока и условий электролиза. При этом выход по току уменьшается при увеличении концентрации вольфрама в покрытии.

– Микротвердость осадков железо-вольфрам увеличивается с ростом температуры осаждения и зависит от содержания вольфрама в сплаве.

– Электронно-микроскопические исследования показали, что на поверхности сплава образуются поверхностные неоднородные пленки с содержанием вольфрама и кислорода, отличающимся от содержания этих элементов в осадке.

– Увеличение содержания вольфрама в сплаве способствует формированию мелкозернистых осадков.

– Полученные сплавы обладают концентрационной и структурной неоднородностью по толщине покрытия.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS/Moldova, grant № 05-104-7540.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ibrahim M.A.M., Abd El Kehim S.S., Mousa S.O.* Electrodeposition of Noncristalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.

2. *Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. et al.* Electrodeposition and Properties of Amorphous Ni-W-B Alloy Before and After Heat Treatment // Chinese Journal of Chem. 2006. 24(1). P. 114–118.

3. Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н., Горюнов Г.Е. Электрохимическое осаждние, структура и свойства сплава железо-вольфрам // Электрохимия. 2001. Т.37. № 7. С.789–793.

4. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.

5. *Шарло Г*. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.2. М.: Химия.1969.

6. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л., 1994.

7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.

8. Захаров Е.Н., Гамбург Ю.Д. Некоторые закономерности осаждения сплава железо-вольфрам из цитратно-аммиакатных растворов // Электрохимия. 2005. Т.41. № 8. С.1001–1004.

9. *Рачинскас В.С., Матулис Ю.Ю., Харлушене В.Э. //* Электролитические магнитные сплавы на основе кобальта. 12. Новые экспериментальные данные о механизме процессов, происходящих при электроосаждении Со-W сплавов // Тр. АН Лит. ССР. сер. Б. 1974. Т. 1(80). С. 55.

10. Анализ поверхности методом Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.Н. Сиха М.: Мир, 1987.

11. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. Возникновение двойников роста при электрокристаллизации меди на поверхности грани (III) монокристалла меди // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 184–188.

12. Safranek W. The Propertie of Electrodeposited Metal and Alloys. Handbook. N.Y. 1974.

13. Поветкин В.В., Ковенский И.Л., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука, 1992.

Поступила 15.01.07

Summary

Iron-tungsten alloys were obtained from citrate electrolytes. A relation between Fe(II) and Fe(III), which permits to maintain stability of electrolyte as well as to obtain high quality deposits for a long time. Results of the investigations show that discharge of iron ions takes place from the three valent ions. It was found that the concentration of sodium wolframate in the electrolyte contributes to the codeposition of tungsten, increasing its ratio in the alloy. It is established that current efficiency and composition of iron-tungsten coatings depend on current density and conditions of electrolysis. Microhardness of iron-tungsten deposits increase with the increase of temperature of deposition and depends on the content of tungsten in the alloy. Investigations with electron microscope has shown that on the surface of alloy superficial non homogeneous films with the content of tungsten and oxygen different from that in the deposition are formed. Obtained alloys have concentration and structure inhomogeneities.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА ПРИ ОСАЖДЕНИИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина

На протяжении всех этапов развития метода испарения и конденсации металлов [1, 2] и сплавов [3, 4] в вакууме одной из основных проблем при выдачи рекомендаций по внедрению технологий металлизации малоуглеродистых сталей было решение двух взаимоисключающих задач. Первая – очистка поверхности сталей от различных загрязнений, препятствующих формированию прочного адгезионного контакта. Вторая – наличие оксидных пленок на поверхности и поиск оптимальных режимов обработки с учетом возможного дополнительного образования оксидов в процессе обработки, которые, по многочисленным литературным данным, снижают, как правило, прочность адгезионного контакта [5].

В зависимости от конструктивного решения практической реализации процесса получения конденсационных покрытий различного функционального назначения для предварительной подготовки поверхности стали с целью ее очистки и обеспечения прочного адгезионного контакта наиболее часто применяют термический нагрев в вакууме [1, 2, 3] и обработку поверхности стали в плазме тлеющего разряда [4, 6-8]. При термическом нагреве образцов стали в атмосфере остаточных газов на ее поверхности происходит взаимодействие материала подложки с остаточным кислородом. Результат – кроме процессов очистки поверхности от макрозагрязнений фиксируется формирование дополнительных оксидных слоев. При этом толщина оксида, его структура и фазовый состав, некоторые электрофизические свойства определяются и зависят от температуры нагрева стали и времени прогрева. Авторы работ [9, 10], анализируя один из возможных механизмов формирования адгезионного контакта, предположили, что прогрев стали в вакууме в атмосфере остаточных газов может сопровождаться двумя конкурирующими процессами на поверхности: дополнительным окислением железа при взаимодействии с кислородом (внешняя граница поверхностная пленка-вакуум) и восстановлением оксидной пленки углеродом, растворенным в железе (смежная поверхность «оксид – основной металл»). Важным параметром в определении преимущественного процесса является температура Т, абсолютные значения которой определяют в конечном итоге увеличение или уменьшение толщины оксида.

Если сталь нелегированная или малолегированная, то процесс формирования оксидной пленки сводится к процессу окисления чистого железа; кинетику этого процесса можно оценить с использованием известных уравнений [11] и данных о физико-химических свойствах оксидов [12]:

$$\alpha = 8,95 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{16500}{T}\right),\tag{1}$$

где т – время окисления,
 α – толщина оксида железа.

Расчеты по формуле (1) иллюстрируют кинетику оксида (табл. 1) в предположении, что константа скорости окисления *К* меняется по параболическому закону [11].

Т, К	473	573	673	773	873
$\frac{\alpha}{\sqrt{\tau}}$, HM/c ^{1/2}	0,24	4,42	40,3	216,5	714,0

Таблица 1. Скорость окисления оксида

© Береговая О.М., Костржицкий А.И., Чебан Т.В., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 22–27.

В практике вакуумной металлизации, особенно при использовании термовакуумного напыления на термовакуумной подложке, технологический этап подготовки поверхности стали прогревом определяет необходимость оценки кинетики формирования оксида не при фиксированной температуре T, а при нагреве стали от начальной температуры T_1 (как правило, комнатной) до температуры начала осаждения покрытия T_2 . При этом следует учитывать, что процесс осаждения начинается сразу же по достижении температуры T_2 , дополнительной выдержке образцов при температуре T_2 до начала осаждения не требуется [2, 3].

Предположим, что термический нагрев поверхности стали (железа) от T_1 до T_2 происходит по линейному закону:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\tau_1} , \qquad (2)$$

где τ_1 – время нагрева от T_1 до T_2 .

На основе методики расчета закономерностей роста толщины оксида при нагреве в вакууме [10] была рассчитана кинетика роста оксида на железе при его нагреве до температуры T_2 с различной скоростью. Результаты расчетов приведены в табл. 2 ($T_1 \approx 293$ K). Экспериментальная проверка (рис. 1) показала точные совпадения теории (сплошная кривая) и эксперимента (точки), а также совпадения с известными литературными данными [10].



Рис. 1. Зависимость изменения толщины оксидной пленки от времени нагрева τ_1 (формула (2)) от $T_1 = 293 \text{ K}$ до $T_2 = 573 \text{ K}(1) \text{ и до } T_2 = 673 \text{ K}(2)$

Таблица 2. Кинетика роста оксида на железе

Т ₂ , К	473	573	673	723	773	823	873
$\frac{\alpha}{\sqrt{\tau}}, \text{ mm/c}^{1/2}$	0,14	1,16	12,0	24,0	36,0	101,0	184

Следует отметить, что закономерности, приведенные в табл. 1 и 2 и на рис. 1, предусматривают избыточное содержание кислорода в остаточной атмосфере, контактирующей с нагреваемой поверхностью ($p > 1,013 \cdot 10^3 - 1,013 \cdot 10^5$ Па). Процесс предварительной подготовки поверхности стали и непосредственно нанесение конденсационных покрытий проходят при существенно более низких давлениях – порядка 10^{-2} – 10^{-4} Па. Ограниченное содержание кислорода в остаточной атмосфере оказывает существенное влияние на кинетику окисления и, в частности, на предельную толщину оксидной пленки, которая может сформироваться в процессе нагрева стали в вакууме. С учетом того, что нормальное давление кислорода в атмосфере и в вакуумной камере при различной степени вакуума не меняется и составляет 21% p_0 (p_0 – общее давление остаточной атмосферы), оценим расчетным путем предельную толщину пленки оксида железа α_{np} , которая сможет образоваться на поверхности образца площадью *S*, нагреваемого до температуры *T*, в вакуумной камере объемом *V*:

$$\alpha_{\rm rp} = \frac{0, 21 \cdot V \cdot \mu}{2 \cdot RT \cdot \rho \cdot S} \cdot p \,. \tag{3}$$

Здесь μ – молекулярный вес оксида; ρ – его плотность; α – число молекул кислорода, идущего на образование одной молекулы оксида; *p* – давление остаточных газов, Па.

Расчеты α_{rp} в предположении, что в результате окисления при термическом нагреве в вакууме формируется оксид γ -Fe₂O₃ [3, 4, 13–16], приведены в табл. 3 ($V = 2 \cdot 10^{-2}$ м³, $S = 10^{-4}$ м², T = 298 K).

Таблица 3. Расчеты α_{гр}

Р, Па	5·10 ⁻¹	$1 \cdot 10^{-1}$	5·10 ⁻²	$1 \cdot 10^{-2}$
α_{np} , HM	250,0	50,0	25,0	5,0

Анализ расчетов позволяет сделать следующие выводы. Уменьшение давления в вакуумной камере может существенно повлиять на характер зависимости $\alpha = f(\tau)$ только в том случае, если толщина оксида, образующегося при нормальном атмосферном давлении, превышает значения α_{np} для данного давления. Например, при $T \approx 293$ К толщина оксида на железе не превышает 5,0 нм [11]; в соответствии с данными табл. 3 скорость окисления может измениться (уменьшиться) только при давлении остаточных газов $p < 10^{-2}$ Па. При $T \approx 573-673$ К толщина оксида на железе достигает 20–20 нм, и, следовательно, изменение кинетики окисления следует ожидать начиная с давлений $p \approx (1-2) \cdot 10^{-1}$ Па. Этот вывод хорошо согласуется с известными данными [1, 3, 13].



Рис. 2. Изменение толщины оксидной пленки на стали при отжиге в атмосфере аргона: 1 – 623 К; 2 – 673 К

Начиная с определенной температуры подложки заметную роль играют процессы восстановления оксидной пленки углеродом, растворенным в подложке. Этот процесс является конкурирующим процессу окисления, а суммарный результат обоих процессов выразится либо в увеличении, либо в уменьшении толщины оксида во времени. Экспериментальная проверка закономерностей кинетики восстановления оксидных пленок на поверхности железа показала (рис. 2), что уменьшение толщины оксида α (использована методика работы [10]) при отжиге в атмосфере инертного газа происходит по линейному закону. Скорости восстановления пленки в ходе отжига при показаниях двух температур $T_1 = 623$ К и $T_2 = 673$ К определены путем графического дифференцирования зависимости $\alpha = f(\tau)$. Согласно расчетам для кривых 1 и 2 (рис. 2) скорости восстановления соответственно равны $V_1 = 1,97 \cdot 10^{-2}$ нм/с и $V_2 = 0,24 \cdot 10^{-2}$ нм/с. Скорости химической реакции, соответствующие рассчитанным значениям, соответствуют известному уравнению кинетики химической реакции:

$$\mathcal{G} = K \cdot C_{MeO} \cdot C_C \quad , \tag{4}$$

где C_{MeO} и C_{C} – концентрации оксида и углерода на смежной границе металл–оксид в момент времени $\tau = 0$ (исходные концентрации), K – константа скорости реакции восстановления, температурная зависимость которой определяется уравнением Аррениуса:

$$K = k_0 e^{-\frac{B}{RT}} , (5)$$

причем параметр *B* имеет смысл энергии активации процесса восстановления. Экспериментально установленный линейный характер зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 2) позволяет предположить, что концентрация углерода в зоне реакции на смежной границе металл–оксид либо постоянна, либо меняется незначительно, то есть $C_{\rm C} \approx 1 = \text{const.}$ Тогда формулу (4) с достаточной степенью достоверности можно переписать в виде

$$\mathcal{G} = K_1 \exp\left(-\frac{B}{RT}\right). \tag{6}$$

Используя приведенные выше значения для скоростей реакции восстановления при двух температурах, можно рассчитать значения K_1 и В: $K_1 \approx 8.5 \cdot 10^{12}$ нм/с; В $\approx 175 \cdot 10^3$ Дж/моль. По этим данным рассчитана скорость реакции восстановления оксидной пленки на железе при различных температурах (табл. 4).

Сравнение скоростей окисления (табл. 1) и восстановления (табл. 4) показывает, что при нагреве подложки до температур 673–723 К преобладает процесс окисления: фиксируется увеличение толщины оксидной пленки. При температурах 673–873 К и выше преобладающей является реакция восстановления оксида, фиксируется резкое снижение толщины оксида во времени вплоть до его полного исчезновения. В практике металлизации низкоуглеродистых сталей [3, 4, 6, 8] рекомендованные температурные режимы осаждения различных покрытий соответствуют полному устранению поверхностных оксидных пленок и переходу формирования адгезионного контакта в системе покрытие–подложка от Ван-дер-Ваальсовского механизма [9] к более надежному, например к диффузионному [3, 5]. Преимущества этого механизма формирования адгезионного контакта в сравнении с другими проанализированы в работе [5].

Таблица 4. Скорости восстановления при нагреве подложки до температур 673-723 К

Т, К	573	623	673	723	773
<i>9</i> , нм/с	10-3	$2 \cdot 10^{-2}$	0,24	2,13	13,77

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и предлагаемая трактовка закономерностей протекания окислительно-восстановительных процессов в системе подложка–оксид при нагреве в вакууме позволяют сделать некоторые обобщения в плане прогнозирования ожидаемого механизма формирования адгезионного контакта при нанесении различных покрытий на малолегированную сталь. При температурах конденсации ниже 473 К практически ни один из металлов, применяемых для покрытий (например, Al, Cr, Ti, Cu, Cd, ферросплавы и т.д.), не образует заметного сцепления покрытия с подложкой [1–4, 6, 8]. Получение качественной с точки зрения адгезии металлопродукции с защитными покрытиями при низких температурах возможно только при замене обычной вакуумной технологии на ионно-плазменную [4, 6, 7]. В первую очередь это связано с тем, что одним из возможных механизмов образования адгезионного контакта является диффузионный механизм [4, 5, 8], условия реализации которого детально проанализированы в [5, 6, 17].

В случае реализации химического механизма образования адгезионного контакта в системе подложка–покрытие важную роль играет термодинамика процесса. Энергетический аспект формирования адгезионного контакта при осаждении чистых металлов на окисленную поверхность можно аpriory предсказать путем расчета изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG в процессе протекания возможных химических реакций. Для некоторых покрытий из чистых металлов, наиболее часто применяемых в качестве защитных [2, 4, 6], анализ рассчитанных значений ΔG в диапазоне температур 298–623 К (табл. 5) позволяет сделать следующие выводы.

Классический подход к анализу процессов взаимодействия паров металла с окисленной подложкой показывает, что химическое взаимодействие с оксидом железа реализуется для Al, Ti, Cr, в то время как для Cu и Cd этот процесс энергетически запрещен. Экспериментальные данные по изучению закономерностей формирования адгезионного контакта [1, 2, 6, 8] свидетельствуют о том, что ни один из приведенных в табл. 5 металлов не образует прочной связи с поверхностью стали до температур 623–673 K, кроме алюминия [2]. Подобное расхождение расчетов и эксперимента объясняется двумя причинами. Во-первых, в процессе вакуумной металлизации по стандартной технологии [2, 3] существует вероятность частичного окисления атомов испаряемого материала за счет взаимодействия с молекулами кислорода остаточной атмосферы. Во-вторых, в расчетах по стандартным реакциям (табл. 5) не учитывается вероятность наличия на поверхности металлизуемой стали адсорбированных газов и паров воды. Устранить пары влаги и адсорбированные газы можно либо термическим нагревом подложки до температуры 623–673 K [2, 4], либо применив электрофизическую очистку подложки в плазме тлеющего разряда [1, 4, 6, 8] непосредственно перед началом осаждения.

таолица 5. гасчеты изменения 🛆 6 по станоартным реакциям	Таблица 5.	Расчеты изменения	ΔG no	стандартны.	м реакциям
--	------------	-------------------	---------------	-------------	------------

Возможное уравнение химической реакции	Изменение ΔG (Δ	м <i>G</i> · 10 ⁻⁶ , Дз	ж/кмоль) при темпера-
с учетом фазового состава оксида [2, 3, 8,	тур	ах конденса	ации (К)
14]	298	473	623
$8Al + 3Fe_3O_4 \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3$	- 3248	- 3148	- 3116
$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$	- 840	- 815	- 802
$8\text{Ti} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Ti}_2\text{O}_3$	-2664	- 2653	- 2634
$2\text{Ti} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Ti}_2\text{O}_3$	- 694	- 690	- 687
$8Cr + 3Fe_3O_4 \rightarrow 9Fe + 4Cr_2O_3$	- 1108	- 1141	- 1135
$2Cr + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Cr_2O_3$	- 305	- 314	- 308
$4Cd + Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 4CdO$	100	88	106
$3Cd + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + 3CdO$	46	38	56
$4Cu + Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 4CuO$	514	489	500
$3Cu + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + 3CuO$	355	338	351

Что касается вероятного окисления паров испаряемого металла в атмосфере остаточных газов, то, по данным авторов работы [14], этот процесс можно считать достоверным, особенно на начальных стадиях процесса конденсации, когда формируются первые слои конденсата (5–10 монослоев). Формирование оксидов в паровой фазе приводит к тому, что адгезионный контакт по химическому механизму [5] происходит не по реакциям табл. 5, а между оксидом железа (подложка) и оксидом испаряемого материала (покрытие в присутствии TiO₂, Cr_2O_3 , Al_2O_3 и т.д.). Химическое взаимодействие в таких системах реализуется на практике при температурах свыше 1170 К. Исключение составляет только Al. Эксперименты по изучению характера температурной зависимости адгезии Al к Fe показали [14], что уже при температурах конденсации порядка 420–470 К формируется прочный адгезионный контакт, причем его фазовый состав соответствует сложному оксиду FeO · Al_2O_3 .

Выводы

1. Наличие оксидных пленок на поверхности железа не является препятствием для формирования качественных защитных покрытий, прочно сцепленных с подложкой. Механизм формирования контакта химический, определяется температурным режимом конденсации и технологическими параметрами процесса.

2. Теоретические расчеты и их экспериментальная проверка показывают, что в случае обычного термовакуумного напыления предварительный прогрев стали в вакууме в атмосфере остаточных газов определяет формирование оксидной пленки, соответствующей структуре γ -Fe₂O₃. Оксид этой модификации является оптимальным с точки зрения формирования адгезионного контакта по химическому механизму.

3. В процессе термообработки стали в атмосфере остаточных газов вакуумной камеры одновременно протекают два процесса: окисление стали и восстановление оксида углеродом подложки. Преобладание того или иного процесса определяется соотношением температуры подложки и давления остаточных газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н. Защитные вакуумные покрытия на стали. М.: Машиностроение, 1971. 250 с.

2. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976. 358 с.

3. Костржицкий А.И., Лебединский О.В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. М.: Машиностроение, 1987. 205 с.

4. *Костржицкий А.И*. Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий / Автореф. дис... докт. техн. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988. 37 с.

5. Костржицкий А.И., Калинков А.Ю., Наумова Е.Н. К вопросу о механизме адгезии конденсационных покрытий к металлическим подложкам // Холодильна техніка і технологія. 2002. №1(75). С. 47–55.

6. *Лебединский О.В.* Исследование технологии нанесения и защитных свойств ионных покрытий из меди и железохромистых сплавов на стали / Автореф. дис... канд. техн. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1980. 27 с.

7. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Лебединский О.В.* Защитные покрытия, получаемые методом ионного осаждения в вакууме // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 6. С. 649–661.

8. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьева. М.: Машиностроение, 1991. 176 с.

9. *Ройх И.Л., Файнштейн А.И.* Влияние оксидной пленки на величину Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между металлами // Известия АН СССР, сер. Металлы. 1974. № 2. С. 230–234.

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.

11. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 482 с.

12. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1969. 386 с.

13. *Белорицкая Е.Л., Рафалович Д.М., Ройх И.Л., Рыбин Б.С.* Влияние оксидных пленок на адгезию вакуумных покрытий к стали // Физика и химия обработки материалов. 1968. № 1. С. 31–34.

14. *Файнштейн А.И., Ройх И.Л., Литовченко Н.А.* О химическом взаимодействии пленок, полученных методом испарения металлов в вакууме, с оксидом на подложке // Журнал физической химии, 1979. Т. LII. № 5. С. 1079–1082.

15. *Файнштейн А.И., Литовченко Н.А.* Изменение свойств оксидной пленки на железе в процессе роста // Журнал физической химии. 1980. Т. LIV. № 3. С. 801–803.

16. *Файнштейн А.И.* Исследование электропроводности тонких оксидных пленок на поверхности железа // Известия АН СССР, сер. Металлы, 1981. № 5. С. 168–171.

17. Ройх И.Л. Карпов В.Ф., Пустотина С.Р. Диффузионные процессы при формировании защитных вакуумных покрытий на магниевых сплавах // Защита металлов. 1979. № 1. С. 129–132.

Поступила 23.01.07

Summary

The mechanism of forming of contact, that concernes by the temperature condition of condensation and technological parameters of process is explained. Theoretical calculations are conducted and their experimental verification rotined that in the case of the ordinary termovakuum sawing the previous warming up of steel in a vacuum in the atmosphere of remaining gases determines forming of tape of oxide, that answers a structure γ -Fe₂O₃.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ И ХИМИИ

Ф.П. Гросу**, М.К. Болога*

СТРУКТУРА ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В СЛАБОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ В ПЛОСКОМ КОНДЕНСАТОРЕ

Институт прикладной физики АНРМ,
 ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
 **Государственный аграрный университет Молдовы,
 ул. Мирчешть, 44, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

Известно, что под воздействием внешнего электростатического поля слабопроводящая (диэлектрическая) жидкость теряет свою локальную электронейтральность [1], и, например, в плоскопараллельном конденсаторе возникает некоторое распределение зарядов с отличной от нуля объемной плотностью $\rho(x) \neq 0$, координата x отсчитывается в поперечном к слою жидкости направлении. По распределению $\rho(x)$ классически различают два типа объемной электризации жидкости: гетерозарядную, когда половины слоев заряжаются разноименно по отношению к прилегающим электродам, и гомозарядную, когда прилегающие к электродам полуслои заряжаются одноименно [2]. В обоих случаях проявляется монополярная структура заряда, то есть в пределах полуслоя межэлектродного промежутка знак заряда постоянен, следовательно, монотонна и напряженность поля в пределах полуслоев.

Однако экспериментально установлены так называемые биполярные структуры [3], когда в распределении напряженности поля E(x) у электродов появляется максимум, что свидетельствует о том, что в пределах полуслоев возникают двойные структуры: слой, непосредственно прилегающий к электроду, заряжен одноименно с ним, а далее сменяется слоем противоположного знака. Такую структуру можно назвать биполярной гомозарядной. По результатам опытов [4] с меньшей вероятностью возможны и биполярные гетероструктуры с минимумами напряженностей у электродов.

Наряду с объяснением биполярных гомоструктур [3–5] авторами [6, 7] также предприняты попытки их объяснения, в частности [6] выдвинута гипотеза, по которой при повышении напряжения на слое и напряженности на поверхности электрода вследствие гетерополяризации при некотором критическом значении напряженности $E_{\kappa p}$ могут произойти микропробой приэлектродного слоя (Дебая-Гюкелля) и его гомозарядка. При этом основным допущением считалось постоянство удельной электропроводности жидкости ($\sigma = \text{const}$), поэтому можно было рассчитывать лишь на качественное объяснение наблюдаемых распределений E(x) [4]. В дальнейшем [7] отказавшиеся от данного предположения попытались выйти на точное решение уравнений Нернста-Планка (симметричный случай $k_{\pm} \equiv k$; $D_{\pm} \equiv D$):

$$\begin{cases} j_{+} = k\rho_{+}E - D\rho'_{+}; & \rho = \rho_{+} - \rho_{-}; \\ j_{-} = k\rho_{-}E + D\rho'_{-}; & \sigma = k(\rho_{+} + \rho_{-}); \\ j'_{+} = 0; j'_{-} = 0; \rho = \varepsilon E'; j = j_{+} + j_{-} = \text{const}, \end{cases}$$
(1)

где обозначения общеприняты, знаки \pm относятся к положительным и отрицательным носителям заряда. Считая заданными $j_+ = \text{const}$, $j_- = \text{const}$, неизвестными выступают $\rho_+, \rho_-, \rho, \sigma, E$.

© Гросу Ф.П., Болога М.К., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 28–33.

Помимо допущения о симметрии свойств носителей зарядов $k_{+} = k_{-} \equiv k$; $D_{+} = D_{-} \equiv D$ в данной задаче наиболее существенным представляется допущение о сохранении парциальных токов в виде $div\vec{j}_{+} = 0$; $div\vec{j}_{-} = 0$, которое, однако, часто встречается и в электрохимии жидких растворов, когда для этого есть меньше оснований из-за больших концентраций носителей зарядов.

В работе [7] задача (1) была сведена к одному безразмерному уравнению типа Пенлеве [8], аналогично [1, 4]:

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 \left(1 + \pi_2 \left(1 - \xi \right) \right) \eta - \pi_3,$$
(2)

где введены обозначения для безразмерных комплексов:

$$\pi_0 = \left(\frac{lkE_0}{\sqrt{2}D}\right)^2; \quad \pi_1 \equiv \frac{l^2}{\tau_*D}; \qquad \pi_2 \equiv \frac{lk\delta}{\sigma_*D}; \quad \pi_3 \equiv \frac{jl^3}{\varepsilon DE_0}, \tag{3}$$

причем

$$\tau_* \equiv \varepsilon / \sigma_*; \quad \delta \equiv j_+ - j_-; \quad \sigma_* \equiv \sigma_0 - \frac{\varepsilon k^2 E_0^2}{2D}; \quad \eta \equiv \frac{E}{E_0}; \quad \xi = \frac{x}{l};$$
(4)

l – ширина полуслоя; отсчет *x* ведется от левой (положительной) обкладки конденсатора.

При этом следует заметить, что при полностью симметричной задаче, когда $j_+ = j_- \Longrightarrow \delta = 0 \Longrightarrow \pi_2 = 0$, начальные условия к уравнению (2) очевидны:

$$E(x)|_{x=l} = E_0; \quad E'(x)|_{x=l} = 0 \Longrightarrow \eta(1) = \eta_0 = 1; \quad \eta'(1) = \eta'_0 = 0.$$
(5)

Если же $j_+ \neq j_-$, то есть $\pi_2 \neq 0$, то в качестве масштаба длины *l* можно принять расстояние от левой обкладки не до середины слоя, а до плоскости, где $\varphi = 0$ или $\rho = 0$. Тогда условия (5) остаются в силе, однако в случае $\pi_2 = 0$ вместо (2) будем иметь

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 \eta - \pi_3.$$
 (6)

Это уравнение при условиях (5) допускает первое интегрирование, в результате которого получим

$$\eta'^{2} = \frac{\pi_{0}}{2} \Big[(\eta^{2} + a)(\eta + 1) - b^{2} \Big] (\eta - 1),$$
(7)

где

$$b^{2} = \frac{4\pi_{3}}{\pi_{0}}; \ a = \frac{2\pi_{1}}{\pi_{0}} + 1,$$
(8)

причем *а* и π_1 могут быть как положительными, так и отрицательными.

В работе [7] установлено, что условиями существования биполярных решений уравнений (6), (7) является наличие у них по одному положительному корню, и они выполняются (правило Декарта), на основании чего сделан вывод о допустимости биполярных структур.

Данная работа является продолжением [7], как и предполагалось, состоит в окончательном решении задачи (7). Однако для сведения этого уравнения к табулированному эллиптическому интегралу необходимо найти положительный корень кубического уравнения в квадратных скобках. Обозначив этот корень через $\alpha > 0$ и подставив его в квадратные скобки (7), затем приравняв содержимое скобок к нулю, получим

$$b^{2} = \left(\alpha^{2} + a\right)\left(\alpha + 1\right) \ge 0.$$
(9)

Подставив правую часть (9) в (7) и поделив полученное выражение на $\eta - \alpha$, найдем искомое разложение на множители:

$$\eta^{\prime 2} = \frac{\pi_0}{2} \Big[\eta^2 + (\alpha + 1)\eta + \alpha(\alpha + 1) + a \Big] (\eta - \alpha)(\eta - 1).$$
⁽¹⁰⁾

Для проверки знака трехчлена в квадратных скобках подставим а из (9):

$$\eta^{2} + (\alpha+1)\eta + \alpha(\alpha+1) + \frac{b^{2}}{\alpha+1} - \alpha^{2} = \eta^{2} + (\alpha+1)\eta + \alpha + \frac{b^{2}}{\alpha+1} > 0,$$

так как $\eta > 0$, $\alpha > 0$. Следовательно, знак выражения (10) определяется знаком произведения $(\eta - \alpha)(\eta - 1)$. Так как левая часть (10) представляет собой квадрат ${\eta'}^2 \ge 0$, то и правая должна быть неотрицательной, то есть должно быть

$$(\eta - \alpha)(\eta - 1) \ge 0. \tag{11}$$

Равенство нулю дает тривиальный случай постоянства напряженности поля $E = \text{const} = E_0$ ($\eta = \eta_0 = 1$). Знак строгого неравенства зависит от того $\alpha > 1$ или $\alpha < 1$. В первом случае решением (11) будут неравенства

$$\alpha > 1; \quad \eta \le 1. \tag{12}$$

Во втором – противоположные:

$$0 < \alpha < 1; \ \eta \ge 1. \tag{13}$$

С другой стороны, поскольку $\eta(1) = 1$ означает напряженность поля в середине слоя, то неравенства (12) и (13) означают соответственно монополярную гомоструктуру (выпуклая кривая E(x)) и монополярную гетероструктуру (вогнутая кривая E(x)). Таким образом, биполярных структур в точном решении не оказалось, а вышеприведенные условия о наличии положительных корней у уравнений (6), (7) оказались лишь необходимыми, ввиду чего вывод относительно существования биполярных структур оказался преждевременным.

Ниже приводим точное решение, для чего положительно определенную форму (10) представим в виде

$$\eta'^{2} = \frac{\pi_{0}}{2} \Big[(\eta - m)^{2} + n^{2} \Big] (\eta - \alpha) (\eta - 1),$$
(14)

где обозначено

$$m \equiv -\frac{\alpha+1}{2}; \quad n^2 \equiv \alpha \left(\alpha+1\right) + a - \left(\frac{\alpha+1}{2}\right)^2.$$
(15)

Интегрируя (14), находим

$$\int_{\eta}^{1} \frac{d\eta}{\sqrt{(\eta-\alpha)(\eta-1)\left[(\eta-m)^{2}+n^{2}\right]}} = \pm \int_{\xi}^{1} \sqrt{\frac{\pi_{0}}{2}} d\eta, \qquad (16)$$

причем знак "+" соответствует гомозаряду, а "-" – гетерозаряду. Интеграл слева с точностью до множителя ($1/\sqrt{qp}$) является неполным эллиптическим интегралом I рода и согласно [9]:

$$\frac{1}{\sqrt{qp}} \cdot F\left(\varphi, k\right) = -\sqrt{\frac{\pi_0}{2}} \left(\xi - 1\right) = \sqrt{\frac{\pi_0}{2}} \cdot \lambda,\tag{17}$$

где $\lambda = 1 - \xi$ – координата, отсчитанная от центра ячейки (слоя) к поверхности электрода, φ и *k* (модуль интеграла) равны соответственно [9]:

$$\varphi = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{q}{p} \cdot \frac{\beta - \eta}{\alpha - \eta}}; \quad k = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\left(p + q\right)^2 + \left(\alpha - \beta\right)^2}{pq}};$$

$$p^2 \equiv \left(m - \alpha\right)^2 + n^2; \quad q^2 \equiv \left(m - \beta\right)^2 + n^2,$$
(18)

 β – верхний предел интеграла $F(\varphi, k) (\beta = 1)$.

Из первой формулы (18) следует

$$\eta(\varphi) = \frac{\alpha \left(q\beta / p\alpha - tg^2 \frac{\varphi}{2} \right)}{q / p - tg^2 \frac{\varphi}{2}}.$$
(19)

Формулы (17)–(19) дают точное аналитическое решение задачи. А именно по числовым значениям параметров π_0 , α , β , *m*, *n* формул (18) находим *p*, *q* и *K*. Зная последние, по формуле (17) находим *F*(ϕ , *k*) как функцию координаты λ :

$$F(\varphi,k) = \sqrt{\frac{\pi_0 q p}{2}} \lambda.$$
⁽²⁰⁾

Далее по таблицам или графикам $F(\phi, k)$ находим ϕ , а по формуле (19) – $\eta(\phi)$, а более конкретно – $\eta(\phi(F(\lambda)))$.

В целях апробации развиваемых методов решения задачи рассмотрим конкретный числовой пример, который решим двумя способами: приближенно, разложением в ряд Тейлора, и точно с помощью эллиптического интеграла по описанной схеме.

Предварительно преобразуем исходное уравнение (6), поделив все его члены на π_0 :

$$\frac{\eta''}{\pi_0} = \eta^3 + \left(\frac{\pi_*}{\pi_0} - 1\right) \eta - \frac{\pi_3}{\pi_0}; \quad \eta(1) = 1; \quad \eta'(1) = 0,$$
(21)

где

$$\pi_* = \frac{l^2}{\tau_0 D}; \quad \tau_0 = \varepsilon / \sigma_0. \tag{22}$$

Положим $\pi_0 = 1$, а также ориентировочно примем $\pi_* / \pi_0 = 0,10$; $\pi_3 / \pi_0 = 0,55$. Тогда уравнение (21) будет иметь вид

$$\eta'' = \eta^3 - 0,9\eta - 0,55; \quad \eta(1) = 1; \quad \eta'(1) = 0.$$
⁽²³⁾

Разлагая решение в ряд Тейлора с точностью до членов $\left(\xi - 1\right)^8$, находим:

$$\eta(\xi) \cong 1 - 0,2250 \cdot (\xi - 1)^2 - 0,0394 (\xi - 1)^4 + 0,0023 (\xi - 1)^6 + 0,0007 \cdot (\xi - 1)^8.$$
⁽²⁴⁾

Расчеты по этой формуле запишем в таблицу.

Теперь рассмотрим точное решение, вычислив необходимые параметры:

$$a = 2 \cdot 0, 1 - 1 = -0, 8; b^2 = 4 \cdot 0, 55 = 2, 2.$$

Квадратные скобки в (7) приравниваем нулю для нахождения α:

$$\eta^{3} + \eta^{2} - 0, 8\eta - 3 = 0.$$
⁽²⁵⁾

Численно определим положительный корень $\alpha = 1,3219$. Определив по формулам (15) *m* и n^2 , из (14) получим

$$\eta' = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\left[\left(\eta + 1,1610 \right)^2 + 0,9215 \right] (\eta - 1,3219) (\eta - 1)}$$

Вычислим параметры p,q,k по формулам (18), где m = -1,1610; $n^2 = 0,9215;$ $\alpha = 1,3219;$ $\beta = 1;$ p = 2,6620; $q = 2,3846 \Longrightarrow K \cong 0,99999 \simeq 1,0000.$ Из (19) находим

$$\eta(\varphi) = 1,3219 \cdot \frac{0,6720 - \text{tg}^2 \frac{\varphi}{2}}{0,8883 - \text{tg}^2 \frac{\varphi}{2}}.$$
(26)

Формула (20) примет вид

$$F(\varphi, 1) = 17741 \cdot \lambda \,. \tag{27}$$

По значениям $0 \le \lambda \le 1$ и таблицам [10] находим сначала $F(\varphi, 1)$, затем φ , а по формуле (26) – $\eta(\varphi)$. Данные отмечены в таблице.

N⁰	λ	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
1	η	1,00	0,99	0,96	0,91	0,84	0,73
2	$F(\varphi,1)$	0	0,35	0,71	1,06	1,42	1,77
3	ϕ^0	0	20	37	52	63	69
4	$\overline{\eta}$	1,00	0,99	0,96	0,89	0,77	0,64
5	$\overline{\eta}$	1,00	0,99	0,97	0,88	0,77	0,59

Таблица вычислений $\eta(\lambda)$

Строка $\tilde{\eta}$ соответствует вычислениям по приближенной формуле (24), $\bar{\eta}$ – по формулам (25), (27).

Легко заметить, что при k = 1 эллиптический интеграл выражается элементарной формулой, которая непосредственно вытекает из его определения в форме Лежандра:

$$F(\varphi, 1) = \ln\left[tg\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2}\right)\right] = 1,7741\lambda.$$
(28)

Откуда

$$\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \frac{e^{1,7741\lambda} - 1}{e^{1,7741\lambda} + 1} = th(0,8871\lambda).$$

Следовательно, из (25) имеем

$$\eta(\lambda) = 1,3219 \cdot \frac{0,6720 - th^2(0,8871\lambda)}{0,8883 - th^2(0,8871\lambda)}.$$
(29)

В строке "5" таблицы приводятся значения $\overline{\eta}$, вычисленные по формуле (29). Расхождения в результатах, полученных различными путями, незначительны и проявляются в основном при больших λ , то есть вблизи электродов, где сходимость ряда Тейлора несколько ухудшается. В целом же приближенные формулы по методу разложения в ряд Тейлора с точностью до 6-го порядка включительно вполне приемлемы для расчетов.

Таким образом, были развиты два пути аналитического решения уравнений Нернста-Планка: приближенный, методом разложения в степенной ряд, и точный, методом эллиптических интегралов. Совпадение результатов вычислений позволяет заключить, что они приемлемы для решения задач о зарядообразовании в моделях указанных уравнений. Кроме того, установлено, что в рамках тех же моделей состоятельными оказываются классические гомозарядные и гетерозарядные распределения электрического поля в межэлектродном пространстве.

Дальнейшие поиски биполярных структур следует искать либо в направлении развития гипотезы о микропробое приэлектродного слоя [6, 7], либо в уравнениях Нернста-Планка с учетом несохранения парциальных токов ($div \vec{j}_+ \neq 0$; $div \vec{j}_- \neq 0$). Еще одна возможность может оказаться скрытой в рассмотренной задаче (2), но с учетом асимметрии токов $j_+ - j_- \neq 0$ ($\pi_2 \neq 0$). С этой последней задачи целесообразно начать новые поиски механизмов зарядообразования, поскольку она является непосредственным обобщением предыдущей.

Работа выполнена при поддержке гранта Академии наук Молдовы 06.13 CRF.

ЛИТЕРАТУРА

^{1.} Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей.

2. Taris P.P., Guizonier P. Phenomenes lies a la conductibilies des liquides isolante // I. Phys. Appl. N 6. 1964.

3. *Рычков Ю.М., Стишков Ю.К.* Напряженность электрического поля и объемный заряд в технических жидких диэлектриках // Коллоидный журнал. № 6. 1978.

4. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Издво ЛГУ, 1989. С. 174.

5. Апфельбаум М.С., Полянский В.А. Об образовании объемного заряда в слабопроводящих средах // Магнитная гидродинамика. № 1. 1982.

6. Гросу Ф.П., Болога М.К. Особенности электризации слабопроводящей жидкости во внешнем электрическом поле // Электронная обработка материалов. № 4. 2006. С. 37–46.

7. Гросу Ф.П., Болога М.К. О биполярных структурах объемного заряда в слабопроводящей диэлектрической жидкости во внешнем электрическом поле // Электронная обработка материалов. № 1. 2007. С. 47–51.

8. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971.

9. Градитейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы. 1962.

10. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1977.

Поступила 28.05.07

Summary

Appearance of a volume charge in weakly conducting liquid under the influence of external electrostatic field on the basis of Nernst Planck equations is considered. It is shown that under the symmetry conditions of the same electrical parameters of positive and negative charge carriers only hetero and homo charge distributions of the field are possible, whereas bipolar structures cannot exist. Possible ways of searching such structures are proposed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СКВОЗНОГО ЭГД-ТЕЧЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПРОВОД-ПРОВОД

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

Введение

За последние десятилетия достигнут значительный прогресс в исследовании электропроводности диэлектрических жидкостей. Начиная с 80-х годов [1] конференции на эту тему стали постоянными, что свидетельствует об актуальности проблем электрогидродинамики (ЭГД) и электрофизики жидких диэлектриков и значительном прогрессе в этой области. Однако с развитием вычислительной техники основное внимание стало уделяться вопросам численного моделирования ЭГД-процессов, что помогает если не заменить эксперимент, то по крайней мере предсказать его результат, экономя время и средства.

Колоссальна заслуга Остроумова в анализе взаимодействия электрических и гидродинамических полей, часто его называют «отцом электрогидродинамики». В [2] систематически излагаются основные электрофизические и гидродинамические закономерности, ответственные за процессы тепло- и массообмена в изолирующих жидкостях, находящихся в сильных электрических полях. Даются рекомендации по интенсификации этих процессов, а также по использованию их в науке и технике. Указываются перспективные направления для дальнейших разработок.

Один из наиболее интересных видов ЭГД-течения – это случай сквозного течения, которое возникает в симметричной системе электродов при несимметричном зарядообразовании на активном и пассивном электродах.



Рис. 1. Линии тока сквозного ЭГД-течения (а), карта линий уровня скорости (б)

© Глущенко П.В., Стишков Ю.К., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 34-41.

В [3] приведены результаты компьютерной обработки эксперимента по изучению структуры ЭГД-течения в симметричной системе электродов. Эти результаты являлись основой для сравнения основных величин, полученных при моделировании на основе разработанного алгоритма, изложенного в работе. На рис.1, *а* приведены линии тока, на рис. $1, \delta$ – график линий уровня скорости сквозного ЭГД-течения ([3]). За единицу длины взято межэлектродное расстояние. Карты линий уровня нормированы на величину максимальной скорости. Струя, идущая от активного электрода (катода), обозначена стрелкой 1, а струи, выходящие за пассивный электрод (анод), – стрелкой 2. Центры электродов расположены в точках с координатами: 0,0 (катод) и 0,1 (анод). Из рисунка видно, что скоростная структура сквозного ЭГД-течения существенно отличается от структуры ЭГД-течения в системе электродов провод над плоскостью.

Замечены две зоны ускорения жидкости: зона ускорения 1 в межэлектродном промежутке существенно растянута. Несмотря на то что струи, текущие от электрода 1, несут отрицательный заряд, они выходят далеко за пределы положительного электрода и за ним видна зона 2, отмеченная стрелкой.

Зона торможения сквозного течения вынесена далеко за пределы межэлектродного промежутка: в области за пассивным электродом на расстоянии L скорость жидкости уменьшается в 2 раза (L – расстояние между электродами). В этой области электрическое поле направлено в сторону, противоположную движению жидкости, однако тормозящий эффект весьма мал. Эта особенность сквозного ЭГД-течения делает его особенно перспективным для практического использования. Но важным вопросом становится необходимость исследования его зарядовой структуры.

Алгоритм компьютерного моделирования

В данной работе приведены результаты компьютерного моделирования сквозного ЭГД-течения. В системе электродов провод-провод структура ЭГД-течения определяется соотношением скоростей ионообразования на катоде и аноде [4]. Если эти скорости равны, то течение реализуется в виде двух потоков равной интенсивности. Потоки встречаются в центре межэлектродного промежутка, и там образуются боковые струи, идущие под углом 90° к первоначальному направлению струи [7]. При нарушениях симметрии условий зарядообразования происходит искажение структуры течения: поток от электрода, на котором скорость зарядообразования выше, преобладает над встречным потоком, при этом боковые струи встречных потоков смещаются к электроду, у которого скорость зарядообразования ниже, угол наклона боковых струй к центральной оси течения становится острым. Сквозное течение – это предельный случай встречных течений, когда поток от одного из электродов намного интенсивнее, чем от второго. Угол наклона боковых струй к оси симметрии течения падает до очень малой величины, а сами струи выходят далеко за пределы межэлектродного промежутка [3].

Решение задачи проводилось в пакете численного моделирования Ansys, основанного на конечно-элементном механизме решения поставленных задач. В настоящее время компания Ansys Inc. является ведущей на рынке программ численного моделирования, что во многом определило выбор именно этого продукта.

Как и в [5–7], для решения задачи используется метод конечных элементов. Авторами разработан алгоритм, заключающийся в последовательном решении задач электростатики и гидродинамики.

Алгоритм решения задачи.

1) На основе анализа данных эксперимента задается начальное «приближенное» распределение заряда и путем решения электростатической задачи вычисляются кулоновские силы, которые переносятся в гидродинамическую часть и задаются в качестве объемной нагрузки.

2) По результатам решения, в приближении вмороженности заряда в жидкость, строится новая, «уточненная» заряженная область по линиям тока ЭГД-течения, полученным на первой итерации.

3) Новая заряженная область используется при решении задачи электростатики на следующей итерации, после этого вновь вычисляется объемная электрическая сила.

4) Повторяется решение гидродинамики с уточненной областью силовой нагрузки.

Как видно, процесс итеративный, причем сходимость осуществляется по области локализации объемного заряда.

При моделировании сквозного течения на первой итерации зарядовая структура моделировалась в виде двух кольцевых областей вокруг активного и пассивного электродов, заряженных одноименно с каждым из них, а также в виде тонких (толщиной меньше радиуса элетрода) заряженных прямоугольных полосок, вытянутых вдоль оси течения. Полоска, идущая от активного электрода, заряжена одноименно с ним (светло-серый оттенок); полоска, идущая от пассивного электрода за пределами МЭП, заряжена противоположным знаком (темно-серый оттенок) и с обеих сторон ограничена полосками противозаряда (см. табл. 1, вверху – заряженная структура в окрестности активного электрода, слева внизу – в окрестности пассивного электрода). Результаты моделирования показали, что гидродинамическая структура течения существенно зависит от стартовой протяженности заряженных струек за пределами межэлектродного промежутка. Следует заметить, что этот параметр определяется скоростью рекомбинации заряда в биполярно заряженной струйке. В табл. 1 приведены также линии тока ЭГД-течения, соответствующие трем различным зарядовым структурам. Видно, что сквозной режим ЭГД-течения реализуется в случае, когда протяженность заряженных областей в заэлектродной области сравнима с длиной МЭП. При коротких заряженных струйках течение в заэлектродной области теряет сквозной характер, появляются завихрения.

Заряд на первом шаге	Заряд на втором шаге	Заряд на третьем шаге
Стартовая зарядовая структура	Контурный график скоростей	Линии тока ЭГД-течения
		PLON TRACE PREFY: 6 PRE 2 PRE 2 P

Области локализации объемного заряда у активного (вверху) и пассивного электродов (слева)

Стоит отметить, что характер распределения заряда на первом шаге сказывается только на скорости сходимости задачи к конкретному распределению, но никак не на качестве этой сходимости. Если параметры были выбраны ошибочно (то есть при заданных параметрах формирование сквозного ЭГД-течения окажется невозможным), то результатом будет конкретный вид течения, отвечающий заданным параметрам, например симметричный случай при задании одинакового по модулю заряда на обоих электродах.

В таблице приведены возможные начальные распределения заряда, а также итоговые контурные графики скоростей и линии тока рассчитанного течения. В правой части таблицы приведены стартовые распределения заряда у пассивного (в данном случае правого) электрода.

Было замечено, что ширина заряженной струи между электродами зависит от ширины приэлектродного кольца. При точности это соотношение постоянно и равняется 2 (w/h=2).

При моделировании сквозного ЭГД-течения возможны два подхода: 1) на основе данных эксперимента задать ожидаемое распределение заряда и итеративно решить поставленную задачу с целью поиска реального распределения; 2) второй вариант использует в качестве входных данных задачи распределения заряда, получаемые при решении задачи о симметричном течении (которое формируется при равном ионообразовании на обоих электродах) [7]. После выхода на стационар (что является интересной задачей) увеличиваем заряд, поставляемый одним из электродов, что нарушает устойчивое равновесие заряженных струй между электродами и при определенном соотношении между зарядами приводит к сквозному течению.

І. Рассмотрим более подробно решение, полученное в случае, когда стартовым являлся третий вариант, приведенный в табл. 1, при котором формируется наиболее продолжительная струя за пассивным электродом. В этом случае заряд, натекающий с активного электрода, вплотную обтекает пассивный электрод с противоположно заряженным кольцом и выходит в виде тонкой струи за межэлектродный промежуток, вынося с собой биполярную вафельную заряженную структуру, внешние слои которой несут заряд знака активного электрода, внутренние – заряд пассивного электрода, противоположный по знаку. За пределами МЭП струя распространяется на расстояние, примерно равное 3 диаметрам электродов (1,5 мм). Результаты решения, когда плотности активного и пассивного зарядов по модулю отличаются незначительно, на 2 итерации, приведены на рис. 2.



Рис. 2. Контурный график скорости сквозного течения при наличии «длинных» биполярных струек за пределами пассивного электрода



горизонтальному пути



Рис. 4. График электрического поля по горизонтальному пути

Распределение скорости по горизонтальному пути (EL_EL_3H на рис. 2), проведенному от края активного электрода до границы заряженной области (за электродами), приведено на рис. 3, в месте провала – электрод. В соответствии с распределением электрического поля на этом пути, приведенном на рис. 4, профиль скорости заряженной жидкости имеет 2 максимума, соответствующих максимумам поля. Скорость струи за пассивным электродом быстро спадает и по величине значительно ниже максимальной внутри межэлектродного промежутка. Это распределение существенно отличается от распределений скоростей сквозного течения, полученных в эксперименте (см. рис. 1), что заставляет искать иные распределения заряда, которые бы давали результат более схожий с экспериментальным (рис. 1, [3]).

Типичная картина распределения давления приведена на рис. 5. Она отражает специфику распределений объемного заряда в приэлектродных областях: у активного электрода зона пониженного давления, а у пассивного – биполярная структура: внутреннее кольцо пониженного давления и внешний полумесяц повышенного.



Рис. 5. Контурный график давления (типичная картина для сквозного течения)

Стоит обратить особое внимание на то, что в случае сквозного ЭГД-течения хорошо заметны области локализации заряженных колец вблизи обоих электродов, при этом у пассивного электрода со стороны, обращенной к активному, имеются области повышенного давления, обусловленные наличием кулоновских сил, направленных к центру электрода.

II. Другой способ получения сквозного ЭГД-течения схож с экспериментальным: при равном ионообразовании на электродах формируется так называемое встречное симметричное ЭГД-течение [6, 7]. В данном случае формируются 2 струи, идущие от электродов навстречу друг другу и уходящие в параллельные боковые струи в центре межэлектродного промежутка (рис. 6). Управляя примесными свойствами жидкости, можно добиться ухода струй от параллельных к наклоненным в сторону электрода с меньшим зарядообразованием. Предельным случаем будет являться сквозное ЭГД-течение.



Рис. 6. Контурный график скорости сквозного ЭГД-течения

Изменим стартовую геометрию заряженных струй в виде встречных противоположно заряженных полосок и зададим равные плотности заряда во встречных струйках (рис. 7, шаг 1). В зависимости от механизма рекомбинации можно получить боковые струи разной длины (рис. 7, шаги 1, 2, 3). Увеличим теперь зарядообразование на левом электроде, заряженные струи останутся параллельными, но будут наклоняться вправо (в сторону меньшего заряда) (рис. 7, шаги 4, 5).



Рис. 7. Формирование ЭГД-течения от симметричного (шаги 1,2,3) к боковым струям (шаги 4,5)

При зарядообразовании у пассивного электрода в 8–10 раз меньше, чем у активного, формируется стабильное сквозное ЭГД-течение (рис. 10), схожее с полученным в экспериментах [3]. Результаты решения при таком соотношении зарядов приведены далее.



Рис. 8. Графики скорости на горизонтальном пути между и за электродами соответственно на 1,2 итерациях при распределении заряда на рис. 10

Основными доказательствами сквозного характера течения служат максимум скорости (рис. 8, справа), возникающий за пределами МЭП, сравнимый с максимумом (рис. 8, слева) в пределах МЭП, а также линии тока жидкости (рис. 9).



Рис. 9. Линии тока жидкости при сквозном ЭГД- течении с заряда на рис. 10



Рис. 10. Распределение заряда в случае сквозного течения
Сопоставляя результаты моделирования с данными экспериментов (рис. 11), можно выделить несколько важных особенностей этого вида течения (нумерация соответствует зонам, указанным на рисунке):

1) абсолютный максимум скорости находится в пределах МЭП и смещён относительно центра в сторону пассивного электрода (см. рис. 11, стрелка 1), при этом после резкого возрастания скорости от края активного электрода (до величины 0,5 максимума по данным эксперимента и 0,44 по результатам моделирования) дальнейшее увеличение скорости происходит практически линейно;

2) имеется короткоструйное образование, направленное в сторону обтекания пассивного электрода, которое присутствует во всех результатах моделирования и в приведенном эксперименте (стрелка 2);

3) заряженная струя, мигрирующая с активного электрода, не прижимает противоположный заряд вплотную к пассивному электроду, как это бывает при обычном обтекании цилиндра, а имеется вытянутая зона застоя жидкости перед пассивным электродом, обусловленная затягиванием заряда, инжектируемого с ближайшего электрода, в струю противоположного заряда без перемешивания. Из рис. 8 видно, что в этой области также имеется локальный максимум, который обусловлен действием кулоновских сил, направленных от электрода, что формирует разгон, торможение же формирует наличие противоположно направленных кулоновских сил, действующих на заряд противоположного знака, пришедшего в эту область с активного электрода;

4) в области за пассивным электродом имеется дополнительный максимум скорости сквозного течения, равный 0,8 абсолютного максимума в эксперименте и 0,79 в модели. Из рис. 8 и 9 видно, что жидкость выходит далеко за пределы МЭП и теряет свою скорость на расстоянии в несколько межэлектродных промежутков, что делает сквозное ЭГД-течение особенно перспективным для практического использования.



Рис. 11. Сопоставление данных эксперимента и результатов моделирования

Заключение

Разработан алгоритм компьютерного моделирования задачи ЭГД-течения в стационарном случае, позволяющий решать широкий круг ЭГД-задач. Программа написана таким образом, что пользователю не обязательно изучать пакет численного моделирования Ansys. А с помощью новых принципов моделирования течений была значительно увеличена производительность программы, что позволяет использовать ее в качестве предварительного этапа выполнения эксперимента с целью анализа возможных конфигураций, которые стоит применять на практике.

В работе приведены результаты решения задачи о симметричном и несимметричном (сквозном) течениях жидкости в симметричной системе электродов типа провод-провод. С одной стороны, анализ дополняет результаты, изложенные в [7], выводом на стационар симметричных струй, с другой – рассматривает принципиальный случай нарушения симметрии распространения заряда, в котором формируются струи, наклонённые под острым углом к центральной оси симметрии. В этом случае формируются так называемое сквозное ЭГД-течение. Замечены две зоны ускорения жидкости: зона ускорения в межэлектродном промежутке существенно растянута. Несмотря на то что струи, текущие от активного электрода, несут противоположный (по отношению к пассивному) заряд, они выходят далеко за пределы пассивного электрода, и за ним видна дополнительная зона ускорения жидкости, величина скорости в которой достигает 0,8 максимума. Зона торможения сквозного течения вынесена далеко за пределы межэлектродного промежутка: в области за пассивным электродом на расстоянии L скорость жидкости уменьшается в 2 раза (L – расстояние между электродами). В этой области электрическое поле направлено в сторону, противоположную направлению движения жидкости, однако тормозящий эффект весьма мал.

При отношении заряда, инжектируемого с активного электрода к заряду, поступающему в объем с пассивного, равном от 1 до 2, формируется параллельно-струйное течение (в случае отношения 1 течение симметричное), наклонённое в сторону меньшего зарядообразования. При отношениях от 2 до 10 формируется хорошо выраженное сквозное течение, с увеличением скорости по мере увеличения отношения в указанных пределах. Однако значительное увеличение этого отношения может привести к локализации заряда исключительно в пределах пассивного электрода, что является следствием нехватки электрических сил, участвующих в отталкивании противоположного заряда.

Результаты моделирования качественно хорошо соотносятся с результатами эксперимента, что может свидетельствовать о корректности предположений и пренебрежений, сделанных в описанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Proceedings of 7th Intern. Conf. On Cond. And Breakd. In Dielectric Liquids (I.C.D.L.), Berlin – West – Germany, 1981.

2. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. Физические основы электрогидродинамики. М.: Наука, 1979.

3. *Буянов А.В., Стишков Ю.К.* Особенности структуры ЭГД течения в симметричной системе электродов. VII международная научная конференция, 2003.

4. *Stishkov Yu.K., Buyanov A.V.* Electrodynamical Currents in a Wire-Wire Electrode System. Proceedings of the 14th International Conference on Dielectric Liquids, Austria, 2002.

5. *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.

6. *Elagin I.A., Stishkov Yu.K.* Computer Simulation of Electrohydrodynamic Flow Formation Process using a Finite Element Method, Proceedings of the 5th International EHD workshop, France, 2004.

7. *Elagin I.A., Stishkov Yu.K.* The Investigation of the Recombination Area of Symmetric-Opposite EHD Flows, Proceedings of the 15th International Conference on Dielectric Liquids, Portugal, 2005.

8. Альбом течений жидкости и газа / Пер. с англ., сост. М. Ван-Дайк. М.: Мир, 1986.

Поступила 02.01.07

Summary

In these terms we show the results of computer modeling of non-symmetric EHD flow in symmetric wire-wire electrode system. This problem was solved in Ansys program which is based on finite-elements method. We develop computer modeling of non-symmetric EHD flow algorithm in stationary variant which helps us to solve wide area of electrohydrodynamic problems. In these terms we show the results of solving the problem of symmetric and non-symmetric liquid flow in wire-wire electrode system. We researched a new type of charge diffusion. We saw a disruption of symmetry when the flow traces are in acute angel to central long axis of symmetry. In this case the non-symmetric EHD flow is generated.

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия

Введение. Расчет равновесных форм и устойчивости вращающихся заряженных капель представляет интерес в связи с изучением процессов в грозовых облаках, воронках смерчей и в других заряженных жидко-капельных системах естественного и искусственного происхождения [1-4]. Исследование устойчивости капель в различных силовых полях необходимо для понимания физических закономерностей возникновения и существования смерчей и грозовых облаков. Ввиду многочисленных технических и технологических приложений, в которых вращающаяся заряженная капля встречается как основной физический объект, исследование устойчивости капель непосредственно связано с изучением временной эволюции нелинейно осциллирующих капель, механизмов реализации их неустойчивости и закономерностей распада при силовых воздействиях [4-7]. Так, Е. Тринч и Т. Ванг [7], исследовавшие возбуждаемые акустическим полем осцилляции большой амплитуды капель, подвешенных в акустическом подвесе, выяснили, что осцилляции большой амплитуды весьма трудно возбудить из-за появления на поверхности капли неосесимметричной бегущей волны, которая в конце концов приводила к вращению капли как целого. Такой же эффект проявлялся и в экспериментах Н. Якоби и др. [8] со свободно висящими в условиях невесомости каплями, осцилляции большой амплитуды которых также генерировались акустическим полем. Корректное истолкование подобных экспериментов должно отталкиваться от известной равновесной формы заряженной вращающейся капли.

1. Постановка задачи. Пусть капля идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости с коэффициентом поверхностного натяжения σ , массовой плотностью ρ , имеющая заряд Q, вращается с постоянной угловой скоростью $\hat{\Omega}$ в вакууме. Будем исследовать устойчивость капли в первом порядке малости по отношению амплитуды равновесной деформации исходной сферической формы капли, вызванной ее вращением, к радиусу *R*. Все рассмотрение проведем в неинерциальной системе отсчета, вращающейся вместе с каплей, в сферической системе координат, начало координат которой совпадает с центром масс капли, а полярный угол \mathcal{G} отсчитывается от положительного направления оси вращения. Всю описанную систему, состоящую из вращающейся капли вместе с окружающим ее электрическим полем собственного заряда, будем считать замкнутой.

Как показано в [9], равновесная форма вращающейся заряженной капли в линейном приближении по амплитуде равновесной деформации является сплюснутым вдоль оси вращения сфероидом. Уравнение свободной поверхности капли, возмущенной осесимметричным капиллярным волновым движением теплового происхождения (т.е. порождаемым тепловыми движениями молекул жидкости [10]), будет иметь вид:

$$r = r(\vartheta) + \xi(\vartheta, t); \qquad r(\vartheta) \equiv R \left(1 - e^2 \cdot P_2(\mu) / 3 \right); \qquad \mu \equiv \cos(\vartheta);$$
$$e^2 \equiv \frac{\rho \cdot \Omega^2 \cdot R^3}{4\sigma \cdot (1 - W)} \ll 1; \quad W = \frac{Q^2}{16\pi\sigma R^3}; \quad |\xi| << 1,$$

где $P_2(\mu)$ – полином Лежандра; функция $\xi(\vartheta, t)$ описывает деформацию равновесной сфероидальной формы вращающейся заряженной капли, связанную с осцилляциями капли под действием сил поверхностного натяжения. Амплитуда деформации $|\xi(\vartheta, t)|$ имеет величину ~ $\sqrt{kT/\sigma}$, где k – ко-эффициент Больцмана; T – абсолютная температура. Безразмерный параметр W характеризует устойчивость изолированной сферической капли электропроводной жидкости по отношению к собственному заряду [10]: капля претерпевает неустойчивость при $W \ge 1$.

[©] Ширяева С.О., Григорьев А.И., Мокшеев П.В., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 42-45.

Движение жидкости в капле, связанное с осцилляциями ее поверхности, будем полагать потенциальным с потенциалом поля скоростей $\psi(\vec{r},t)$, а электрическое поле собственного заряда капли - электростатическим с потенциалом $\Phi(\vec{r},t)$. Причем потенциальность электрического поля имеет место как в окрестности невозмущенной сфероидальной поверхности капли (при $\xi(g,t) \neq 0$), так и при наличии зависящей от времени деформации (при $\xi(g,t) \neq 0$), поскольку характерная скорость изменения рельефа поверхности капли ($\approx \nabla \psi(\vec{r},t)$ много меньше скорости света в вакууме c: $\nabla \psi(\vec{r},t) << c$. Тогда математическая формулировка задачи об исследовании устойчивости заряженной вращающейся капли будет иметь вид

$$\begin{split} \Delta \psi(\vec{r},t); \ \Delta \Phi(\vec{r},t) &= 0; \\ r \to 0: \quad \psi(\vec{r},t) \to 0; \\ r \to \infty: \Phi(\vec{r},t) \to 0; \\ r &= r(\mathcal{G}) + \xi(\mathcal{G},t): \Phi(\vec{r},t) = \Phi_s(\vec{r},t); \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} &= -\vec{V} \cdot \nabla \xi(\mathcal{G},t) \approx \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \mathcal{G}} \frac{\partial \xi}{\partial \mathcal{G}}; \qquad p + p_\Omega + p_\varrho = p_\sigma, \end{split}$$

где $p = -(\partial \psi / \rho \cdot \partial t)$ – гидродинамическое давление внутри капли, связанное с движением жидкости; p_{Ω} – давление на свободную поверхность капли центробежных сил, связанных с вращением капли:

$$p_{\Omega} = \int_{0}^{r(\mathcal{G}) + \xi(\mathcal{G}, t)} \rho \Omega^{2} x dx \equiv \frac{1}{2} \rho \Omega^{2} \left[r(\mathcal{G}) + \xi(\mathcal{G}, t) \right]^{2};$$

 $p_Q = -(-\nabla \Phi)^2 / 8\pi$ – давление электрического поля собственного заряда на свободную поверхность капли; $p_{\sigma} = \sigma \cdot div_s \vec{n}$ – давление сил поверхностного натяжения, \vec{n} – единичный вектор нормали к свободной поверхности капли; $\Phi_s(t)$ – постоянное вдоль поверхности капли значение электрического потенциала.

Кроме того, форма поверхности капли должна удовлетворять условиям неизменности объема и неподвижности центра масс:

$$\int_{V} r^{2} \cdot dr \cdot d\mu \cdot d\phi = -\frac{4\pi}{3} R^{3}; \qquad V = \left[0 \le r \le r \left(\mathcal{G} \right) + \xi(\mathcal{G}, t), \ 0 \le \mathcal{G} \le \pi, \ 0 \le \phi \le 2\pi \right];$$
$$\int_{V} \vec{e}_{r} \cdot r^{3} \cdot dr \cdot d\mu \cdot d\phi = 0,$$

которые позволяют найти ограничения снизу на спектр мод, принимающих участие в формировании формы свободной поверхности капли, условием $n \ge 2$ [10, 11]. При осцилляциях капли также должен оставаться неизменным ее полный электрический заряд:

$$\oint_{S} (\vec{n} \cdot \nabla \Phi) r^{2} \cdot d\mu \cdot d\varphi = -4\pi Q; \quad S = \left[r = r(\vartheta) + \xi(\vartheta, t), 0 \le \vartheta \le \pi, 0 \le \varphi \le 2\pi \right].$$

2. Решение сформулированной задачи. Дальнейший анализ проведем в соответствии со стандартной процедурой, подробно описанной в [1, 4, 10, 12], сводящейся к линеаризации задачи в окрестности сферической формы капли, отысканию неизвестных функций $\xi(g,t)$, $\psi(\vec{r},t)$, $\Phi(\vec{r},t)$ в виде бесконечных рядов по полиномам Лежандра и получению дисперсионного уравнения задачи из условия совместности гидродинамических граничных условий на свободной поверхности жидкости.

В итоге решение задачи будем искать в виде

$$\xi(\vartheta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} A_n \cdot P_n(\mu) \cdot \exp(i\omega t);$$

$$\psi(r, \vartheta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} C_n \cdot r^n \cdot P_n(\mu) \cdot \exp(i\omega t);$$

$$\Phi(r, \vartheta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} D_n \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu) \cdot \exp(i\omega t).$$

При записи этих выражений было учтено, что гидродинамический потенциал поля скоростей должен быть ограничен в центре капли, а потенциал электростатического поля, связанного с осцилляциями поверхности заряженной капли, должен стремиться к нулю на бесконечности. В выписанных проектах решений A_n, C_n, D_n – неизвестные коэффициенты.

Удовлетворяя гидродинамическим граничным условиям на свободной поверхности жидкости, найдем связь между коэффициентами A_n, C_n, D_n , выражая C_n и D_n через A_n , и выпишем выражения для давлений p, p_{Ω}, p_Q и p_{σ} для сферической поверхности капли:

$$\begin{split} r &= R: \quad p = -\rho \frac{\partial \psi(r, \theta, t)}{\partial t} = \omega^2 \cdot R \cdot \rho \cdot \exp(i\omega t) [\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \{A_n + \frac{e^2}{3} \{A_{n+2} \frac{3(n+1)(n^2+n-4)}{2(3+2n)(5+2n)} + A_n \frac{(n+1)(n^2-n-3)}{(2n-1)(2n+3)} + A_{n-2} \frac{3(-1)^{4(2-n)}n(n-1)^2}{2(2n-3)(2n-1)} \}]; \\ p_{\Omega} &= -\frac{2}{3} R \cdot \rho \cdot \Omega^2 \cdot \exp(i\omega t) [\sum_{n=2}^{\infty} (A_n (-3 \frac{n^2+n-1}{(2n-1)(2n+3)}) + A_{n+2} (\frac{3}{2} \frac{(n+1)(n+2)}{(2n+5)(2n+3)} + A_{n-2} (\frac{3(-1)^{8-4n}}{2} \frac{n(n-1)(n+2)}{(2n-1)(2n-3)}) P_n(\mu)]; \\ p_Q &= \frac{Q^2}{8\pi R^4} + \frac{Q^2}{4\pi R^5} \{\sum_{n=2}^{\infty} (n-1) \cdot A_n \cdot P_n(\mu) - e^2 \cdot \exp(i\omega t) [\sum_{n=0}^{\infty} (\frac{(n+1)(n+2)(n-7)}{2(3+2n)(5+2n)} A_{n+2} + \frac{n(n+1)(n-4)}{3(3+2n)(2n-1)} A_n + \frac{(-1)^{4(2-n)}n(n-1)(n-5)}{2(n-3)(2n-1)} A_{n-2}) P_n(\mu)] \}; \\ p_\sigma &= \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\sigma}{3R} e^2 P_2(\mu) + [\frac{\sigma}{R^2} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)(n+2)A_n P_n(\mu)] + \frac{2\sigma}{3R^2} e^2 \exp(i\omega t) [\sum_{n=2}^{\infty} (A_{n+2} \frac{3(n+1)(n+2)(n^2+5n+10)}{2(2n+3)(2n+5)} + A_n \frac{n(n+1)(n^2+n-4)}{(2n+3)(2n-1)} + A_{n-2} \frac{3(-1)^{4(2-n)}n(n-1)(n^2-3n+6)}{2(2n-3)(2n-1)}) P_n(\mu)]. \end{split}$$

Наконец, подставив эти выражения в условие баланса давлений на свободной поверхности капли (динамическое граничное условие) и воспользовавшись ортогональностью полиномов Лежандра, получим дисперсионное уравнение задачи, которое в безразмерных переменных, где $R = \sigma = \rho = 1$ (то есть за основные единицы выбраны радиус капли *R*, коэффициент поверхностного натяжения σ и плотность жидкости ρ), имеет вид

$$\omega^2 = n(n-1)[(n+2)-W] +$$

$$+e^{2}\left[W\frac{n^{4}+17n^{2}+21n-21}{3(3+2n)(2n-1)}-\frac{(n+2)(n^{4}-5n^{3}+4n^{2}+25n-9)}{3(3+2n)(2n-1)}\right]$$

Условием реализации неустойчивости капли является прохождение квадрата частоты ω^2 через ноль в область отрицательных значений. Тогда для самой частоты получим два комплексно сопряженных решения ($\omega_{1,2} = \pm i\gamma$), одно из которых будет соответствовать затуханию движений с

декрементом $-\gamma$, а второе – их нарастанию с инкрементом + γ . Приравнивая в полученном дисперсионном уравнении квадрат частоты нулю, найдем критическую для реализации неустойчивости капли связь между параметрами W, n, e^2 . В приближении $e^2 << 1$ обсуждаемую зависимость можно записать в простом виде:

$$W_{cr} = (n+2) + e^2 \frac{5n^4 + 23n^3 + 47n^2 + 30n - 24}{3n(4n^3 - 7n + 3)}.$$

Несложно отметить, что для произвольных номеров мод критическое значение параметра W с ростом e^2 увеличивается.

Сказанное означает, что наличие вращения у капли приводит к увеличению ее устойчивости по отношению к осесимметричным осцилляциям, что совпадает с ранее полученными результатами численных [13] и аналитических исследований [12,14], в которых сплюснутая сфероидальная форма капли не обеспечивалась физическим воздействием, как в настоящей работе, а задавалась виртуально.

Заключение. Равновесная форма заряженной вращающейся капли в широком диапазоне угловых скоростей и зарядов капли может быть аппроксимирована сфероидом, сплюснутым вдоль оси вращения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №06-01-00066-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А.И., Григорьев О.А. О влиянии вращения и электрического заряда на устойчивость сферической капсулы // Электронная обработка материалов. 1991. № 3. С. 41–44.

2. Григорьев А.И., Синкевич О.А. О природе электрических явлений в воронке смерча // ЖТФ. 1986. Т.56. Вып.10. С.1985–1987.

3. *Grigor'ev A.I., Shiryaeva S.O.* The possible physical mechanism of initiation and growth of lightning // Physica Scripta. 1996. V.54. P. 660–666.

4. *Brown R.A., Scriven L.E.* The shape and stability of rotating liquid drop // Proc. R. Soc., London, 1980. V.A371. P.331–357.

5. *Natarajan R., Brown R.A.* Third-order resonance effects and the nonlinear stability of drops oscillations // J. Fluid Mech. 1987. V.183. P.95–121.

6. *Natarajan R., Brown R.A.* The role of three-dimensional shapes in the break-up charged drops // Proc. R. Soc., London. 1987. V.A410. P.209–227.

7. *Trinch E., Wang T.G.* Large amplitude free and driven drop-shape oscillations: experimental observations // J. Fluid Mech. 1982. V.122. P.315–338.

8. *Jakobi N., Croonquist A.P., Elleman D.D. Wang T.G.* Acoustically induced oscillations and rotation of a large drop in Space // Proc. 2-nd Int. Colloq. on Drop and Bubbles. Pasadena: 1982. JPL Publication 82-7. P.31.

9. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Мокшеев П.В. Равновесная форма заряженной капли, вращающейся вокруг своей оси симметрии // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 46–52.

10. Schweizer J.W., Hanson D.N. Stability limit of charged drops // J. Coll. Int. Sci. 1971. V.35. № 3. P.417–423.

11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.

12. *Григорьев А.И., Фирстов А.А.* Критические условия неустойчивости заряженной капли, имеющей форму сплюснутого сфероида // Электронная обработка материалов. 1992. № 6. С. 20–23.

13. *Basaran O.A., Scriven L.E.* Axisymmetric shapes and stability of isolated charged drops // Phys.Fluids A. 1989. V.1. № 5. P.795–798.

14. Щукин С.И., Григорьев А.И. Устойчивость заряженной капли, имеющей форму трехосного эллипсоида // ЖТФ. 1998. Т.68. Вып.11. С.48–51.

Поступила 06.03.07

Summary

It is derived the disperse equation for rotating about its own axis of symmetry charged drop. It is shown that rotation increased the stability of a charged drop to its axisymmetric oscillations.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Введение. Получение и исследование наноразмерных материалов являются одним из самых быстроразвивающихся и востребованных направлений современной науки. В этой связи особый интерес исследователей представляют вопросы, связанные с наносостояниями углерода. В мировой научной литературе уже принят термин «наноуглерод» (nanocarbon) для обозначения семейства, состоящего из различных типов фуллеренов, углеродных нанотрубок, нанографита, наноалмазов, углеродных «луковиц» и др. [1, 2]. По существу, открыт целый ряд новых углеродных наноструктур, интересных как основа для современных наноматериалов, области применения которых простираются от биологии и медицины до нового поколения электроники и машиностроения.

Несмотря на продолжительные и широкомасштабные исследования в области разработки методов синтеза наноуглерода, эта тематика остается актуальной и по сей день, так как, несмотря на внушительное количество предложенных методов (электродуговой, лазерное распыление, электролитический, пиролизный, электровзрыв графитовых проводников и др.) [3–5], ни один из них не позволяет быстро и качественно получать макроколичества материала, достаточные для промышленного его использования.

В данной статье рассматривается высоковольтный импульсный электрический пробой (электровзрыв) органических жидкостей как метод получения наноуглерода. Этот метод предлагается из следующих соображений:

– в работе [6] исследована возможность синтеза наноуглерода в пламени углеводородов (ацетилена, этилена) в газовом состоянии и при каталитическом разложении углеводородов, а в [7, 8] показано, что образование алмазной фазы является общей закономерностью для всех органических жидкостей, в процессе разрушения молекулярной структуры которых при достаточно интенсивном динамическом нагружении обеспечивается выделение свободного углерода;

– электровзрыв в жидкости обладает на различных стадиях своего протекания целым спектром условий, необходимых для деструкции углеводородов под действием плазмы канала разряда, превращения в пар продуктов и синтеза наноуглерода на стадии парогазовой полости [9].

Методика эксперимента. В основу методики проведения эксперимента положен разряд генератора импульсных токов (с запасенной энергией 0,512 кДж < W_0 < 4,608 кДж) на межэлектродный промежуток в органической жидкости. Коммутатором служил воздушный шаровой разрядник, который запускался от перенапряжения воздушного промежутка. Частота следования импульсов – от 0,5 до 1 Гц. Осциллограммы разрядного тока и напряжения на межэлектродном промежутке регистрировались с помощью шунта и емкостного делителя напряжения на электронном осциллографе C8-14. Количество высоковольтных импульсов фиксировалось счетным одноканальным прибором ПС 02-08. Электроразрядная установка и электроразрядная камера, которая выступала в роли реактора наноуглеродного материала, представлены на рис. 1. В последней электродная система погружена в металлический корпус, заполненный органической жидкостью. Схема реактора приведена на рис. 2. Длина разрядного промежутка выбиралась из условия гарантированного пробоя разрядным напряжением, генерируемым импульсным генератором. Выбор конфигурации промежутка в виде коаксиальной разрядной системы обусловлен необходимостью повышения ресурса электродов при многоимпульсных сериях экспериментов с повторяющимися циклами.

[©] Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 46–52.





Рис.1. Электроразрядная установка и реактор для синтеза наноуглерода

Рис.2. Схема реактора для синтеза наноуглерода

В качестве органической жидкости выбирались жидкости с различным числом атомов углерода C_n (n = 2-20), такие, как этиловый спирт, глицерин, гексан, уайт-спирит, керосин, газойль и др. Объем жидкости – 1,3 л. На разрядный промежуток в жидкости подавалось от 100 до 500 импульсов. Результатом обработки являлись деструкция углеродных цепей и синтез наноуглерода. После обработки полученный коллоидный раствор подвергался центрифугированию от 20 мин до 1 ч на центрифуге со скоростью вращения 3000 об/мин. Прозрачную жидкость отделяли, а осадок взвешивали. Оставшаяся жидкость подвергалась последующей многоциклической электроразрядной обработке и центрифугированию. Повторение циклов проводилось до тех пор, пока не достигалось отсутствие прибавки массы осадка. После полной многоциклической обработки полученный осадок высушивали. Образовавшийся ультрадисперсный порошок подвергали дальнейшим исследованиям на электронном микроскопе и рентгеновском дифрактометре.

Результаты эксперимента. Временные зависимости электроразрядных характеристик (ток и напряжение) для высоковольтного пробоя промежутка в органических жидкостях имеют типичный для процесса пробоя диэлектрических жидкостей вид. Характерная осциллограмма напряжения разряда представлена на рис. 3. Наблюдаемый устойчивый разброс времени задержки пробоя – от 10 до 100 мкс для данного разрядного промежутка не зависел от вида жидкости и не менялся в процессе многоимпульсной и многоциклической обработки. С увеличением зарядного напряжения генератора разброс смещался в сторону меньших времен. Ввиду малой длины разрядного промежутка сам процесс выделения энергии в плазменном канале имеет ярко выраженный колебательный характер. Согласно данным [10], для колебательных режимов разряда при пробое жидких диэлектриков реализуется наиболее высокая плотность внутренней энергии в канале разряда, а следовательно, и температура плазмы, что способствует термической деструкции углеводородных цепей в слоях жидкости вблизи плазменного канала.

На рис. 4–8 представлены зависимости массы получаемого наноуглеродного вещества от различных параметров. На рис. 4 представлена диаграмма массы осадка и высушенного порошка, полученных при обработке жидкостей с различным числом атомов углерода в цепочках при одинаковой введенной энергии. Из диаграммы следует, что более чем десятикратное увеличение массы осадка и двадцатикратное – массы сухого порошка наблюдается при переходе от жидкостей, содержащих 2 атома углерода в молекуле, к углеводородам, содержащим от 11 до 20 атомов в молекуле. Из диаграммы также видно, что потеря массы при сушке уменьшается в 3–5 раз, но с увеличением атомов углерода в молекуле разница снижается.



т. г Осадок 67,2 70🗌 Порошок высушенный 60 50 42,7 40 30 21 20 9,1 □7,7 10□3,8]1,85 1,02 C10 C10-C14 C11-C20 C2C6

Рис.3. Типичная осциллограмма напряжения

Рис.4. Полученные массы осадка и сухого порошка наноуглерода при W_{введ} = 1040 кДж для органических жидкостей с различным числом атомов углерода в молекулах

На рис. 5-6 приведены графики зависимостей прибавки массы наноуглерода $\Delta m(a)$ и полной массы m(6) в процессе циклической обработки (один цикл соответствует 100 единицам $W_{\text{ввел}}/W_0$, где W_{введ.}- введенная энергия в процессе цикла обработки) для углеводородных жидкостей с высоким числом *n* в молекуле C_nH_m при запасенной энергии генератора $W_0 = 3,468$ кДж (рис. 5), и для жидкостей с низким числом *n* при $W_0 = 1,734$ кДж (рис. 6). Прибавка массы Δm определялась как Δm $= m_{i+1} - m_i$, где m_i , m_{i+1} – масса осадка, полученная при предыдущих и последующих циклах обработки. Характерной особенностью зависимостей для Δm является пик, достигаемый на первых циклах обработки (для большинства углеводородов именно в первом цикле), после которого наблюдается сначала уменьшение количества синтезированного наноуглерода, а затем увеличение прибавки массы, причем второй пик меньше первого. Далее следует монотонный спад, ведущий практически к полному прекращению прибавки массы. С уменьшением *n* второй пик становится заметно меньше первого (C₆) и совсем отсутствует для C₂. Полное прекращение прибавки массы Δm для жидкостей с низким числом *п* достигается за небольшое число циклов, которое существенно увеличивается с ростом числа атомов в цепях углеводородов. На графиках массы в зависимости от W_{введ}/W₀ наблюдается снижение угла наклона кривой по сравнению с началом процесса синтеза наноуглерода. Также видно, как с ростом числа циклов кривые входят в насыщение. При этом если для С2 насыщение наблюдается после 5 циклов ($W_{\text{введ}}/W_0 = 500$), то при С₁₀₋₁₄ – после 40, а для углеводородов с большим *n* максимум практически не был достигнут.



Рис. 5. Прибавка массы Дт (а) и массы осадка т (б) для различных углеводородных жидкостей в зависимости от введенной энергии (W₀ = 3,468 кДж)

На рис.7 приведены зависимости прибавки массы осадка Δm (а) и его массы m (б) для одной углеводородной жидкости – С₁₀-С₁₄ при различных запасенных энергиях генератора W_0 . Первый пик для зависимостей Δm определяется величиной W_0 . Но если для случаев $W_0 = 3,468$ кДж и $W_0 = 1,734$ кДж величина пика изменяется несущественно, то при $W_0 = 0,578$ кДж эта прибавка массы уменьшается в 3 раза по сравнению с наибольшим пиком. И дальнейшее поведение кривых имеет различный характер. При максимальной W_0 спад до минимума и достижение второго пика происходят плавно за 7–8 циклов (4 цикла – спад и 3–4 цикла – подъем), при $W_0 = 1,734$ кДж этот спад происходит за два цикла и при минимальной из рассмотренных W_0 спад практически не заметен, а прибавка Δm не изменяется после спада, плавно уменьшаясь до 0. Аналогичные зависимости от величины W_0 наблюдаются и на графиках изменения массы осадка m. Масса синтезированного наноуглерода возрастает при увеличении запасенной энергии. При этом наклон кривых отображает характер зависимостей Δm и практически не отличается для больших энергий на первых трех циклах.



Рис.6. Прибавка массы Дт (а) и массы осадка т (б) для различных органических жидкостей в зависимости от введенной энергии (W₀ = 1,734 кДж)



Рис.7. Исследование прибавки массы Δm (а) и массы осадка m (б) для углеводородной жидкости C_{10} - C_{14} при различных W_0

В таблице приведены данные для полной выделенной массы наноуглерода и необходимого количества импульсов при $W_0 = 1,734$ кДж для синтеза различных углеводородов. Исследование проводилось до момента прекращения синтеза ($\Delta m \approx 0$).

полния масси наноуглерооа						
n	<i>т</i> , г	<i>N</i> , имп				
2	6,3	600				
6	89,2	2000				
10	198	3290				
10-14	267	4500				
11–20	448	6200				

Полная	масса	наноуглепода	

Из таблицы видно, что отличие в выходе полной массы наноуглерода достигает двух порядков для веществ с большим и малым количеством атомов углерода в молекуле, при этом время электроразрядной обработки (количество импульсов) значительно увеличивается.

После того как наноуглеродный материал высыхал, его подвергали химической очистке от частиц металла и исследовали. На рис. 8 представлено характерное электронно-микроскопическое изображение полученного материала с разрешением 200 нм. На снимке видно, что величина глобул (порядка 200 нм), из которых состоят частицы порошка, подтверждает наноразмерный характер полученного материала. Из дифрактограммы наноуглеродного материала (рис. 9) следует, что кроме пиков *C*, соответствующих нанографиту, наблюдаются пики, соответствующие кубическому наноалмазу *D* и лонсдейлиту *L*. Наноалмаза в порошке примерно 10 %.



Рис.8. Электронно-микроскопическое изображение наноуглеродного материала, полученного при обработке углеводородной жидкости C_{10} - C_{14}

Обсуждение результатов. Приведенные результаты по закономерностям прибавки массы наноуглерода в процессе многоциклической обработки говорят о том, что только определенные фракции углеводородных жидкостей способны трансформироваться в твердую фазу – наноуглерод, масса которого существенным образом определяется количеством атомов углерода в молекулах, выделяющихся в плазменном канале в течение одного импульса энергией, и количеством циклов обработки. На это же указывает характер зависимостей Δm , показывающий, что в первую очередь происходит деструкция легких молекул, а затем – тяжелых. Это, возможно, сказывается и на свойствах материала, то есть материал, полученный при первых циклах обработки, может отличаться от полученного при последующих.

Условия проводимых экспериментов совпадают с диапазоном физико-химических параметров, обусловливающих высокую вероятность спонтанного возникновения новой углеродной фазы – наноалмаза [11, 12]. Для образующейся в таких условиях новой фазы характерно то, что она может быть аморфной или нанокристаллической, размеры кристаллитов весьма существенно зависят от параметров процесса, и, наконец, образующиеся структуры склонны к релаксации в случае несоблюдения условий «закалки». Сферическая форма наночастиц углерода позволяет предположить, что их рост происходит вследствие коалесценции углеродных кластеров, а не за счет диффузии отдельных атомов углерода. Кроме термодинамических условий на синтез алмаза могут оказывать влияние специфические особенности ударно-волнового сжатия на фронте ударной волны, способствующие разрыву химических связей в молекулах кластеров. Зародыши алмазной фазы из нескольких атомов углерода могут возникать непосредственно за фронтом ударной волны, когда химические реакции практически не начались. В этом случае определяющее значение имеет степень гибридизации исходного углеродсодержащего вещества [13].



Хотя глобулы наноуглерода и являются наноразмерными (~200 нм), тем не менее они достаточно велики для использования в тонких нанотехнологиях. Для устранения этого недостатка в дальнейшем предполагается прибегнуть к проточной системе электроразрядной обработки органических жидкостей в малых объемах с удалением наноуглерода из зоны реактора. Тем не менее, по мнению авторов, такой материал может найти применение в ряде технологий, где размер частиц не столь критичен.

Выводы. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность эффективного синтеза наноуглерода в макроколичествах за короткие интервалы времени при электроразрядном воздействии на органические жидкости. В составе наноматериала обнаружены в достаточных количествах наноалмаз и лонсдейлит, что позволяет говорить о перспективности данного метода и его конкурентоспособности с другими известными методами (детонационным и электровзрывным).

Исследованные закономерности получения наноуглерода при многоциклической электроразрядной обработке показали существенные изменения прибавки массы материала с увеличением циклов. Масса получаемого наноуглерода существенным образом зависит от количества атомов углерода в органических жидкостях, выделяющихся в плазменном канале в течение одного импульса энергии, и количества циклов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены и структура углерода // Успехи физических наук. 1995. № 9. С. 976–1009.

2. *Харрис П*. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / Пер. с английского. М.: Техносфера. 2003. 335 с.

3. *Чурилов Г.Н.* Обзор методов получения фуллеренов // Материалы 2-й межрегион. конф. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» / Красноярск, КГТУ, 5–7 октября 1999 г. / Красноярск, 1999. С. 77–87.

4. *Мекалова Н.В., Кузеев И.Р.* Способ получения фуллеренов С₆₀ из тяжелых остатков нефтепереработки // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященный 250-летию отечественной химической науки: Сб. С.-Петербург. 1998. Ч.2. С. 397.

5. Богуславский Л.З., Гук И.П., Кускова Н.И., Хайнацкий С.А., Щербак А.Н. Электровзрывной метод получения фуллеренов // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 30–34.

6. Kingsuk Mukhopadhyay, Akira Koshio, Toshiki Sugai, Nobuo Tanaka, Hisanori Shinohara, Zoltan Konya, Janos B. Nagy, Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method // Chemical Physics Letters. 1999. V 302. N 1–2. 2 April. P. 117–124.

7. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ// Доклады АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С.625–527.

8. *Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М. и др.* Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. 1993.Т. 29. № 4. С.131–134.

9. Вовченко А.И., Кучеренко В.В., Шамко В.В. Особенности пространственно-временной эволюции парогазовых полостей, генерируемых подводным искровым разрядом // Журн. прикладной механ. и техн. физ. 1978. № 6. С. 58–64.

10. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.

11. *Кускова Н.И., Гордиенко В.И., .Разменов Е.П, Хайнацкий С.А.*. Исследование возможности синтеза искусственных алмазов при электровзрыве графитовых проводников в жидкости// Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 153–160.

12. Патент 77370 України, МПК (2006) С01 В 31/06. Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О.І.Вовченко, В.І.Городян, Н.І.Кускова, Є.П.Размєнов, І.С.Швець (Україна).-№ 200512866; Заявл. 30.12.2005; Опубл. 15.11.2006; Бюл. № 3. - 3 с.

13. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Доклады АН СССР. 1988. Т.303. № 3. С.117–126.

Поступила 04.12.06

Summary

The principle possibility of nanosize carbon material's synthesis in macroamounts for the short intervals of time by the method of electro-explosion in a liquid is shown. Conformities to the law of nanocarbon's producing at multicyclic treatment are explored, they showed swaying, falling practically to the zero, character of increasing of materials mass with increasing of cycles. Mass of produced nanocarbon is determined by the amount of atoms in the chains of hydrocarbons, by the selected energy in a flaming channel during the one impulse and quantity of cycles of treatment.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОЙ НАГРУЗКИ НА СНИЖЕНИЕ УРОВНЯ СТАТИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В СТАЛЬНОЙ ПОЛОСЕ

^{*}Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-а, г. Николаев, 54018, Украина ^{**}Николаевский политехнический институт, ул. Никольская, 11-а, г. Николаев, 54030, Украина

Многие технологические процессы сопровождаются появлением в отдельных деталях остаточных напряжений, приводящих чаще всего к уменьшению несущей способности и долговечности конструкций. Снижение уровня остаточных напряжений – важная практическая задача, решение которой осуществляется многими методами. Наиболее перспективны по затратам энергоресурсов методы, не использующие термических операций. К их числу относится импульсное нагружение элементов конструкций [1, 2].

В изучаемых процессах релаксация напряжений деформируемого твердого тела происходит в результате действия импульсной нагрузки на его поверхность, поэтому цель данной работы – исследование импульсного воздействия на напряженную деталь, в частности оценка влияния параметров нагрузки на изменение ее напряженно-деформированного состояния.

Постановка задачи и результаты численного эксперимента

Динамические процессы в объекте исследования моделировались на основе уравнений движения в напряжениях, отражающих связь между компонентами тензора напряжений и перемещениями [3]:

$$\rho_{1} \quad \dot{u}_{1} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_{1}} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_{2}} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_{2}}, \tag{1}$$

$$\rho_{1} \quad \dot{u}_{2} = \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_{1}} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_{2}} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_{3}}, \tag{2}$$

$$\rho_{1} \quad \dot{u}_{3} = \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_{1}} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_{2}} + \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_{3}}, \tag{3}$$

где u_1, u_2, u_3 – скорости перемещения; x_1, x_2, x_3 – координаты прямоугольной декартовой системы; $\rho_{\rm M}$ – плотность материала упругого тела; σ_{ij} – компоненты тензора напряжений (i, j = 1, 2, 3), $\sigma_{ii} = \sigma_{ii}$.

Напряжения и деформации связаны между собой обобщенным законом Гука [3–5]. Его выражение в тензорном виде выглядит следующим образом:

$$\dot{S}_{ij} = 2G(\dot{\varepsilon}_{ij} - \dot{\varepsilon}\frac{1}{3}\delta_{ij}), \sigma_{ij} = S_{ij} - \sigma \cdot \delta_{ij}.$$
(4)

Здесь S_{ij} (i, j = 1, 2, 3) – компоненты девиатора напряжений; ε_{ij} (i, j = 1, 2, 3) – компоненты тензора деформаций; σ – гидростатическая составляющая напряжения, которая находится из дифференциального соотношения $\dot{\sigma} = -K \cdot \dot{\varepsilon}$; ε – объемная деформация; K – модуль объемного сжатия.

Точка над символами означает дифференцирование во времени.

Компоненты тензора деформаций определяются формулами Коши:

[©] Косенков В.М., Каменская Л.А., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 53–56.

$$\dot{\varepsilon}_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad \dot{\varepsilon}_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad \dot{\varepsilon}_{33} = \frac{\partial u_3}{\partial x_3},$$

$$\dot{\varepsilon}_{13} = \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1}, \quad \dot{\varepsilon}_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}, \quad \dot{\varepsilon}_{23} = \frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3}.$$
(5)

Поверхность пластического течения задается условием текучести Губера-Мизеса [4–6]:

$$S_{11}^{2} + S_{22}^{2} + S_{33}^{2} + 2(S_{12}^{2} + S_{13}^{2} + S_{23}^{2}) - \frac{2}{3}\sigma_{\rm T}^{2} \le 0,$$
(6)

где σ_{T} – предел текучести материала.

Если условие (6) не выполняется, то все компоненты девиатора напряжений S_{ij} (i, j = 1, 2, 3)

необходимо откорректировать – умножить на $\sqrt{2/3} \sigma_{\rm T} / \sqrt{S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2)}$.

Система уравнений (1)–(6) дополнена соответствующими начальными и граничными условиями. Для процесса деформирования упругого тела удобно считать заданными напряжения на его поверхностях. На нагружаемых поверхностях напряжения полагаются равными давлению (с обратным знаком) нагрузки, а на свободных – приравниваются нулю. На контурах закрепления расчет напряжений не проводится, так как здесь перемещения и скорости выражаются в явном виде из дополнительных кинематических граничных условий, соответствующих физике процессов.

Решение системы уравнений (1)–(6) выполнялось с применением численного метода, изложенного в работе [7]. Начальные упругие статические напряжения в материале, создаваемые одноосным растяжением, определяли тем же методом, выполняя расчет их значений во времени после изменения исходной контролируемой длины тела до величины, соответствующей пределу текучести.

Алгоритм оттестирован на модельных задачах о распространении в твердом теле, имеющем форму параллелепипеда, волны давления с П-образным профилем и сдвиговой волны. Для комплексной проверки влияния нормальных и сдвиговых компонент тензора напряжений на динамическое деформирование твердого тела решалась задача о свободных поперечных колебаниях балки с прямоугольным поперечным сечением.

Характерные особенности изменения давления на поверхность исследуемого объекта во времени для рассматриваемого вида нагружения (волна давления от электрического разряда в воде на поверхность тела) можно отобразить с помощью экспоненциальной зависимости:

$$p = p_m \cdot e^{-\frac{1}{\tau}} \cdot f\left(x_1, x_2, t_0\right), \tag{7}$$

где p_m – амплитуда давления; τ – время релаксации давления (характерная длительность разряда); $f(x_1, x_2, t_0)$ – функция распределения давления по поверхности тела; t_0 – время, за которое волна давления проходит расстояние от источника до заданной точки с координатами x_1, x_2 .

Действие нагрузки на тело можно охарактеризовать величиной импульса давления на его поверхность:

$$I = \int_{0}^{\infty} f\left(x_1, x_2, t_0\right) \cdot p\left(t\right) \cdot dt = f\left(x_1, x_2, t_0\right) \cdot p_m \cdot \tau, \qquad (8)$$

и в качестве параметров нагрузки использовать I, p_m и τ .

Объектом исследования выбрана узкая металлическая полоса из стали Ст 3 (предел текучести 250 МПа) длиной 360, шириной 40, толщиной 4 мм. Длина контрольного участка, на котором выполнялась проверка изменения деформаций, составляла 180 мм. Давление на поверхность полосы задавалось зависимостью (7). В ней в качестве $f(x_1, x_2, t)$ использовали функцию

$$f(x_1, x_2, t) = \chi \left(\tilde{n} \cdot t - \sqrt{\left(x_1 - x_{10}\right)^2 + \left(x_2 - x_{20}\right)^2} \right) \cdot \frac{2 \cdot \Delta r_0}{\Delta r_0 + \sqrt{\left(x_1 - x_{10}\right)^2 + \left(x_2 - x_{20}\right)^2}},$$
(9)

где x_{10} , x_{20} – координаты центра поверхности полосы; Δr_0 – коэффициент пространственной

релаксации волны давления; χ – функция Хевисайда; *с* – скорость фронта волны давления.

Полоса подвергалась одноосному растяжению до предела текучести (после чего ее соответствующие торцы жестко закреплялись), а затем действию давления, задаваемого функциями (7) и (9). После этого на контрольном участке полосы определяли величину изменения (по сравнению с пределом текучести) среднего продольного напряжения $\Delta \sigma_{11}$ и средних остаточных деформаций ε_{11} . Результаты расчетов представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимостей указанных величин от удельного импульса *I* при варьировании времени релаксации давления τ в интервале 10–40 мкс, характерном для электрического разряда в воде. Величина удельного импульса *I*, приведенного на рисунках, определена в центральной точке контрольного участка полосы ($x_1 = x_{10}, x_2 = x_{20}$). В этой точке *f*(x_1, x_2, t) = 1, поэтому удельный импульс достигает максимального значения.



Рис. 1. Изменение средних остаточных напряжений. т, мкс: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 5



Рис. 2. Зависимость средних остаточных деформаций от удельного импульса. т, мкс: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40

Анализ результатов позволил выявить характерные особенности влияния параметров нагрузки на снижение продольного напряжения и величину остаточных деформаций.

Величина изменения напряжения и остаточные деформации равны нулю при любых значениях τ , если удельный импульс меньше 300 Па·с. При его возрастании их значения увеличиваются, а с ростом времени τ – уменьшаются по степенным зависимостям. При уменьшении τ от 40 до 10 мкс величина $\Delta \sigma_{11}$ возрастает на 30%, например для удельного импульса 2400 Па·с она изменяется от 8 до 12 МПа (от 3 до 4,5% по сравнению с пределом текучести) в заданном интервале изменения.

Зависимость величины изменения среднего напряжения (в МПа) от удельного импульса и времени релаксации давления аппроксимировали с погрешностью (не превышающей 2,5%) в интервале изменения I от 500 до 5000 Па·с и τ от 10 до 40 мкс следующей степенной зависимостью:

$$\Delta \sigma_{11} = 1, 3 \cdot 10^{-3} \cdot \left(I - 350\right)^{1,2} \cdot \left(\frac{10^{-5}}{\tau}\right)^{0,3}, \tag{10}$$

из анализа которой видно, что снижение остаточных напряжений пропорционально величине удельного импульса в степени 1,2 ($\Delta \sigma_{11} \sim I^{1,2}$). Существенное значение имеет длительность разряда. Остаточные напряжения релаксируют быстрее при уменьшении времени τ ($\Delta \sigma_{11} \sim \tau^{-0,3}$). На рис. 1 штриховыми линиями показаны аппроксимирующие кривые. Экстраполяция по формуле (10) на более короткое время показывает, что при постоянном значении импульса *I* и уменьшении τ от 40 до 5 мкс величина изменения средних напряжений вырастает приблизительно в два раза.

Заключение

На основе численного решения системы уравнений теории упругости с учетом пластического деформирования материала выявлены характерные особенности влияния параметров нагрузки на процесс снижения уровня статических напряжений. Установлено, что

для реализации процесса перераспределения напряжений в напряженно-деформированном теле необходимо воздействовать на него импульсом давления, превышающим 300 Па·с. При нагружении давлением, импульс которого ниже указанного уровня, процессы релаксации напряжений в материале не происходят.

Получены зависимости величин изменения средних остаточных напряжений и деформаций от импульса и времени релаксации давления.

Таким образом, можно сделать вывод, что для ускорения процесса релаксации остаточных напряжений в элементах стальных конструкций необходимо уменьшать продолжительность действия нагрузки при сохранении величины импульса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чачин В.Н., Богоявленский К.Н., Вагин В.А. Электрогидроимпульсная обработка материалов в машиностроении. Минск: Наука и техника, 1987.

2. Петушков В.Г. Применение взрыва в сварочной технике. Киев: Наукова думка, 2005.

3.Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т.2. М.: Наука, 1976.

4.Уилкинс М.Л. Расчет упругопластических течений// Вычислительные методы в гидродинамике. М.: Мир, 1967. С. 212–263.

5. Косенков В.М., Каменская Л.А.Математическое моделирование релаксации напряжений в металлической полосе под действием волн давления// Труды международной конференции. VII Харитоновские тематические научные чтения "Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны". РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2005. С. 457–462.

6. Можаровский Н.С. Теория пластичности и ползучести в инженерном деле. Ч. 1. Киев: Вища школа, 1991.

7. *Косенков В.М., Каменская Л.А.* Расчет расширения канала электрического разряда в жидкости, описываемой в потенциальном приближении // Акустичний вісник. 2001. Т. 4. № 2. С. 47–53.

Поступила 04.12.06

Summary

The theoretical study of the impact of the characteristics of the impulse load on the relaxation of residual stress in materials with the help of the mathematical modelling is executed.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.М.Романов, В.И. Зеленцов

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ И СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ НАПИТКОВ НА ВИНОГРАДНОЙ ОСНОВЕ

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

Введение

Анализ развития техники и технологии производства плодово-ягодных напитков, вина и крепких алкогольных напитков за последние годы указывает на значительные достижения фундаментальной науки в области познания основных явлений и закономерностей процессов, происходящих как при традиционной технологии получения напитков, так и при новых, более совершенных приемах. Однако имеется еще много нерешенных вопросов, которые сдерживают все более растущие потребности производства. В частности, надежной технологии обработки напитков, обеспечивающей их стабильность к кристаллическим помутнениям, в настоящее время нет, что говорит о чрезвычайной сложности проблемы. Задачи, выдвигаемые современным производством, могут быть решены лишь на основе оптимизации технологических схем существующих процессов, а также создания принципиально новых технологий, материалов и источников энергии. Одним из возможных направлений в повышении качества напитков является создание принципиально новых средств интенсификации и модернизации имеющихся технологий за счет использования электрохимических методов обработки, которые уже сегодня заняли прочное место в арсенале различных промышленных процессов [1–3].

Исторически сравнительно большее развитие и применение в электрохимических процессах разделения получил электродиализ, создающий уникальные возможности целенаправленного регулирования ионного состава жидкостей и снижения в воде общего солесодержания. В настоящее время широко применяется в химической, нефтехимической, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, медицине, водоподготовке и других отраслях [4–9].

Общая характеристика процесса электродиализа

Электродиализ – процесс обработки раствора в поле постоянного электрического тока, при котором ионы растворенных веществ избирательно переходят через мембраны, селективные к этим ионам. Очистка жидких многокомпонентных систем электродиализом основана на разделении ионизированных веществ под действием градиента напряжения, создаваемого в растворе по обе стороны мембран.

При этом необходимо сразу отметить отличие электродиализа от весьма близкого к нему по физико-химическим свойствам и характеристикам процесса электро-электродиализа. В процессе электроэлектродиализа (двухсекционная ячейка с одной мембраной) миграция ионов через проницаемую перегородку или ионселективную мембрану (катионитовую или анионитовую, либо биполярную) под действием электрического поля сопровождается реакциями окисления-восстановления на электродах (один из них обязательно находится в обрабатываемой жидкости). Если при электродиализе имеет место прежде всего процесс изменения концентрации ионов, то электро-электродиализ позволяет за счет электролиза не только изменять концентрацию ионов, но и образовывать (это принципиально) новые химические продукты за счет окислительно-восстановительных реакций, проходящих на электродах. При электродиализе (как минимум трехсекционная ячейка с двумя мембранами) в отличие от других электрохимических методов (электрофлотации, электрокоагуляции и др.) электродные зоны не имеют контакта с обрабатываемой жидкостью (за счет применения мембран) и, следовательно, нет электролиза обрабатываемой жидкости. Этот метод не использует непосредственно реакции, которые реализуются на электродах. Поэтому электродиализ является методом мягкого воздействия на ионный состав обрабатываемого продукта. Более того, электродиализную обработку напитков часто проводят в атмосфере инертного газа, что практически исключает

[©] Романов А.М., Зеленцов В.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 57-65.

контакт его с кислородом воздуха [10]. В литературе представлены опубликованные в первой половине прошлого века единичные работы по электро-электродиализной обработке соков, сусел и вин, касающиеся регулирования общей и летучей кислотности и pH напитков [11, 12], а также современные работы Хироси Танака в Японии по искусственному ускорению «старения» молодого вина за считанные секунды с применением этого метода [13] и другие работы, в частности связанные с применением при обработке вина материалов электродов с малым перенапряжением выделения водорода [14]. Однако в настоящей обзорной статье они не рассматриваются как не имеющие отношения к процессу электродиализа в чистом виде.

В общем случае электродиализные установки состоят из мембранного (пакета мембран и разделительных рамок фильтр-прессного типа), гидравлического (набора насосов, трубопроводов и запорной аппаратуры) и электрического модулей (выпрямителя для преобразования переменного тока в постоянный, пульта управления, пускателей и сигнальных устройств).

При электродиализе существуют два основных вида процесса обработки жидкости: периодический, в котором напиток прогоняется в замкнутом цикле через набор мембран до получения заданной концентрации целевого продукта, а также непрерывный, при котором осуществляется однократный пропуск обрабатываемой жидкости через электродиализный аппарат. Оба они имеют определенные преимущества и недостатки, и какой из них использовать, решается в каждом конкретном случае с учетом целого комплекса физико-химических характеристик обрабатываемого напитка, конструкционных и электрических характеристик электродиализных аппаратов.

Различные возможности взаимного расположения мембран и электродов в электродиализаторе

Самый простой электродиализатор состоит из трех камер и двух мембран: рабочей (в ней происходит в нашем случае обработка сока, вина) и двух электролизных (в них расположены катод и анод и реализуется процесс электролиза применяемого раствора электролита). Однако реализуемый в промышленных условиях электродиализатор, содержащий сотни мембран, трехкамерный электродиализатор не моделирует, так как в нем отсутствуют камеры с промывочной жидкостью, принимающей или отдающей ионы, которые проходят через мембраны под действием электрического тока. Такой процесс в простейшем случае может быть реализован в лабораторных условиях в шестикамерном электродиализаторе, включающем две камеры обессоливания (очистка пищевой рабочей жидкости), две камеры концентрирования (промывочные жидкости) и две электролизные камеры. Элементарная ячейка в промышленном образце повторяется сотни раз. В таком электродиализаторе осуществляется циркуляция трех независимых, несмешивающихся потоков жидкостей: электролита, промывочной жидкости и обрабатываемого рабочего раствора. Обратим внимание на отсутствие в таком аппарате прямого контакта обрабатываемой пищевой жидкости с электродами, продуктами электролиза, а также с применяемыми химическими реагентами для приготовления промывочных растворов.

При этом имеются четыре возможности взаимного расположения мембран и электродов в электродиализаторе.

Первая возможность заключается в том, что анодная камера отделяется от диализной анионселективной мембраной, а катодная – катионселективной. Это позволяет, прилагая напряжение на электродах, заставлять анионы мигрировать из диализной ячейки электродиализатора в анодную камеру, а катионы – в катодную. При этом ионы из электродных камер не могут проникнуть в электродиализную камеру. Таким образом, в данных условиях может происходить только обеднение ионами рабочего диализного раствора при одновременном обогащении ионами раствора электролита в анодной и катодной камерах.

Второй вариант выглядит так: у анодной камеры располагают катионселективную мембрану, а у катодной – анионселективную. Отрицательно заряженные ионы могут мигрировать из катодной камеры в диализную ячейку, а положительно заряженные ионы – из анодной камеры. Из диализной ячейки ионы мигрировать не могут, так как через одноименно заряженные мембраны они проникать не могут. Это приводит к тому, что в электродиализной ячейке происходит обогащение раствора противоположными ионами, а в электродных ячейках – обеднение электролита соответственно положительными или отрицательными ионами.

Третья возможность заключается в использовании только анионселективных мембран. В этом случае в диализной ячейке и в катодной камере имеет место обеднение растворов анионами, а в анодной камере – обогащение. Катионы не имеют возможности в этих условиях проникать через мембраны и выключаются из процесса миграции.

В четвертом варианте используются только катионселективные мембраны в электродиализаторе. При этом в диализной ячейке и анодной камере происходит обеднение жидкости катионами, а в анодной камере, наоборот, обогащение катионами. Анионы не способны покидать ячейки.

Все приведенные рассуждения характерны для электродиализа с монополярными мембранами (отличающимися по знаку заряда, возникающему на ионообменной мембране в результате электролитической диссоциации ионообменных групп: монополярные катионитовые и монополярные анионитовые). Однако в литературе представлено много работ, в которых описаны примеры использования в электродиализном процессе биполярных мембран (биполярные мембраны состоят из двух слоев – катионитового и анионитового, ламинированных вместе) в сочетании с монополярными. В этом случае количество вариантов протекания электродиализа резко расширяется.

Целенаправленное использование природы и характера чередования мембран, расположения электродов позволяет в процессе электродиализной обработки напитков регулировать pH и кислотность сусел и вин, ионный состав напитков, удалять избыток ионов тяжелых металлов, калия и кальция, осуществлять десульфитацию сусел, а также исправлять дефекты, пороки и недостатки вин, улучшать их органолептические характеристики и др.

Мембраны в электродиализном процессе

Следует обратить внимание на тот факт, что целесообразность применения электродиализа в технологии производства различного типа напитков в лабораторных условиях была доказана в 60-х годах прошлого века. Но эти работы не нашли промышленного применения. В конечном итоге задержка развития электродиализа связана с отсутствием высокоэффективных мембран для винодельческой промышленности и сокового производства.

Примером служит ряд требований, предъявляемых к мембранам, используемым для тартратной стабилизации вина [15]:

- снижение pH вина должно быть не более 0,3 единицы pH;

- снижение кислотности должно быть менее 0,12 г/л;

– содержание неионных компонентов вина не должно изменяться (в частности, полифенолов и полисахаридов);

– диффузия малых молекул (таких как этанол) должна быть незначительной и не приводить к со-кращению алкоголя в вине выше 0,1% объемных;

– мембраны должны очищаться с применением веществ, разрешенных для использования в подготовке пищевых продуктов;

– катионообменные мембраны должны быть селективными и направленными на выход преимущественно ионов K^+ и Ca $^{++}$;

- анионообменные мембраны должны быть нацелены преимущественно на выход тартрат-ионов;

– мембраны не должны чрезмерно изменять физико-химический состав и сенсорные свойства ви-

на.

В более общем плане мембраны должны удовлетворять следующим требованиям:

– изготовляться из веществ, допущенных для приготовления полимерных материалов, пригодных для применения в пищевой промышленности;

– при растворении не отдавать в раствор вещества в количествах, опасных для здоровья людей, и которые влияют на вкус и запах продукта;

 при использовании не должны иметь химического взаимодействия с компонентами соков и вин и способствовать образованию новых соединений, которые могут быть токсичными в обработанной продукции;

– должны обладать высокой селективностью и механической прочностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью и химической стойкостью.

Применение электродиализа в соковом производстве и виноделии

Отметим, что электродиализ нашел в настоящее время широкое применение в промышленной обработке воды как сырья для пищевой промышленности, в частности в виноделии и соковом производстве. Однако в сообщении не будем останавливаться на этом вопросе из-за ограниченности объема статьи и сошлемся лишь на ряд монографических работ, дающих достаточно полное представление о состоянии проблемы в этой области [8, 9, 16].

В конце шестидесятых и начале семидесятых годов прошлого века появилась серия работ по электродиализной обработке виноградного сока. Причем описан целый спектр решаемых проблем с помощью электрохимического метода. Так, немецкий исследователь К. Вухерпфенниг с сотрудниками показал возможность применения электродиализа для тартратной стабилизации виноградного сока, повышения и снижения кислотности сока и вин [17–19]. Ими показано, что стабильность виноградного сока достигается либо снижением концентрации в жидкости только ионов калия или анионов винной кислоты, либо ионов калия одновременно с анионами винной кислоты. Для удаления кислот предложено использовать в качестве промывочной жидкости растворы щелочи КОН, а для удаления минеральных веществ – кислотосодержацие промывочные жидкости (лимонная кислота). В этом случае анионы сока замещаются гидроксильными ионами, а катионы – водородными ионами, в результате чего имеют место регулирование общей кислотности напитка и изменение pH. Эти результаты подтверждены в производственных условиях на укрупненной лабораторной установке, содержащей 15 камер с виноградным соком, при различной расстановке мембран Рен Пулерк относительно электродов с применением различных типов промывочных жидкостей. При этом кислотность сока можно снизить с 7,6 до 0,5 г/л, что одновременно приводит к повышению pH с 3,12 до 5,23.

В Молдавии Э.М. Шприцман и др. [20] для стабилизации виноградного сока применили электродиализный аппарат с двумя вариантами сочетания мембран (в первом использовали только катионо- и анионообменные мембраны МК-40 и МА-40, а во втором добавлена и биполярная мембрана). Сок обрабатывали при плотности тока от 6–8 мА/см² и удельной производительности аппарата 12–60 л/м² мембраны в 1 ч. Показано, что стабильность виноградного сока в отношении выпадения винного камня достигается при pH3,2 и содержании калия и винной кислоты соответственно 1100 мг/л и 5,5 г/л. Эти пределы условно названы зоной стабильности виноградного сока. Сок, содержащий винную кислоту и ионы калия вышеуказанных пределов, нестабилен к выпадению кристаллического осадка в виде винного камня. Однако более низкое содержание указанных компонентов приводит к опреснению сока и нарушает гармоничность вкуса.

Полученные результаты по электродиализной обработке сока в лабораторных условиях подтвердили правильность указанных данных максимального содержания калия и винной кислоты, предупреждающих помутнение виноградного сока. Проведенные экспериментальные исследования М.И. Зеленской [21] в производственных условиях на консервном заводе с использованием серийной электродиализной установки с последовательно чередующимися мембранами МК-40 и МА-40 (в каждом из последовательно и параллельно подсоединенных четырех электродиализных блоков находилось по 200 камер) показали, что стабильность к выпадению винно-кислого калия в виноградный сок достигается при температуре от 0 до 2 0 С, pH 3,2-3,5, содержании ионов калия 900–950 мг/л и винной кислоты 5,5 г/л, что согласуется с результатами по электродиализной обработке сока в лабораторных условиях, полученных при оптимальных режимах процесса.

Интересные работы по электродиализной стабилизации виноградного сока проведены во Франции Р. Одино с сотрудниками [22–24], который описал физико-химические процессы, имеющие место при тартратной стабилизации виноградного сока и вина с применением моно- и биполярных мембран. В лабораторных условиях изучен процесс одновременного удаления из сока винной кислоты, спирта и ионов металлов кальция, натрия и железа и отмечено, что количество извлекаемых веществ зависит от электрических параметров и конструкционных особенностей аппарата. Одновременно был изучен процесс загрязнения ионселективных мембран при электродиализной обработке виноградного сока и сусла, что снижает их производительность [25]. Проведенные в лабораторных условиях исследования показали, что основным компонентом, приводящим к засорению мембран, являются полифенольные вещества напитка.

В 1991 г. Р. Одино описал возможность получения концентрированной винной кислоты с применением электродиализной обработки вторичных продуктов виноделия, содержащих винную кислоту, в двух вариантах [26]:

– с применением катионо- и анионообменных мембран, а также с использованием в качестве промывочной жидкости серной кислоты и битартрата калия;

– с применением биполярных мембран в сочетании с монополярными, а также с использованием в качестве промывочной жидкости битартрата калия и КОН.

В первом случае удалось получить продукт с содержанием винной кислоты 125 г/л, а во втором – 180 г/л (исходное содержание битартрата калия составляло в обоих случаях 15 г/л).

Жан-Луи Эскудиер и др. показали целесообразность применения электродиализа для деионизации, кислотопонижения и концентрирования виноградного сусла [27]. Это создает возможность для точной подготовки состава сусла, предназначенного для брожения, без введения каких-либо посторонних химических веществ. Такая электродиализная обработка сусла перед концентрированием для деминерализации снимает опасность выпадения кристаллического осадка.

В России М. Исламов с сотрудниками [28] предложили применять в качестве промывочной жидкости растворы органических комплексообразователей при удалении из пищевых жидкостей (в том числе и виноградного сока) электродиализом ионов тяжелых металлов, отрицательно влияющих на качество и стабильность продукта. В частности, при использовании трилона Б в качестве промывочной жидкости при электродиализной обработке виноградного сока удается избирательно удалять на 75–90% ионы тяжелых металлов. Остальной ионный состав сока остается при этом практически без изменения.

Необходимо отметить, что применение электродиализа с целью регулирования состава виноградного сока и его стабилизации в промышленном масштабе не реализовано, что связано, по нашему мнению, с отсутствием в то время высококачественных ионселективных мембран, а также с небольшим количеством работ в этом направлении.

Однако наибольшая часть исследований посвящена применению этого метода для обработки виноградного вина. На первом плане стоит вопрос стабилизации вина от винного камня. Первые работы в этом направлении были начаты в Италии в1970 году В. Бодди [29]. В 1972 году Э.М. Шприцман с сотрудниками опубликовал результаты исследований по снижению концентрации ионов калия в вине и модельных растворах с использованием анион- и катионселективных мембран в меняющейся расстановке [30]. В качестве промывной жидкости они использовали разбавленную соляную кислоту, раствор хлорида натрия. Сначала авторы изучили снижение содержания калия при электродиализе раствора с различной силой тока и одина-ковой продолжительностью воздействия. Они показали, что содержание ионов калия в процессе электродиализной обработки вина падает в соответствии с количеством проходящего электрического тока. При этом обращает на себя внимание тот факт, что замена ионов калия на ионы водорода приводит к снижению pH раствора на 0,5 единицы. Если же вместо соляной кислоты в качестве промывочной жидкости использовать раствор хлорида натрия, то эффекта снижения pH удается избежать, так как в этом случае идет замена ионов калия на ионы натрия. Поэтому с помощью электродиализа можно производить точное количественное регулирование содержания калия, а также замену ионов калия на ионы натрия.

В последующем Вухерпфенниг с сотрудниками в Германии [17–19, 31, 32], Р.А. Акопов в России [33] экспериментально подтвердили возможность электродиализной стабилизации вина против выпадения винного камня. Используя эти работы, можно сделать вывод, что с помощью электродиализа удается снизить содержание ионов калия и винной кислоты до желаемых значений. Кроме того, из вина можно удалять ионы тяжелых металлов и сернистую кислоту.

Авторы [34] опубликовали серию работ о применении электродиализа для регулирования кислотности (как понижения, так и повышения) в вине и других напитках. Исследованы также основные факторы, влияющие на электродиализный процесс, такие как напряжение, порядок циркуляции рабочей и вспомогательных жидкостей и др. Они также обрабатывали различные вина и соки в полупромышленном масштабе и показали возможность непрерывного обмена катионов на водородные ионы и анионов на гидроксильные ионы для подкисления и раскисления напитков. Подобного рода работы успешно продолжаются в Германии и ныне. К примеру, в 1999 году опубликована работа М.-Р. Бах и др. по электродиализной очистке вин [35]. Было обработано электродиализом 19 сортов вин различного происхождения и качества с целью тартратной стабилизации и показано, что кроме калия эффективно удаляются из вин электродиализом кальций, натрий, магний. При этом сенсорных изменений в винах не наблюдается.

Во Франции опубликованы работы Жан-Луи Эскудиера, М. Мутуне, Б. Сэнт-Пьера и др. [36–40] об использовании электродиализа для обработки виноградного сусла и вина. Представлены результаты по тартратной стабилизации вин электродиализной обработкой, описаны основные принципы метода, его экономические аспекты и перспективы применения, которые показали, что в первую очередь экстрагируются из жидкости ионы калия. Ионы органических кислот экстрагируются быстрее из сусла, обработанного адсорбентами. Интенсивность потока экстрагируемых ионов значительно ослабляется, если степень деминерализации, определяемая по снижению электропроводности, превышает 70–75%.

Серия работ по электродиализной стабилизации вина проведена в Португалии [41–43], в которых, в частности, сравнивалась эффективность стабилизации вина двумя технологиями: обработкой холодом и электродиализом. Показано, что с точки зрения только химических и органолептических показателей обе технологии дают примерно одинаковые показатели.

Процесс электродиализа был слишком дорогим для применения в промышленных условиях. Но в 90-е годы французам в сотрудничестве с японскими производителями мембран все-таки удалось создать электродиализный процесс, использовать его для винной стабилизации и сделать эффективным и экономичным. С 1992 по 1998 год во Франции Национальным Институтом агрономических исследований (ИНРА) и компанией Eurodia Industrie на основе новейших достижений в области ионного обмена и мембранной технологии разработана технология электродиализной тартратной стабилизации вина STARS (Selective TArtrate Removal System) [44].

В 1997 году во Франции были проведены промышленные испытания электродиализной технологии вин для тартратной стабилизации (Г. Био, А. Сиодлак [10]). Установка производительностью 450 дал в час с ионообменными мембранами фирмы EURODIA и BOCCARD работала на винзаводе с марта по ноябрь 1996 года (при работе электродиализатора использовался инертный газ). Всего за этот период удалось обработать 75 типов вин общим объемом 120 000 дал (20% белых вин, 22% розовых вин, 58% красных вин). При этом использовалось три режима электрической обработки вин электродиализом, где сила тока в системе менялась от 10 до 17 ампер, а напряжение – от 20 до 45 вольт.

При проведении испытаний было показано, что применение электродиализа приводит к изменению pH, концентрации винной кислоты, свободного SO₂, oбщего SO₂, CO₂, Fe³⁺ и других параметров, что обеспечивает тартратную стабилизацию вин. Органолептическая оценка вин после электродиализной обработки не показала сколь-нибудь принципиального отличия по сравнению с необработанными винами. Более того, в большинстве случаев вина после электродиализной обработки имели улучшенные органолептические показатели. По их расчетам стоимость электродиализной обработки вина по сравнению с контактными процессами в 1, 2 - 1, 6 раза ниже (в зависимости от объема переработанного материала). В конце 2003 года Eurodia поставляет специальное электродиализное оборудование, которое успешно работает на винодельческих заводах во Франции, Италии, Испании, Австралии, США. Показано, что система STARS имеет по сравнению с процессом охлаждения ряд преимуществ:

– не удаляет другие компоненты вина, кроме тартрат-ионов;

– меньшее воздействие на сенсорные качества вина (не имеет негативного воздействия на вкус и букет вина);

- существенное сокращение времени обработки вина;

– резкое сокращение энергетических затрат (стоимость энергоресурсов составляет от одной пятой до одной шестой части тех, которые нужны для охлаждения).

Однако в области крепких алкогольных напитков, полученных из винограда, в коньячном производстве имеются лишь единичные работы по электродиализной обработке коньяка (в области производства крепких алкогольных напитков электродиализ в настоящее время используется в основном для деминерализации вод [8,12]). В Молдавии А.М. Романов с сотрудниками [45, 46] исследовал некоторые физикохимические закономерности процесса электродиализной деметаллизации коньяка, оптимизировал основные электрические, электрохимические и гидродинамические параметры снижения концентрации ионов тяжелых металлов и кальция в коньяках. Разработаны рекомендации по использованию в производственных условиях электродиализных аппаратов для деметаллизации коньяка с получением устойчивых положительных результатов. Здесь необходимо учитывать тот факт, что крепкие алкогольные напитки с содержанием спирта 15–50 об.% обладают низкой электропроводностью. Это приводит к необходимости, в случае использования электродиализа для обработки таких систем, применения специальных приемов (установление дополнительных пар электродов в наборе мембран, использование гранулированных ионообменных смол в качестве засыпки между мембранами, применение в межмембранном пространстве ионопроводящего спейсера и др.).

Влияние электродиализной обработки на качество виноградного сока и вин

Всякая обработка напитков предусматривает удаление нестойких или находящихся в избытке компонентов в количестве, обеспечивающем стабилизацию и создание вкусовой гармонии. В любом случае воздействие на напитки связано с изменением его состава. Это относится как к традиционным приемам (обработка холодом, осветляющими и оклеивающими средствами, мелом, сульфитация и др.), так и к электродиализу. Сущность же вопроса состоит в том, насколько глубоко затрагивается при этом комплекс веществ, характеризующих качество и биологическую ценность напитка. Техническая конструкция электродиализных установок обусловлена применением различных материалов: мембран, сепараторов, рам, электродов и др. Вещества из аппаратуры, используемые в производстве напитков, могут переходить в конечный продукт. Однако при электродиализе в реальных условиях происходит лишь поверхностное соприкосновение большой массы продукта с малой и поверхностью вышеперечисленных материалов, что не дает возможности растворения их в количествах, превышающих безопасный для здоровья людей барьер. Были проанализированы [47–55] изменения в винах и соках после электродиализной обработки концентрации первичных, вторичных и третичных аминов, суммы мигрирующих органических веществ с двойными и сопряженными связями, общее содержание сахаров, нелетучих органических кислот, дубильных, красящих и ароматических веществ и этанола, коллоидов, аминокислот, минеральных веществ, в частности кальция, магния, меди. Помимо интегральных показателей в вытяжках определяли содержание мономеров, используемых при синтезе ионообменных смол (этилхлоргидрина, полиэтиленполиамина, дивинилбензола, стирола), а также формальдегида – продукта деструкции полиэтилена.

Химические, санитарно-гигиенические и физиологические исследования соков и вин в лабораторных и производственных условиях после электродиализной обработки, проведенные в целом ряде европейских стран, показали, что вкусовых и обонятельных изменений в продукте не происходит и нет никаких оснований для беспокойства [55].

В 2000 году на 40-й сессии Международного бюро по виноделию, прошедшей в Париже с участием 25 стран, было принято решение о целесообразности применения электродиализных мембран для исправления и стабилизации вин и рекомендовано применение этого метода на практике (за это решение проголосовали Алжир, Австрия, Австралия, Бельгия, Кипр, США, Финляндия, Франция, Испания, Марокко, Молдавия, Нидерланды, Португалия, Россия, Швеция, Тунис, Уругвай, Югославия) [56].

Электродиализный процесс был признан Международной организацией виноделия и вин «передовым опытом» и утвержден для коммерческого использования в рамках Европейского союза для обработки всех типов вин [44].

Заключение

Анализируя опубликованную на сегодняшний день литературу по применению электродиализа в виноделии и соковом производстве на базе винограда, можно констатировать, что электродиализные технологии и установки для их реализации приобретают все более возрастающее значение. Внедрение этой

электромембранной технологии в практику стало возможно благодаря развитию науки о полимерах, использованию синтетических полимерных мембран, совершенствованию технологии и способов их модификации, выяснению основных закономерностей взаимосвязи их структурных характеристик и условий эксплуатации со свойствами, определяющими трансмембранный перенос.

В заключение отметим некоторые направления развития работ по электродиализной обработке напитков, при успешном решении которых, на наш взгляд, могли бы расшириться возможности и области применения этого интересного и полезного электрохимического процесса.

1. Использование электролиза без образования газов с применением биполярных мембран [57].

При обычном электролизе воды с выделением водорода и кислорода на газообразование теряется примерно половина электрической энергии.

2. Применение импульсного тока в электродиализаторах. Проведение электродиализа в импульсном режиме позволит получить значительно большую рабочую плотность тока по сравнению со стационарным режимом и, следовательно, увеличить производительность установок. Необходимо отметить, что при нестационарном режиме электродиализа значительно снижаются затраты электроэнергии на процесс.

3. Широкое использование обратимого электродиализа. Последний будет способствовать осуществлению обращения движения очищаемой жидкости за счет изменения полярности приложенного электрического поля, что препятствует осадкообразованию на поверхности мембраны.

4. Создание электродиализных установок нового поколения, в частности с использованием электродных материалов повышенного качества и реверсивных источников тока, позволит снизить риск отложения на мембране нерастворимых солей и тем самым увеличить срок службы мембран в аппаратах.

5. Проводить обоснованное сочетание электродиализа с другими эффективными процессами, в частности с нанофильтрацией, ионным обменом и др.

6. Разработка серии мембран новых поколений со строго заданной структурой, что позволит при выборе определенных режимов разделения повысить их проницаемость и избирательность по целевым компонентам с достижением стабильности функциональных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эфендиев О.Ф., Чижиков В.И. Электрообработка жидкостей в пищевой промышленности. М.: Пищевая промышленность. 1977. 150 с.

2. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Сырбу В.К., Хмельницкая Т.М. Очистка подземных вод от токсичных компонентов электрохимическими методами. Кишинев: Штиинца, 1988. С. 180.

3. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976. 216 с.

4. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев: Техника, 1976. 160 с.

5. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. Киев: Наукова думка, 1992. 183 с.

6. *Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С.* Электрохимические процессы в водоподготовке. Киев: Техніка, 1987. 222 с.

7. Технологические процессы с применением мембран (под редакцией Р. Лейси и С. Леба). М.: Мир, 1976. 370 с.

8. Брык М.Т., Цапюк У.А., Тверда А.А.Мембранная технология в пищевой промышленности. Киев: Техника.1990. 246 с.

9. Вурдова Н.Г., Фомичев В.Е. Электродиализ природных и сточных вод. М.: АСВ, 2001. 144 с.

10. *Biau G., Siodlak A.* Conception, realization et utilization d'une unite industrielle de stabilization tartrique. Revue Francaise d'Oenologie. 1997. № 162. P. 18–20.

11. Панашеску И.С., Ботошанский М.М., Негру А.И., Романов А.М. Современное состояние и перспективы развития методов электрообработки пищевых продуктов // Электронная обработка материалов. 1984. № 2. С. 80–84.

12. Скурихин И.М. Химия коньячного производства. М.: Пищевая промышленность. 1968. 241 с.

13. *Tanaka Hiroshi*. Method fogenier modifying health beverage and liquors using electrolysis and electrodialysis. Patent abstracts of Japan 2004-073056. Publ. 11.03.2004.

14. *Агеева Н.М., Дрибинский А.В., Лошкарев Г.Л., Луковцев В.П.* Способ обработки вина. Пат. 2064015 Россия. МКИ С12 Н 1/02. Опубл. 20.7.96. Бюл. № 20.

15. *Escudier J.-L.* New physical techniques for the treatment of wine: electrodialysis. Vinidea.net-Wine internet technical journal, 2002, N_{2} 4, article 4 of 5.

16. *Рябчиков Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 301 с.

17. Wucherpfennig K. Allg. Deutsche Weinfachz. 26, 681. 1974.

18. *Wucherpfennig K*. Die Verhinderung der Weinsteinnausscheidung beim Konzentrieren von Traubensaft mit Hilfe der Elektrodialyse. Flussiges Obst., 1974. **41**, № 6, p. 226–235.

19. Wucherpfennig K., Bretthauer G. Uber den Einfluss einer Elektrodialysebenhandlung auf die Aromastoffe vom Wein. Wein-Wissenshaft. 1975. **30**, \mathbb{N} 2, p. 61–81.

20. Шприцман Э.М., Гаврилюк В.С., Поповский В.Г., Зеленская М.И. Применение электродиализа для тартратной стабилизации виноградного сока // Консервная и овощесушильная промышленность. 1976. № 4. С. 15–17.

21. Зеленская М.И. Электродиализный метод тартратной стабилизации виноградного сока // Консервная и овощесушильная промышленность. 1982. № 10. С.34–36.

22. *Audinos R., Roson J.P.* Etude de quelques parametres de l'electrodialyse utilize pour eliminer certains composant du vin et de jus de raisin. Congres Mediteraneau de chimique.Manifestasion 204 de la Federation Europienne de Genie Chimique. Sociedat Espanola de Quimica Industrial, Barselona, 1978.

23. Audinos R., Roson J.P., Jouret C. Application de l'electrodialyse a l'eliminati on de certains composants du jus de raisin et du vin. Essas de laboratoire. Connais. vigne et vin. **13**, 1979. \mathbb{N} 3, p. 229–239.

24. *Audinos R., Lurton L., Moutounet M.* Advantage of electrodialysis to produse sweetening products from grape. Sci. Alim. 5, p. 619–637. 1985.

25. *Audinos R*. Fouling of ion-selective membranes during electrodialysis of grape must. J. Membr. Sci. 1989. **41**, p. 115–126.

26. *Audinos R., Paci S.* Deux procedes Electromembranaires pour obtenir des solutions d'acide tartrique pur concentre.Electrochimie et Environnement. Journees d'etudes 17-18 avril 1991. Ecole Superieure d'Electricite a Gifsur-Yvette. p.61–63.

27. Escudier J.-L., Moutounnet M., Bariller J.-M., Benard P., Couttereau Ph., Audinos R., Daumas C. Reu. fr. Üenol. 1985. 25, № 99, p. 39–44.

28. Исламов М.Н. Новый способ удаления тяжелых металлов из пищевых жидкостей // Химические проблемы пищевой технологии: Сб. тезисов докладов регионального научно-технического совещания. Краснодар,1990. С.118.

29. *Boddi V*. Brevet italien № 9760 A/70 du 25 nov. 1970.

30. Шприцман Э.М., Шапиро Б.С., Андреев В.В. Регулирование ионного состава вин методом электродиализа // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1972. № 3. С. 26–30.

31. *Wucherpfennig K*. Possibilitès d'application de procédés utilisant des membranes pour la stabilization des vines. (Ultrafiltration, osmose inverse, electrodialyse). Ann. technol. agr.1978, **27**, \mathbb{N} 1, p. 319–331.

32. *Wucherpfennig K., Millies K.D.* Uber den Einfluss der Elektrodialysebehaudlung auf den Schwermetallgehalt von Weinen. Weinberg und Keller. 1976, **23**, № 6, p. 241–256.

33. Акопов Р.А., Тохманчи Н.С., Лозовик Г.Я., Салдадзе К.М. Виноделие и виноградарство СССР. 1975. № 7. С. 16–20.

34. *Wucherpfennig K.* Bull. OIV. **53**, № 589, p. 187–208.

35. Bach M.-P., Scholten G., Friedrich G. Tartrat stabilization with electrodialysis in comparison to the contact process. Wein-Wiss. 54(4).1999, p. 143–156.

36. *Escudier J.-L., Saint-Pierre B., Batlle J.-L.,Moutounet M.* Procede et dispositif automatique de stabilization tartrique de vins. French Patent FR 2709308-A1. 1993.

37. *Moutounet M., Escudier J.-L., Saint-Pierre B.* L'electrodialyse, adaptation a la stabilization tartrique des vins. In Les acquisitions recents dans les traitments physiques du vin (pp. 103–115). Lavoisier Tec.and Doc., Paris, 1994.

38. *Saint-Pierre B., Batlle J.-L., Escudier J.-L., Moutounet M.* Obtention de la stabilite tartrique des vins au moyen d'un procede d'electrodialyse controle, In Proceedings of 5 eme Symposium International d'Oenologie, Bordeaux, France, 1995.

39. Saint-Pierre B., Battle J., Escudiere J., Moutounet M. Electrodialysis principle, tech. aspects are discussed. Oenol. 95 Symp. Int. Oenol. 5 th 1995 (publ. 1996).

40. *Escudier J.-L., Moutounet M., Saint-Pierre B., Batlle J.-L.* Stabilisation tartrique des vins par membranes: resultats et developments technologiques. In Proceedings of 11eme Coloque Viticole et Oenologique, Montpellier, France, 1997.

41. *Strathman H.* Electrodialysis. In Bungay, P.M., Lonsdale, H.K., Pinho, M.N. (Eds), Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications. NATO Asi Series C Mathematics and Chemical Science. Reidel Publishing Company.1986.

42. *Cameira dos Santos P.J., Pereira O.M., Gonçalves F., Tomas Simões J., de Pinho M.N.* Ensaios de estabilização tartárica em vinhos portugueses: Estudo comparative da electrodiálise e de um método traditional. Ciência Téc. Vitiv. 2000. 15(2), p. 95–108. 43. *Gonçalves F., Cameira dos Santos P.J., Barros P., Pinheiro J.A., Pinho M.N.* Application de l'électrodialyse à la stabilization tartrique de vin de Porto. Comparaison avec le procedé de froid par stabilization longue, In Proceedings of 6e Symposium International d'Oenologie, Bordeaux, France, Oenologie 99 (Coord Aline Lonvaud-Funel: 535-539, Ed Tec and Doc.Paris, 1999.

44. *Blackburn D., C.DiManno*. New choice for tartaric stability. Practical Winemaking Januare/Februare. 2004: p. 70–74.

45. *Leva S., Baraboi B., Romaneov A., Romanov V.* Procedeu de tratare a băuturilor alcoolice tari. Brevet de invenție. MD 2310 G2 . 2003.11.30.

46. Романов А.М., Лева С.Г., Зеленцов В.И., Романов В.М., Барабой Б.М. Деметаллизация коньяков методом электродиализа с целью стабилизации // IV Международная выставка- конференция «Виноградарство и экология». 3–5 февраля 2005 г. г. Одесса, с. 113.

47. *Postel W;Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. I. Mitteilung: Absenkung der Kalium- und Weinsaeurekonzentration zur Erzielungder Weinsteinstabilitaet Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.) 1977. **113**, p. 1277–1283.

48. *Postel W;Prasch E*. Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. II. Mitt. Einfluss verschiedener Verfahrensparameter, insbesondere der elektrischen Stromstaerke und der Behandlungsdauer Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.). 1977. **113**, p. 1410–1415.

49. Postel W;Prasch E. Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. III. Mitteilung. Veraenderungen der Weininhaltsstoffe Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.) **114**, 28-32, 1978.

50. *Postel W; Prasch E*.Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. IV. Mitt.: Einfluss auf die kationischen Mineralstoffe des Weines Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.). 1978. **114**, p. 122–126.

51. *Postel W;Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. V. Mitteilung: Einfluss auf die organischen und anorganischen Saeuren des Weines. Weinwirtsch. (Nuestadt/Wstr.). 1978. **114**, p. 229–235.

52. *Postel W;Prasch E;Ziegler L*. Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. VI. Mitteilung: Einfluss auf die Stickstoffsubstanzen des Weines Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.).1978.**114**, p. 508–513. 53. *Postel W;Prasch E;Ziegler L*. Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse.VII. Mitteilung: Einfluss auf die fluechtigen Substanzen und phenolischen Verbindungen. Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.) 1978. **114**, p. 636–641.

54. *Wucherpfennig K., Badior S.* Vergleichende sensorishe Beuzteilung von Weinen die mit Hilfe verschiedener verfahren gegen Weinsteiausfall stabilisiert wurden. Weinberg und Keller. 1976.**23**, № 10, p. 407–418.

55. Зеленская М.И., Соболева И.М., Коднер М.С. Влияние электродиализной обработки на качество виноградного сока // Виноделие и виноградарство СССР. 1983. № 4. С. 20–22.

56. Sous-Comission Conventionnelle d'Unification des Methodes d'Analyse et d'Appreciation des Vins. 40e Session. Bulletin de l'O.I.V. 2000. **3**, p. 611–658.

57. Strathman H., Kroll J.J., Rapp H.-J., Eigenberger G. J.Membr. Sci. 1997. 125, p. 123.

Поступила 24.04.07

Summary

The review of works devoted to application of electrodialysis in production of soft drinks and alcoholic worts from grapes is given.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

О.Ю. Шитик, В.И. Осипенко, Д.О. Ступак

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ СМЕЩЕНИЯ ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА-ИНСТРУМЕНТА В ПРОЦЕССЕ КОНУСНОЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАТНОЙ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ

Черкасский государственний технологический университет, бул. Шевченка, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

Вступление

На современном этапе развития технологий отрасль электроэрозионного проволочного вырезания занимает все новые и новые лидирующие позиции в области прецизионной обработки твердых токопроводящих материалов.

Диапазон требований к точности изготовления деталей находится в жестких границах, от 10 до 2 мкм. При таких условиях существенное влияние на конечную точность процесса вырезания имеет такой специфический инструмент, как проволочный электрод, особенно при изготовлении сложных конических поверхностей.

Проблема заключается в сложности точного формообразования конической поверхности детали при движении приводов подач по спроектированной траектории в результате смещений проволочного электрода-инструмента (ПЭИ) и от рассчитанного положения в процессе формирования заданного угла наклона [1,2].

Как правило, для решения данной проблемы мировые лидеры (AGIE, Sodick, Mitsubishi и другие) используют сложные многоосевые системы датчиков, которые в режиме реального времени регистрируют любые отклонения проволоки и передают полученные данные к базе системы числового программного управления станка (ЧПУ), что дает возможность определять как угол наклона проволоки, так и смещение режущего участка проволоки относительно своего заданного положения [3, 4]. Таким способом удается корректировать траекторию движения приводов подач станка и соответственно обеспечить точность геометрии конечного изделия.

Однако с учетом высокой стоимости данных систем контроля как модернизация и улучшение технических характеристик электроэрозионных вырезных станков (ЭЭВС) бывших стран СНГ, так и разработка отечественных ЭЭВС возможны лишь при условии разработки и создания недорогих, но вместе с тем максимально простых и эффективных методик определения реального положения ПЭИ.

Теоретический анализ

На рис.1 показана схема обработки детали с целью получения фигуры конической формы.

При формировании заданного угла наклона проволоки в результате наличия собственной жесткости электрода-инструмента возникает искривление оси проволоки, которая в общем случае принимает волнообразную форму. Данное искривление провоцирует возникновение величины смещения $\Delta \gamma$ в каждой точке касания проволочного электрода-инструмента и обрабатываемой заготовки.

Суть поставленной задачи заключается в определении величины смещения точек рабочей части ПЭИ от рассчитанного положения. При этом для решения задачи необходимо и достаточно найти лишь две величины $\Delta\gamma$: $\Delta\gamma_{\rm B}$ – отклонение в верхней плоскости детали и отклонение $\Delta\gamma_{\rm H}$ в нижней плоскости детали, а также соответствующую им погрешность $\Delta\alpha$ (рис. 2).

Определив величины Δ_{γ_в} и Δ_{γ_н}, несложно найти погрешность заданного угла наклона ПЭИ: в результате изменения угла наклона и смещения режущего участка проволоки возникают существенные погрешности геометрии полученной детали.

[©] Шитик О.Ю., Осипенко В.И., Ступак Д.О., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 66–70.

При таких условиях для улучшения технико-экономических показателей электроэрозионного станка и решения поставленных промышленностью задач необходимы разработка и внедрение специальных методик, которые бы позволили, с одной стороны, обеспечить точность обработки с учетом отклонений ПЭИ от номинального положения, а с другой - удешевить общий производственный процесс.





Рис. 1. Схема обработки конических поверхностей на четырехкоординатном электроэрозионном станке: 1 – обрабатываемая заготовка; 2 – проволочный электрод-инструмент; 3 – теоретическое положение оси ПЭИ; 4 – система направления ПЭИ; α – заданный угол наклона оси ПЭИ относительно поверхности детали; Δγ – величина смещения ПЭИ от начального положения в точке касания с деталью; с – направление движения электрода-проволоки вокруг оси z

Рис. 2. Схема смещения начального положения ПЭИ в крайних точках касания электрода и детали: Δγ_в – величина отклонения в крайней верхней точке касания; Δγ_н – величина отклонения в крайней нижней точке касания

Методика измерений

На фирме "Арамис" (г. Черкассы) на базе принципиально нового четырехкоординатного электроэрозионного вырезного станка СЭЛД-04 на линейных приводах была впервые проведена серия экспериментальных измерений с целью определения точного положения проволочного электродаинструмента относительно детали при конусном резе заготовки.

Универсальность данного метода заключается в использовании специально разработанного приспособления, которое имитирует обрабатываемую заготовку. Характерная особенность приспособления заключается в возможности задавать произвольное положение как базовых плоскостей обработки, так и углов наклона проволоки.

Непосредственно перед проведением каждого эксперимента выполнялись все необходимые замеры по базированию приспособления относительно приводов подач станка (рис. 3).

На первом этапе определялись величины l_1 , l_2 , и L (рис. 4).

Привода подач станка посредством ЧПУ позиционировались таким образом, чтобы передняя (режущая) кромка ПЭИ в точке нижней фиксации провода в направляющей x_0 четко совпадала с осью аb жестко закрепленного приспособления. Точка фиксации ПЭИ в верхней направляющей позиционировалась от оси ab на определенное системой ЧПУ расстояние *H* к образованию величины заданного угла α . Таким образом, зная все необходимые расстояния и размеры, можно устанавливать следующие равенства:

$$H = L \times tg\alpha \,, \tag{1}$$

$$tg\alpha = \frac{H}{L} = \frac{H_1 - h_1}{l},\tag{2}$$

$$H_1 = (l_1 + l) \times tg\alpha, \qquad (3)$$

$$h_1 = l_1 \times tg\alpha \,. \tag{4}$$



Рис. 3. Пример схемы базирования универсального приспособления на четырехкоординатном электроэрозионном вырезном станке СЭЛД-04: Р_{пв} – верхняя плоскость движения привода; Р_{дв} – верхняя плоскость приспособления; Р_{дн} – нижняя плоскость приспособления; Р_{пн} – нижняя плоскость движения привода; l₁ – расстояние между нижней плоскостью приспособления и нижней плоскостью движения привода; l₂ – расстояние между верхней плоскостью движения привода и верхней плоскостью приспособления; l – высота приспособления; L – расстояние между верхней и нижней плоскостями движения приводов



Рис. 4. Схема для расчетного определения положения ПЭИ при формировании угла наклона

На следующем этапе привод подач станка перемещал нижние направляющие в точку касания ПЭИ с нижним торцом приспособления (рис. 5). Все координаты перемещения приводов подач фиксировались системой ЧПУ станка.

В этом случае

$$h_{1,I} = x_1 - x_0. (5)$$

Симметрично переместив верхние направляющие на величину -Н и нижние направляющие в точку касания привода с верхней плоскостью приспособления, определили величину H_{1Д} (рис.6):

$$H_{1,I} = x_0 - x_2, (6)$$

отсюда

$$tg\alpha_{\mathcal{A}} = \frac{H_{1\mathcal{A}} - h_{\mathcal{A}}}{l}.$$
(7)



*Рис. 5. Схема определения действительной величины смещения ПЭИ h_д: x*₁ – полученное фиксированное положение режущей кромки ПЭИ в нижней направляющей



Рис. 6. Схема определения действительной величины смещения ПЭИ Н_{1Д}

Получив величины $h_{1,I}$, $H_{1,I}$, α , оцениваем отклонение реального положения ПЭИ от расчетного (рис. 7):

$$\Delta \gamma_{\rm H} = h_{\rm l} - h_{\rm J} \quad , \tag{8}$$

$$\Delta \gamma_{\rm B} = H_1 - H_{1/7} \,, \tag{9}$$

$$\Delta \alpha = \alpha - \alpha_{\pi} \,. \tag{10}$$



Рис. 7. Расчетное и реальное положения ПЭИ при формировании заданного угла наклона обработки

Получив реальные значения $\Delta \gamma_{\rm B}$, $\Delta \gamma_{\rm H}$ и $\Delta \alpha$ путем 2–4 целенаправленных итераций, подбираем новую величину *H*, при которой $\alpha = \alpha_{\rm A}$ а $\Delta \gamma_{\rm B} = \Delta \gamma_{\rm H}$ с погрешностью точности позиционирования приводов станка. При таком условии на этапе проектирования технологического процесса несложно сформировать траекторию движения приводов подач, которая компенсирует влияние смещения привода и точность формирования конических поверхностей.

Выводы

1. Разработанная экспериментальная методика позволяет с точностью позиционирования приводов подач конкретного типа четырехкоординатного ЭЭВС определять и корректировать положение ПЭИ относительно заготовок при формообразовании конических поверхностей, а также получать точность четырехкоординатной обработки на уровне двухкоординатной для избранного типа станка, без применения системы контроля положения ПЭИ.

2. Благодаря своей простоте и универсальности определение положения ПЭИ при разработке и установке соответствующего программного обеспечения может выполняться в автоматическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patent № CH 681702 A5, B23H, Schneiddrahtfunkenerosionsmaschine. Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, Chiyoda-ku/ Tokyo (JP), 1993.

2. Patent № CH 655884 A5, B23H, Machine a teles orientables pour decoupage par electroerosion. Charmilles Technologies S.A. Geneve, 1986.

3. *De Bruyr H.E., Pekelharing A.J.* Comparison of Various erosion systems with rectangular and trapezoidal Pulse forms // Annals of the CTRP. 1994. Vol. 29. № 1. P. 103–106.

4. Jeswani M.L. Dimenisional analysis of tool wear on electrical discharge machining // Wear. 1979. 55. № 1. P. 153–161.

Поступила 20.12.06

Summary

The problems of receiving the exact conical surface of detail as a result of displacements the wire electrode-instrument (WIRE) in the process of treatment from the set position are explore in the given article. The method of determination and correlation the real position of cutting wire area electrode is developed for forming of necessary slope angle and receipt of exact conical surfaces.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

Е.А. Ивлиев

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ ОСУШЕНИЕ СТЕН И ФУНДАМЕНТОВ ЗДАНИЙ

Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, ул. Лоцманская, 3, г. Санкт-Петербург, 190008, Россия

Введение. При длительной эксплуатации зданий и сооружений средства гидроизоляции частично или полностью теряют свои защитные свойства. При этом грунтовая влага свободно проникает в бетонные и кирпичные конструкции зданий. Высота капиллярного поднятия влаги, особенно когда фундаменты находятся в глинистых грунтах, может достигать пяти и более метров. Кроме этого, в таких зданиях нарушается температурно-влажностный режим, что является недопустимым не только для жилых, но и для большинства технических помещений.

Устранение переувлажнения стен зданий состоит из двух этапов: осушения стен и фундаментов; восстановления гидроизоляции.

Существует много способов восстановления горизонтальной гидроизоляции, основными из которых являются: методы, требующие последовательного пропиливания стен и введения в образовавшуюся щель гидроизоляционных растворов или материалов; механическая забивка в швы кирпичной кладки гофрированных листов из нержавеющей стали посредством виброударной установки (технология немецкой фирмы BOUMAN); методы, основанные на пропитке различными гидрофобными или полимерными составами, подаваемыми под давлением или посредством естественной инъекции через отверстия, просверленные в нижнем основании стены (технология немецкой фирмы SCHOMBURG).

После восстановления гидроизоляции осушение стен здания происходит за счет естественной конвекции в течение двух-трех лет.

Особое место среди способов осушения стен зданий и восстановления гидроизоляции занимают методы, основанные на создании электроосмотического переноса влаги в порах кирпича или бетона в направлении, противоположном силам капиллярного поднятия или всасывания. Эти методы можно разделить на две основные группы – активные и пассивные. В обоих случаях устройство, реализующее электроосмотический метод осушения, содержит ряд электродов–анодов, располагающихся в осушаемой стене или на ее поверхности, и ряд электродов – катодов, размещаемых, как правило, в грунте.

Пассивные методы не требуют каких-либо источников питания, а электроосмотические силы возникают за счет электрохимической разности потенциалов металлов, из которых выполняются анодные и катодные электроды. Существенным недостатком пассивного метода является длительный срок осушения - до 3 лет, что соизмеримо с естественным высыханием стены после восстановления гидроизоляции. Это связано с тем, что в пассивных методах между стеной и грунтом создается разность потенциалов не более 1 В. При этом в стене создаются электроосмотические силы, препятствующие капиллярному поднятию грунтовой влаги, однако энергии для перемещения избыточной влаги из стены в грунт оказывается недостаточно.

Активные методы основаны на подключении между анодными и катодными электродами внешнего источника питания, что позволяет создать силы, достаточные для перемещения влаги против сил капиллярного поднятия по всей толщине и высоте стены. Однако методы активного электроосмотического осушения используют низковольтные источники питания с напряжением не более 12–24 В (например, технология австрийской фирмы ELKINET или немецких фирм HYDROPOL и

[©] Ивлиев Е.А., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 71–78.

DRYMaTec). При этом гарантированное время осушения составляет 3 года, что не отличает их от пассивных методов.

Электроосмос применяется в строительстве достаточно давно. Практические примеры пассивного и низковольтного активного методов электроосмотического осушения приведены, например, в [1].

Наиболее значительный вклад в теоретическое обоснование электроосмотического метода осушения капиллярно-пористых материалов внес румынский ученый Stefan Morarau [2]. Он первым исследовал практические вопросы рационального размещения анодов и дал простые, приближенные соотношения, позволяющие оценить скорость осушения для активного и пассивного методов. Следует отметить также работу [3], где предлагается в процессе электроосмотического осушения подавать в трубчатые аноды гидрофобный раствор. В работах австрийского инженера Hans Oppitz [4–7] предлагаются различные конструкции слаборастворимых анодов. Работы норвежского инженера Utklev Kjell [8, 9] посвящены обоснованию импульсных режимов питания для обеспечения коррозионной стойкости анодных электродов. Аналогичные вопросы рассматриваются в [10].

Техническая реализация активного метода осушения при более высоких напряжениях (150-200 В), помимо дополнительных мероприятий по электробезопасности, требует учета следующих специфических факторов: схема размещения анодов в осушаемой стене и режимы питания должны обеспечивать равномерное осушение по ее толщине и длине; размещение катодных электродов должно выполняться с учетом уровня поверхности земли относительно требуемой границы осушения; необходимы специальные мероприятия по предотвращению растворения анодных электродов и выделения газа на их поверхности; размещение анодных и катодных электродов должно выполняться с учетом наличия в стенах и грунте различных металлических конструкций.

Цель работы – обоснование схем и режимов применения активного электроосмотического метода осушения с использованием напряжений до 200 вольт, что позволяет сократить время осушения до трех-четырех месяцев [11]. Результаты, изложенные в статье, являются как обобщением теоретических, лабораторных и натурных исследований, так и масштабных практических работ.

Лабораторный эксперимент и его анализ. Лабораторные исследования активного электроосмоса выполнялись на красном кирпиче с габаритными размерами 260×130×70 мм, который предварительно высушивался в термической печи и взвешивался. После двух недель замачивания кирпича определялась максимальная абсолютная влажность по формуле

$$W_A = \frac{G_0 - G}{G} 100\% = 22,4\%$$
,

где G – вес сухого кирпича, G_0 – вес влажного кирпича.

Для электроосмотического осушения кирпича была смонтирована лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 1, где 1 – кирпич, 2 – электроды (аноды), 3 – электрод (катод) (стальная сетка), 4 – цементный раствор, 5 – амперметр, 6 – вольтметр, 7 – источник постоянного тока, 8 – регулировочное сопротивление. Расстояние между анодом и катодом составляло 0,13 м (аноды из стальной проволоки диаметром 1 мм устанавливались в отверстия, просверленные в центральной части кирпича).

После завершения монтажа электродов исходная абсолютная влажность составляла 20%. После подключения источника питания осушение длилось 12 часов.

Получены следующие результаты:

- среднее напряжение между анодом и катодом - 135 B;

- средняя напряженность электрического поля – 1000 В/м;

– средний ток – 0,1 А;

- средняя плотность анодного тока - 60 A/м²;

- удельные затраты электроэнергии – 800 кВт·час/м³;

– абсолютная влажность кирпича в конце опыта – 7,5%.

Таким образом, в результате активного электроосмотического осушения кирпича за 12 часов абсолютная влажность уменьшилась на 12,5%.

В процессе осушения периодически измерялись влажность и удельное электрическое сопротивление (табл. 1). На основе данных табл. 1 и метода линейной регрессии найдена эмпирическая зависимость между удельным электрическим сопротивлением и влажностью

$$\rho(W_A) = -29, 3 \cdot W_A + 763, \tag{1}$$

где ρ – в [Ом·м], а W_A – в [%].



Таблица 1. Измерение влажности и удельного электрического сопротивления

$W_{\rm A},\%$	20	18,8	17,1	14,2	12,9	10,2	7,5
ρ,Ом·м	160	225	275	330	395	450	550

Зависимость удельного электрического сопротивления от влажности в соответствии с (1) и данными табл. 1 представлена на рис. 2.



Puc. 2

При практическом осушении зданий обеспечить напряженность электрического поля порядка E = 1000 В/м невозможно, так как ее величина пропорциональна скорости осушения. Скорость электроосмотического движения жидкости в капиллярно-пористой среде определяется из выражения $v_E = k_E E$,

где $k_E [m^2/(B \cdot cyt)]$ – коэффициент электроосмоса.

При среднем значении коэффициента электроосмоса 0,43 · 10⁻³ м²/(В·сут) за 12 часов из кирпича влага будет удалена с высоты

 $H = k_F \cdot E \cdot T = 0,43 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,5 = 0,215$ м.

Таким образом, за 12 часов влага из кирпича удалена практически полностью.

Результаты лабораторного эксперимента также показывают, что время электроосмотического осушения строительных конструкций с использованием источника питания с выходным напряжением до 200 В и расстоянием между анодными и катодными электродами единицы метров можно сократить до нескольких месяцев.

Практические аспекты. Активное электроосмотическое осушение выполнялось при реконструкции здания, построенного в 1825–1836 гг. в г. Кронштадте, для размещения 1-го Морского кадетского корпуса. Первый этаж представлял собой арочную кирпичную конструкцию на бутовом фундаменте. Толщина стен – 1,5 метра, гидроизоляция здания нарушена, подвальных помещений нет. Уровень капиллярного поднятия влаги в стенах первого этажа составлял 2–2,5 метра. В зоне увлажнения кирпичная кладка имела влажность 20–22%, то есть находилась в состоянии полного влагонасыщения. Работа проводилась в три этапа, по три месяца каждый. За указанный период осушено 930 погонных метров стен с площадью помещений 4000 м². В стенах здания было размещено 900 анодных электродов, образующих 48 независимых контуров питания. Катодные электроды в количестве 50 штук размещались в земле как внутри, так и вне здания. Схемы установки анодов и катодов соответствуют работе [11] и показаны на рис. 3–5, где 1 – источник постоянного тока, 2 – электроды (аноды), 3 – электроды (катоды), 4 – осушаемая стена, 5 – фундамент, 6 – линии электрического тока, 7 – уровень капиллярного поднятия влаги в стене.



Одной из основных проблем, связанных с применением электрических напряжений до 200 В, является интенсивное растворение анодных электродов, которое происходит по закону

$$G = D_E I_A t$$

где G – массовые потери материала, кг; I_A – анодный ток, A, D_E – массовый электрохимический эквивалент металла, кг/(A·час); t – время, час.

Для уменьшения растворения анодных электродов в цементный раствор, которым заполнялось свободное пространство между электродом–анодом и кирпичной кладкой, добавлялся порошковый графит. Графит так же, как и металл, обладает электронной проводимостью, поэтому на границе контакта этих материалов не происходит химических реакций, и в местах контакта с графитом стальной анод не подвергается растворению. Кроме этого, массовый электрохимический эквивалент графита ($D_E = 0.91 \cdot 10^{-5}$) на два порядка меньше, чем у стали ($D_E = 1,04 \cdot 10^{-3}$, кг/(A·час)).

Перед началом осушения на контрольных образцах кирпича определялась абсолютная весовая влажность. По данным 10 измерений $W_A = 21\%$. Объем кирпичной кладки при этой влажности составлял 300 м³.

На первом этапе электроосмотическая установка подключалась к источнику питания с напряжением 150-160 В. Через три месяца осушения установка была переведена в режим гидроизоляции с автоматической регулировкой напряжения 6-12 В [11].

Натурные измерения и их анализ. Детальное исследование и наблюдение за процессом осущения осуществлялись на участке из трех помещений с погонной длиной стен 100 метров. Электроосмотическая система на данном участке подключалась к независимому источнику питания с контролируемым выходным напряжением 152 В. Анодная часть системы содержала 136 металлических стержней длиной 0,7 м и диаметром 0,032 м, которые закладывались в отверстия диаметром 0,05 м в цементно-графитовом растворе. По высоте стены аноды размещались на расстоянии 1–1,5 м от уровня пола. Анодные электроды были объединены в 14 секций, что позволяло контролировать ток каждой секции. Катодные электроды в количестве 10 штук выполнялись из стальных труб длиной 3 м и диаметром 0,05 м и располагались внутри и вне здания.

Через три месяца после начала осушения были проведены измерения влажности стены микроволновым способом. По данным 12 измерений осредненное значение абсолютной влажности составило 12%. Таким образом, в процессе осушения влажность стены снизилась на 9%, при этом из стены длиной 100 м в грунт удалено примерно 50 м³ воды.

Для измерения распределения потенциала по длине и высоте стены на специально выделенном участке были смонтированы измерительные контактные электроды, схема размещения которых показана на рис. 6, где 1 – электроды для измерения потенциала по высоте стены; 2 – электроды для измерения потенциала вдоль стены, установленные через 0,2 м; 3 – электроды (аноды) электроосмотической системы осушения; I, II и III – электроды для измерения электрического сопротивления.

Для контроля удельного электрического сопротивления кирпичной кладки в стену были установлены три измерительных электрода диаметром 0,05 м и длиной 0,7 м, которые располагались на высоте 0,4, 1,0 и 1,6 м от уровня пола.

Данные измерений представлены в табл. 1, 2, 3, при этом в табл. 2 и 3 они ограничены двумя месяцами измерений, так как за это время в помещениях были выполнены штукатурные работы и доступ к контрольным электродам был прекращен.

Гаолица 2. Измерение интегральных электрических характеристик						
Т, сут	1	7	20	30	40	90
<i>U</i> , B	152	152	152	152	152	152
<i>I</i> , A	42	28,5	26	22	16,8	15
<i>R</i> , Ом	3,6	5,3	6,1	6,9	9,05	10,1

Tra 2 II

1 иолици 5. Померение сопротивления ристекинию контролоных электре							
	Н, м	<i>R</i> ,Ом	Т, сут				
			1	14	30	60	
	0,4	$R_{\rm III}$	120	120	130	140	
	1,0	R_{II}	120	159	200	250	
	1,6	R_{I}	120	197	230	280	

Таблица 3 Измерение сопротивления растеканию контрольных электродов

В табл. 2 приведены данные измерений интегральных электрических характеристик на выходе источника питания, где U – выходное напряжение, I – полный ток, R – полное сопротивление нагрузки источника питания, T – время после начала электроосмотического осушения. За время осушения было израсходовано 8000 кВт электроэнергии, то есть на удаление 1 м³ воды из стены потребовалось 160 кВт.

В табл. 3 представлены данные измерения сопротивления растеканию контрольных электродов относительно катодной системы, из которых видно, что процесс осушения происходит неравномерно. В табл. 3 приняты следующие обозначения: H – высота электродов над уровнем пола, R – сопротивление растеканию, *Т*-время после начала электроосмотического осушения. Из таблицы видно, что верхние части стены сохнут быстрее, а в ее нижнем основании заметные изменения сопротивления происходят только после месяца осушения. При этом быстрее осушается зона выше анодов. Из данных таблицы можно определить и удельное электрическое сопротивление вокруг измерительных электродов. Так как измерение сопротивления контрольных электродов осуществлялось относительно катодной системы, сопротивление которой намного меньше сопротивления измерительного электрода, то можно использовать следующую формулу для стержневого электрода:
$$R = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \left[\ln \left(\frac{2 \cdot L}{a} \right) - 0,307 \right]$$
 [OM],

где ρ – удельное электрическое сопротивление среды, Ом·м; *L*, *a* – длина и радиус электрода, м.



Для приведенных размеров контрольных электродов удельное электрическое сопротивление определится из данных измерений по формуле

$$\rho = \frac{R}{0.845}, \text{ OM} \cdot \text{M}.$$

Согласно (2) начальному значению сопротивления растеканию измерительных электродов (120 Ом) соответствует значение удельного электрического сопротивления кирпичной кладки – 142 Ом·м, что по (1) равно абсолютной влажности 21,3% и хорошо согласуется с данными прямых ее измерений (21%), выполненных перед началом осушения. Через 60 суток удельное электрическое сопротивление в месте размещения измерительных электродов составляет 166, 296 и 331 [Ом·м], что соответствует абсолютной влажности 20,4%, 15,9% и 14,7%.

Неравномерность процесса осушения подтверждается и данными измерения потенциала по высоте стены, представленными в табл. 4, где *U* – потенциал относительно катода, *H* и *T* те же, что и в табл. 3.

Н, М	U, B	<i>Т</i> , сут					
		1	7	20	30	40	
2,6	U_1	120	111	104	93	89	
2,2	U_2	121	113	106	95	92	
1,9	U_3	124	116	110	101	96	
1,6	U_4	128	120	115	105	101	
1,3	U_5	152	152	152	152	152	
1,0	U_6	118	111	107	95	94	
0,4	U_7	79	72	68	61	56	
0,0	U_8	50	50	49	47	46	
	а						

Таблица 4. Распределение потенциала по высоте (а) и длине стены (б)

Н, м	Номер электрода (см. рис.5) и значение потенциала							δ,%	
	Ν	5	21	22	23	24	25	26	
1,3	U,B	152	125	118	111	118	125	152	27
	Ν	7	15	16	17	18	19	20	
0,4	U,B	90	85	81	79	81	85	90	14
	Ν	8	9	10	11	12	13	14	
0,0	U, B	50	50	49	48	49	50	50	4
					б				

Для процесса осушения важным является и неравномерность потенциала по длине стены. Такая неравномерность в максимальной степени проявляется между соседними анодами электроосмотической системы. Выше и ниже анодов распределение потенциала по длине стены более равномер-

но. Это подтверждается данными измерений, представленными в табл. 4, где $\delta = \frac{U_{\text{max}} - U_{\text{min}}}{U_{\text{min}}} \cdot 100\% - C_{\text{min}}$

степень неравномерности потенциала. Из таблицы видно, что неравномерность потенциала вдоль стены незначительна. Следовательно, для инженерных расчетов можно пользоваться моделью «плоского конденсатора».

Учитывая, что между анодами и уровнем пола разность потенциалов составляет примерно 70 В, напряженность электрического поля между анодами и уровнем пола будет 54 В/м. При этом скорость электроосмотического движения жидкости в стене равна $v_E = k_E E = 2,3$ см/сут. Следовательно, за три месяца из кирпичной кладки влага будет удалена с высоты $H = v_E \cdot T = 0,023 \cdot 90 = 2,1$ м.

Таким образом, использование напряжений до 200 В позволяет удалить избыточную влагу из стен и фундаментов зданий за несколько месяцев.

Заключение

1. Обоснован активный электроосмотический метод осушения стен и фундаментов зданий с использованием напряжений источника питания до 200 вольт, позволяющий сократить время осушения до нескольких месяцев.

2. Контролировать процесс осушения можно посредством измерения сопротивления растеканию специальных электродов, размещаемых по высоте стены на расстояниях друг от друга, существенно превышающих их поперечные размеры.

3. Лучшими свойствами по анодному растворению обладают графитовые электроды или металлические с графитовым покрытием. При этом после окончания активного электроосмотического осушения электродная система остается работоспособной для электроосмотической гидроизоляции при подключении к ней низковольтного источника питания 6–12 В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кадъерг Р. Изоляция и предохранение зданий. М.: Госстройиздат, 1957.

2. Patent US 3856646. Int. CI B01D13/02. Method and Electrodes for the drying of damp buildings/ Stefan Morarau, Filed dates 20.10.1972.

3. Patent GB 2101188. Int. CI⁴ E04B1/70. Damp proofing of walls/ Bacinska Alicia, Bacinski Andrzej, Filed dates 01.12.1983.

4. Patent US 4600486. Int. CI⁴ B01D13/02. Electro osmotic movement of polar liquid in a porous structural material/ Oppitz Hans, Filed dates 26.10.1984.

5. Patent DE3541656. Int. CI⁴ B01D13/02. Method and device for setting up an electrical constant field/ Oppitz Hans, Filed dates 05,06.1986.

6. Patent DE3714943. ,Int. CI⁴ E04B1/70. Electrode arrangement for creating an electric field in construction elements/ Oppitz Hans, Filed dates 12.11.1987.

7. Patent DE4329219. ,Int. CI^4 E04B1/70. Equipment for dehumidifying building structures – includes horizontally arranged foil-type body of water impermeable plastic positioned between two superimposed brickwork parts/ Oppitz Hans, Filed dates 03.03.1994.

8. Patent WO 9010767. Int. CI⁴ E04B1/70. Method and apparatus for controlling the relative humidity in concrete and masonry structures/ Utklev Kjell, Filed dates 0.09.1990.

9. Patent EP 0839240. Int. CI⁴ E04B1/70. Method and device for regulating and optimizing transport of humidity by means of electroosmosis/ Utklev Kjell, Filed dates 02.06.1997.

10. Patent US 5015351. Int. CI⁴ B01D13/02. Method for electrochemical treatment of porous building materials, particularly for drying and re-alkalization/ John Miller, Filed dates 14.05.1991.

11. Патент RU 2103054. МКИ⁵ В01D61/56. Способ активного электроосмотического осушения стен зданий и сооружений от грунтовых вод/ Е.А. Ивлиев, Ю.Я. Иоссель, Г.С.Казаров, Е.В. Константинов, В.В. Липатов Опубл. 20.01.1998. Бюл. №3.

Поступила 25.12.06

Summary

In the article are considered active electroosmotic drying of walls and the basement of buildings. Using an electric voltage up to 200 volt it is possible to lower terms of drying to several months. The data of natural measurements are given at practical drying of rooms in 4000 square meters.

Е.Д. Плешка

ЛАЗЕРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

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

Современные электрофизические, термические и другие методы наращивания изношенных поверхностей деталей различными материалами с целью восстановления геометрических форм и размеров, а также упрочнения не всегда гарантируют высокое качество и соответствие техническим условиям. Однако они применяются для восстановления широкой номенклатуры деталей машин и ввиду острой необходимости для восстановления ответственных деталей двигателей внутреннего сгорания: коленчатых валов, распределительных валов и др.

Анализом известных способов восстановления деталей гальванопокрытиями установлено, что перспективным для ремонтного производства может быть применение легированных покрытий на основе железа.

В сравнении с обычными железными покрытиями следует отметить значительные преимущества легированных железных покрытий, получаемых в стабильных электролитах. Они обладают высокими физико-механическими свойствами, износостойки и в определенной мере удовлетворяют условиям работы в различных сопряжениях.

Важным резервом повышения качества восстановления и упрочнения деталей гальванопокрытиями может быть их специальная химико-термическая обработка. В таких случаях к покрытиям предъявляются особые требования: высокая прочность сцепления, значительная толщина покрытия, термическая стойкость, наличие в них легирующих элементов и др. [1, 4].

В связи с этим целесообразно было решить задачу получения прочносцепленных железных покрытий, легированных специальными элементами, повышающими их свойства и способность к упрочнению различными методами (рис. 1 и 2). Как установлено исследованиями [4, 6, 7], лазерная обработка потоками плотности энергии до 10⁹ Вт/см² дает возможность осуществить широкий спектр структурно-фазовых превращений в легированных гальванических покрытиях и получать свойства, приемлемые для различных условий их эксплуатации.

Методика исследований и материалы

Объект исследований – процесс электролиза в многокомпонентном метилсульфатнохлористом электролите, свойства прочносцепленных железных легированных покрытий, нанесенных на образцы и детали, изготовленные из конструкционных сталей, серых, специальных и высокопрочных чугунов. Процесс лазерной обработки железных легированных покрытий и восстановленных деталей.

Структуру и твердость материалов и покрытий изучали металлографическими методами, используя микроскопы МИМ-8, МБИ6, ПМТ-3М и электронный микроскоп РЭМ-200.

Механическую обработку шлифов, образцов и деталей выполняли общепринятыми методами и согласно техническим требованиям. Лазерную обработку CO_2 -лазером в непрерывном режиме осуществляли потоком энергии 0,5–0,6 кВт с длиной волны излучения $\lambda = 10$ мкм. Интервалы изменения технологических режимов при исследовании лазерной обработки железных легированных покрытий определяли согласно рекомендациям для обработки сталей и чугунов [5] с учетом теплофизических свойств материалов и энергетических характеристик потока излучения. Обработанные материалы оценивали по характеристикам и свойствам поверхности насыщения и диффузионного слоя по ГОСТу 20495-75.

В литературе отсутствуют данные о процессах обработки железных легированных гальванических покрытий интенсивными потоками энергии, полученной квантовыми генераторами. В связи с этим для определения режимов, обеспечивающих различные варианты обработки железных легиро-

[©] Плешка Е.Д., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 79-85.

ванных покрытий, были проанализированы факторы, влияющие на их свойства и структурнофазовые превращения. Полученные расчетом режимы использовали в экспериментальных исследованиях для обработки образцов, восстановления и упрочнения деталей. Оценку лазерного воздействия производили изучением внешних зон диффузионного слоя, общей и эффективной толщины диффузионного слоя конфигурационных эффектов шероховатой поверхности.



Граница раздела

•Стальная основа

Рис. 1. Толстослойные железные легированные покрытия, полученные в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, нанесенные на цементированную и закаленную сталь (*HRC 54–56*)



Рис. 2. Структура железного легированного покрытия: *а* – волокнистое строение; *б* – зернистое строение (800×4)

Результаты исследований

Наиболее рациональной и эффективной для упрочнения легированных железных покрытий может быть их обработка потоками энергии высокой интенсивности, обеспечивающая протекание процессов структурных превращений со значительно более высокими скоростями, чем обработка традиционными методами.

Для процесса обработки материала покрытия потоками энергии, характеризующимися плотностью P_{u} , скоростью перемещения или временем воздействия t_0 , условия качественной обработки в общем виде можно представить выражением

$$AP_{\kappa min}t_0 < A(P_u \pm \Delta P_u)t_0 < AP_{\kappa max} \cdot t_0, \tag{1}$$

где P_{κ} – критические значения плотности энергии; ΔP_u – изменение плотности потока в процессе обработки; A – комплексный параметр, характеризующий влияние различных факторов на процесс обработки.

Изменяя режимы обработки (плотность потока, время воздействия, другие факторы), можно варьировать уровнем воздействия излучения на обрабатываемое покрытие, изменять физикомеханические свойства и геометрические характеристики поверхности и диффузионного слоя.

Время воздействия непрерывного излучения на обрабатываемую поверхность t_0 в любой точке при перемещении луча диаметром d_l описывается известным уравнением:

$$t_{o} = \frac{2t_{d}\sqrt{r_{l}^{2} - a_{1}^{2}}}{\sqrt{b^{2} + (\pi \cdot d_{\partial})^{2}}},$$
(2)

где r_l – радиус луча потока излучения, мм; a – расстояние точки от диаметральной оси направления движения, мм; b – подача, шаг обработки, мм/об; ∂_{∂} – диаметр детали, мм; t_{∂} – период вращения детали, с.

Максимальную энергию, поглощенную элементарным участком гальванопокрытия, который пересекает поток излучения в диаметральной плоскости, совпадающей с направлением движения, можно определить по уравнению

$$W = \frac{P_u \cdot A \cdot d_l \cdot t_\partial}{\sqrt{b^2 + (\pi \cdot d_\partial)^2}}.$$
(3)

Комплексный параметр *А* может учитывать коэффициент поглощения энергии излучения, зависящий от температуры и характера спектров лазерного излучения, спектров поглощения, излучения, компонентов обрабатываемой среды; шероховатость поверхности, ее отражательную или излучательную способность; выделение или поглощение энергии в процессе фазовых превращений. В зависимости от вида обработки и теплофизических свойств материала гальванопокрытия в комплексный параметр можно вводить другие факторы, оказывающие влияние на процесс.

Для участков, расположенных на расстоянии *a* от оси направления перемещения, энергию, поглощенную элементарным участком поверхности, можно определить по формуле

$$W = \frac{2P_{u}\sqrt{r_{l}^{2} - a_{1}^{2}} \cdot t_{d}}{\sqrt{g^{2} + (\pi d_{e})^{2}}}.$$
(4)

По данным работы [5], для процессов фазовых превращений при упрочнении многокомпонентной системы определяющую роль играют скорости нагрева, охлаждения и соотношения температур электронного газа (Te) и кристаллической решетки (Ti). На наш взгляд, приближенное определение этого соотношения может служить критерием обоснования технологических режимов или вероятности достижения условий фазовых превращений в легированных гальванических покрытиях. Для их определения можно воспользоваться известным уравнением [5]:

$$(T_0 - T_i)_{\max} = \frac{2q}{\alpha \sqrt{\pi a \tau}},$$
(5)

где q – плотность потока излучения; α – коэффициент теплообмена между электронами и решеткой; a – коэффициент температуропроводности электронного газа; τ – время воздействия лазерного излучения.

Представленное уравнение наиболее вероятно характеризует процесс воздействия лазерного излучения на чистые металлы с более совершенным кристаллическим строением. Для гальванического железного покрытия его можно применить только для приближенных расчетов. Подставив в него значения плотности потока и время воздействия из уравнений (1)–(4), для процессов обработки непрерывным излучением при перемещении материала получим

$$(T_e - T_i)_{\max} = \frac{2(P_u + \Delta P_u)A}{\alpha \cdot \sqrt{\pi a \cdot \frac{d_l \cdot t_o}{\sqrt{b^2 + (\pi d)^2}}}}.$$
(6)

Учитывая сложность расчетов в многокомпонентных материалах и эффекты передачи энергии между фазами с различной теплоемкостью, целесообразно рассчитывать температуру по средней теплоемкости материала. Для технологических расчетов температуру поверхностного слоя покрытия можно определить из выражения

$$T_n = \frac{K_1 W}{K_2 (c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots + c_n \cdot m_n)},$$
(7)

где с и m – теплоемкости и массы компонентов или определенных фаз структуры материала покрытия; K_1 – коэффициент, учитывающий поглощение энергии; K_2 – коэффициент, учитывающий взаимодействие тепловых потоков между фазами материала покрытия.

Используя представленные уравнения и зависимости, теплофизические характеристики веществ, можно рассчитать требуемые технологические режимы или провести проверочные расчеты по обработке материалов, деталей.

Для повышения качества или получения особых свойств целесообразно определить критические параметры режимов (плотность потока, время воздействия, температуру поверхностного слоя), обеспечивающие, например, полиморфные фазовые превращения, протекание химических процессов формирования аморфных фаз, интерметаллических соединений. Такие фазовые превращения, как испарение и оплавление поверхностного слоя, вызывающие изменение геометрических характеристик поверхности вследствие конфигурационных эффектов, допустимы в пределах требований к изделию.

Представленные уравнения (1)–(6) с лучшей достоверностью могут описывать явления процесса при условиях высокой однородности плотности потока энергии по нормальному сечению луча. В действительности, например у CO₂-лазеров непрерывного действия, плотность потока энергии по диаметральному сечению луча имеет явно выраженные максимумы в центральных зонах. Проявление этого фактора обнаруживается экспериментально при варьировании режимами обработки железных легированных покрытий. Так, при плотности потока энергии, вызывающей в центральной зоне (воздействия луча) испарение, оплавление материала, при определенных временных циклах формируется семь кольцевых макрозон 1–7 (см. рис. 3) с характерными уровнями преобразования исходного поверхностного и глубинного состояний и формированием различных структур вследствие фазовых превращений, достигнутых при соответствующих температурах (рис. 3). При изменении плотности потока энергии луча и времени воздействия на железное легированное покрытие в пределах условий достижения температуры испарения и плавления до температур ниже критических значений, вызывающих определенное преобразование структуры поверхностного и глубинного слоев, была выявлена возможность получения широкого спектра различных состояний материала.



*Рис. 3. Макрозоны структурных превращений железных легированных покрытий, обработанных непрерывным СО*₂ -лазером (пояснения в тексте)

Металлографическими и методами электронной микроскопии было обнаружено, что на границах перехода и в пределах каждой макрозоны имеются различные микроструктуры и фазовые составляющие и в поверхностных, и в глубинных слоях покрытия. Их образование связано с уровнем энергетического воздействия при лазерной обработке, теплофизическими и химическими свойствами компонентов (рис. 4). Расчеты процессов, протекающих в обрабатываемом легированном покрытии в стадиях нагрева и охлаждения, представляют сложную задачу. Поэтому вывод о применении тех или иных режимов обработки можно сделать только при сопоставлении теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Анализируя уровни лазерного воздействия, состояние поверхностных и глубинных структурных составляющих и сопоставляя фазовые переходы с теплофизическими характеристиками компонентов легированного покрытия, можно определить достигнутые температуры в характерных зонах и критические значения энергетических и временных режимов для получения тех или иных свойств и выявить приемлемые условия обработки. Так, например, макрозона 4 характеризуется более толстым поверхностным слоем материала, подвергнутого аморфизации, состоящим из компонентов железного легированного покрытия и компонентов веществ, нанесенных на поверхность покрытия с целью повышения способности поглощения излучения и придания особых, специфических свойств (коррозионной стойкости, износостойкости и др.). Глубинные слои железного легированного покрытия, подвергнутые лазерному воздействию, характеризуются изменениями, проявляющими в формировании новых составляющих структуры, границы которых ограничены условием теплового воздействия и значениями достигаемых температур нагрева и скорости охлаждения. Режимы лазерной обработки, обеспечивающие формирование аморфного состояния во внешней зоне поверхностного слоя, были использованы для упрочнения деталей восстановленных железными легированными покрытиями, полученными в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите. При этом для поверхностей, работающих в условиях трения при высокой и малой скорости скольжения, режим обработки соответствовал формированию аморфизированного поверхностного слоя с испарением и плавлением вершин микрорельефа при сохранении геометрических размеров в поле допуска (рис. 5).



Рис. 4. Поверхность аморфизированного слоя железного легированного покрытия, обработанного CO₂-лазером (ув. 3000×2): 1 – аморфизированный поверхностный слой; 2 – аморфизированный слой в зонах микротрещин



Рис. 5. Поверхность деталей ДВС, восстановленных железными легированными покрытиями и обработанных непрерывным CO₂-лазером: а – палец поршневой; б – вал распределительный (пояснения в тексте)

Стендовыми и эксплуатационными испытаниями опытных партий распределительных и коленчатых валов, восстановленных железными легированными покрытиями, установлено преимущество лазерной обработки при режимах, обеспечивающих формирование на поверхности аморфизированного слоя. Так, опорные шейки (ОП) распределительных валов, обработанных лазером (ЖЛГ ОЛ) и испытанных на стенде с применением абразива (см. рис. 6,*a*), имели износ на 30–35% меньше, чем необработанные (ЖЛГ). Так изнашивались диаметры кулачков (К ВП Д – впускные; К ВыП Д – выпускные). Наибольший эффект повышения износостойкости проявился у обработанных лазером впускных (К ВП К) и выпускных (К ВыП К) кулачков. Износ их высоты был в 2–2,2 раза меньше, чем у необработанных (см. рис. 6, δ). При эксплуатационных испытаниях автомобилей были получены аналогичные результаты по износу для коленчатых валов двигателей, восстановленных железными легированными покрытиями (Ж) и обработанных лазером (ОЛ). Износ восстановленных и упрочненных лазером коренных шеек (КШ) и вкладышей (КВ) оказался в 2,5–2,8 раза меньше, чем у неупрочненных (см. рис. 7).



Рис. 6. Износ I распределительных валов двигателя ДВС, восстановленных железными легированными покрытиями (ЖЛГ) и обработанных лазером (ЖЛГ ОЛ): а – износ опорных шеек; б – износ кулачков (пояснения в тексте)





Выполненные теоретические и экспериментальные исследования процесса получения и обработки железных легированных покрытий интенсивными потоками энергии лазерного излучения дают основание охарактеризовать основные преимущества указанного метода обработки: его высокую скорость; возможность изменения структуры и фазового состояния легированных покрытий и их свойств в широких пределах; возможность местной обработки без нарушения исходной структуры и свойств материала деталей. Применение метода лазерной обработки в ремонтном производстве раскрывает широкие перспективы повышения качества и эффективности процесса восстановления деталей.

Выводы

Теоретическими расчетами критических значений плотности потока энергии обработки, кинематических и временных характеристик процесса, выполненными на основе современных теорий взаимодействия потока энергии с обрабатываемым материалом, определены приемлемые для технологических целей режимы, при которых достигается изменение свойств поверхностного и глубинного слоя железных легированных покрытий.

Экспериментальными результатами подтверждены теоретические положения о взаимодействии потока энергии с материалом железных обычных, железных легированных гальванопокрытий.

Экспериментами установлено, что изменением режима обработки железных легированных гальванических покрытий возможно получение различных структур в поверхностном и глубинном слоях покрытия.

Предложен метод определения критических энергетических состояний обрабатываемых покрытий, при которых достигаются фазовые и структурные превращения.

Железные легированные покрытия, упрочненные CO₂-лазером при режимах, обеспечивающих формирование аморфизированного слоя, существенно повышают износостойкость поверхности деталей подвижных сопряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н. Гальванические покрытия при восстановлении деталей. М.: Колос, 1965. 136 с.

2. Вячеславов П.М. Электролитическое формование. Л.: Машиностроение, 1979. 198 с.

3. Гологан В.Ф. Влияние условий электролиза на износостойкость электролитических железных покрытий применительно к ремонту деталей автомобилей, тракторов и сельскохозяйственных машин. Автореферат. дис.канд. техн. наук, 1968. 22 с.

4. *Плешка Е.Д.* Восстановление деталей легированными гальванопокрытиями // Simpozionul de Comunicări științifice cu participare internațională in domeniul reparațiilor de mașini. Rezumate. Chișinău, 1996. P. 27–28.

5. *Рыкалин И.И., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н.* Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. М: Машиностроение, 1985. 496 с.

6. *Плешка Е.Д.* Восстановление стальных и чугунных коленчатых валов двигателей легированными железными покрытиями // Теория и практика противокоррозионной защиты в отраслях народного хозяйства Молдавской ССР: Тезисы докладов научно-техн. конференции. 1984.

7. Плешка Е.Д. Лазерное упрочнение деталей восстанавливаемых железными покрытиями. Тезисы докладов IX Всесоюзной научно-техн. конференции по электрохимической технологии // Гальванотехника 87. Казань, 1987.

8. Рекомендации по ускоренным испытаниям восстановленных деталей. ГОСТНИТИ. М., 1979. 9. ГОСТ 17510-72. Надежность изделий. Машиностроение. 20 с.

Поступила 28.02.07

Summary

In work results of researches of process of laser processing, iron alloyed coverings, structures and are submitted to wear resistance of the surfaces received in metilsulphate-chloride electrolyte. It is established, that in poly componential electrolyte it is possible to receive coverings thickness not less 3 mm with a fibrous, granular and layered structure of structure. At laser processing _{CO2} of alloyed iron coverings, formation of the numerous macro zones described by various structural - phase transformations is possible. Restored surfaces of details of engines DVS, at modes providing formation of an amorphous layer, possess wear resistance in some times higher, than the raw galvanic alloyed coverings.

CHANGES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS SOLIDIFIED IN ULTRASONIC FIELD

*Asachi Tehnical University, Iasi, Romaina 59, Blv. D. Manjeron, Iasi, Romania **Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova 5, Academiei Str, MD 2028, Chisinau, Moldova *** "Politehnica" University, Bucharest, Romania

Introduction

The structure of the metal alloy (its phase composition, dimensions and shape of grains, distribution of the formed particles, etc.) constitutes an essential criterion that characterizes the quality of the obtained material.

The importance of structural parameters is determined by the fact that they directly influence physical and mechanical properties of the metal alloy.

An efficient way of improving the metal alloy structure is the use of ultrasound action during the solidification process. Ultrasound excitation of metals in the melted state may be achieved by direct acting of ultrasound on the bath with the melted metal, the mould, the casting form or other intermediate devices.

Using ultrasound during solidification of metal alloys yields materials with superior structural characteristics and improved properties [1].

1. Experimental method

Experiments were performed on the aluminum alloy ATC Si10Cu4 (3.6% Cu, 0.1% Mg, 11.2% Si, 0.5% Mn, 3% Zn, the rest – Al) and solidified in a mould under the action of ultrasonic field produced by a 1000 W ultrasound generator (USG) using the ultrasonic (oscillating) system shown in Fig. 1.

The useful power can be varied by modifying the intensity of the premagnetization current in the oscillating system, this condition may be achieved using the step cylindrical concentrators with various degree of amplification of the oscillation amplitude ($A = 8 - 25 \mu m$).



Fig. 1. Scheme of the ultra sonic system. 1 - magnetostrictive transducer; 2 - standard concentrator; 3 - step cylindrical concentrator; 4 - micro-mould

© Susan M. M., Baciu R.C., Dumitras P.G., Predescu Z.C., Электронная обработка материалов, 2007, № 4, С. 86-88.

The step cylindrical concentrators and the micromould are made of titanium alloys resistant to ultrasonic action [2].

2. Experimental results

Samples of the ATC Si10Cu4 alloy were solidified in ultrasonic field with the frequency of v = 17.5 kHz and $P_{us} = 100 - 350$ W. In order to get the maximum efficiency of ultrasound the ultrasonic field was switched on till the end of the solidification process.

These samples were analyzed by diffractometry, their microstructure and hardness were also investigated.

The diffractometric analysis has shown the presence of Al, Cu and Si as distinct phases in the solid solution, as well as the presence of chemical compounds CuAl₂, Cu₂O and AI₂O₃ (Table 1).

Microscopic investigations confirmed that the dendritic structure of the samples solidified in usual conditions ($P_{us} = 0$ W) transforms into the cellular structure in the samples solidified in ultrasonic field, Fig. 2.

It should be noted that chemical compounds $CuAI_2$, Cu_2O and AI_2O_3 can be found at grain boundaries of the solid solution.



Fig. 2 Structure of the solid ATC Si10Cu4 alloy. a - normal solidification; b - solidification in ultrasonic field, $A = 8 \mu m$; c - solidification in ultrasonic field, $A = 25 \mu m$ (chemical reagent -0.5% HF; magnification 100 : 1)

Table1. Phases found in ATC Si10Cu4 alloy solidified in ultrasonic field

Sample	Ultrasound power, $P_{\rm US}$	Phases						Hardness, HB (N/mm ²)
	(W)	Al	Cu	Si	CuAl ₂	Cu ₂ O	Al_2O_3	
1	0	(111)	(111)	(111)	(110)	-	(101)	691
		(200)	(200)	(220)				
2	100	(111)	(111)	(400)	-	-	(123)	715
		(331)	(222)	-				
3	125	(111)	(111)	(111)	(110)	(110)	-	742
		(200)	-	(220)	-			
4	150	(111)	(111)	(111)	(110)	(110)	(101)	771
		(200)	(311)	(220)			(123)	
5	175	(111)	(111)	(111)	(110)	(110)	(101)	802
		(200)	(220)	(220)			(123)	
6	200	(111)	(111)	(220)	(110)	-	-	831
		(200)	-	(400)				
7	225	(111)	(111)	(111)	(110)	-	-	863
		(200)	(220)	(400)				
8	250	(111)	(111)	(111)	(110)	(110)	(123)	900
		(200)	(220)	(220)			(233)	
9	275	(111)	(111)	(111)	(110)	(110)	(101)	942
		(200)	-	(220)	(112)		(123)	
10	300	(111)	(111)	(111)	(110)	(110)	(123)	981
		(200)	-	(220)	(112)			
11	350	(111)	(111)	(111)	(110)	-	(112)	1021
		(200)	-	(220)			(101)	

Conclusions

The experimental results may be explained on the basis of a decrease of the surface tension at the boundary surface between the metal melt and the micromould wall, as well as at the interface solid phase – liquid phase, due to the increase in the adhesion between the elements in contact.

Ultrasonic excitation of the micromould decreases the degree of undercooling and increases the nucleation ability of the melted metal, favors the formation of fine-grain microstructure with superior mechanical properties.

The increase of the oscillation amplitude and, hence, of the ultrasound power results in the decrease of the crystalline grain size, the elimination of some solidification defects and substantially increases the hardness of the studied alloy.

REFERENCES

1. Amza, Gh., et al., Sisteme ultraacustice. Editura Tehnica, Bucuresti, 1988.

2. Dragan, 0v., et al., Ultrasunete de mari energii., Ed. Academiei, Bucuresti, 1983.

Received 08.11.06

Summary

Ultrasonic field was applied to melted metal alloys during their solidification with the aim to obtain their microstructure in solid state characterized by small size grains. In the paper results of experimental research are presented obtained under application of an ultrasonic field of 100 - 350 W during the solidification of ATC Si10Cu4 alloy casted in a mould.

ИНФОРМАЦИЯ

Пятая международная конференция "Водородная экономика и водородная обработка материалов" (BOM-2007, 21–25 мая 2007 г., Донецк, Украина)

Международная ассоциация водородной энергетики (МАВЭ, США) начиная с 1976 г. проводит каждые два года всемирные обобщающие конференции по водородной энергетике, последняя из которых состоялась в Лионе в 2006 г. (WHEC-16), а также специализированные международные конференции по актуальным проблемам, определяющим развитие водородной энергетики и водородной экономики на данном этапе развития.

Пятая международная конференция "Водородная экономика и водородная обработка материалов" (ВОМ-2007), входящая в последнюю из упомянутых выше серию мероприятий МАВЭ, была проведена 21–25 мая 2007 г. в Донецке на базе Донецкого национального технического университета.

Соучредителями конференции выступили: Международная ассоциация водородной энергетики; Международный центр по водородным энергетическим технологиям Организации индустриального развития ООН (INIDO-ICHET, Вена–Стамбул); ФГУП Научно-производственный комплекс "Суперметалл" (Россия); Донецкая областная государственная администрация; Министерство образования и науки Украины; Донецкий национальный технический университет (ДонНТУ); Донецкий государственный университет управления (ДонГУУ); Международная инженерная академия (Москва); Инженерная академия Украины (ИАУ) и Донецкий инженерно-физический центр Инженерной академии Украины (ДонИФЦ ИАУ).

Для подготовки и проведения конференции были образованы международные комитеты. Международный почетный комитет возглавили президент МАВЭ проф. Т.Н. Везироглу (США) и ректор ДонНТУ проф. А.А. Минаев (Украина). В международный научно-организационный комитет, возглавляемый профессором В.А. Гольцовым (Украина), вошли представители Украины, России, Индии, Сингапура, Китая, Южной Кореи, Италии, Японии, Норвегии, Швеции. Международный программный комитет возглавили сопредседатели: вед. науч. сотр., канд. техн. наук Л.Ф. Гольцова (Украина), академик МАИ В.В. Васекин (Россия), профессор Я. Хайяши (Япония), также в него вошли представители Украины, Великобритании, Франции, Польши, Италии, Китая.

Международный комитет поддержки возглавили: соучредитель и генеральный спонсор ВОМ-2007 ФГУП "НПК "Суперметалл" (Россия) и генеральный информационный спонсор НТЦ "Психея", "Нефтяное обозрение: Терминал" (Украина).

В международный комитет поддержки вошли: международный журнал "International Journal of Hydrogen Energy" (США), 10 научно-технических журналов Украины и 10 научно-технических журналов России, а также по одному журналу из Беларуси и Молдовы. Естественно, что настоящая информация публикуется в журналах – членах Международного комитета поддержки ВОМ-2007. В конференции приняли участие более 130 ученых, инженеров, экспертов, производственников из 28 стран.

Открытие конференции было организовано в духе физиков и лириков 70-х годов. Ровно в 10:00 президиум занял свое место: В.В. Кисиль (Доноблгосадминистрация), Е.А. Башков (ДонНТУ), В.Л. Пилюшенко (ДонГУУ), А.Ю. Корягин (НТЦ "Психея", Киев), В.В. Васекин (ФГУП "НПК "Суперметалл" (Москва, Россия), Я. Хайяши (Университет Кюсю, Япония). Председатель Оргкомитета, зав. кафедрой физики профессор В.А. Гольцов сослался на то, что знаменитый ученый Чарльз Дарвин в своих воспоминаниях писал, что если бы он начал жизнь сначала, то каждый день 20 минут слушал бы музыку или читал стихи, чтобы тренировать соответствующие отделы мозга. Профессор В.А. Гольцов объявил, что традицией ВОМ-конференций стало читать стихи и слушать музыку, прежде чем перейти к обсуждению научных проблем. Далее главный ученый секретарь ВОМ-2007 Р.В. Котельва зачитала стихотворный гимн водороду, написанный доцентом кафедры математики В.В. Малашенко, а доцент В.А. Гаркушева повторила его перевод на английский язык. Здесь уместно сразу подчеркнуть, что открытие ВОМ-2007 было полностью двуязычным (английский и русский). Далее, к большому удивлению всех участвующих в открытии конференции, им был представлен струнный квартет "Нюанс" Донецкой областной филармонии им. С.С. Прокофьева в составе: Марианны Сазоновой, Марины Жорняк, Валентины Борифенко и Константина Марунько. Квартет вдохновенно исполнил "Дивертисмент" великого Моцарта и неповторимый "Чардаш" Монти. Зал приветствовал выступление квартета продолжительными аплодисментами.

Затем члены президиума обратились к участникам конференции с приветствиями. От имени Донецкой облгосадминистрации выступил В.В. Кисиль, подчеркнувший важность проблемы и значимость того, что конференция посвящена 75-летию Донецкой области. Далее к присутствующим обратились проректор ДонНТУ профессор Е.А. Башков и проректор ДонГУУ член-корр. НАНУ, профессор В.Л. Пилюшенко. Р.В. Котельва огласила приветствия президента МАВЭ профессора Т.Н. Везироглу, президента МИА академика Б.В. Гусева и президента ИАУ академика А.И. Васильева.

Современный, столь представительный международный форум требует спонсорской поддержки. Организаторы конференции с большим уважением провели презентации спонсоров: в первую очередь были представлены соучредитель и генеральный спонсор ФГУП НПК "Суперметалл" (Россия) (с показом компьютерной презентации) и генеральный информационный спонсор НТЦ "Психея", "Нефтяное обозрение: Терминал" (Украина). Затем были оглашены все участники Международного комитета поддержки: научно-технические журналы США, России, Украины, Беларуси и Молдовы.

Далее профессор В.А. Гольцов огласил решение МАВЭ о награждении ряда ученых из разных стран, и знаменитый профессор из Японии Ясунори Хайяши вручил им Золотые и Серебряные Дипломы МАВЭ за выдающиеся успехи в развитии водородной энергетики и водородной обработки материалов.

Научная работа конференции была организована по четырем направлениям:

1. Некоторые аспекты мирового и регионального движения человечества по вектору "водородная энергетика → водородная экономика → водородная цивилизация".

2. Платиновые и редкие металлы в топливных элементах, технологиях хранения, транспортировки и использования водорода.

3. Теория и технология водородной обработки материалов.

4. Водородная деградация материалов и сопутствующие явления.

На аудиторных и пленарных заседаниях участники конференции заслушали и обсудили 65 пленарных, ключевых, аудиторных докладов и 95 стендовых, состоялось заседание международного молодежного водородного клуба.

24 мая прошло выездное заседание и состоялся "круглый стол", а 25 мая на заключительном пленарном заседании подводились итоги работы конференции. Был обсужден и принят Меморандум "Новая концепция МАВЭ" о водородной цивилизации будущего: исторические аспекты и новые вызовы настоящего времени, который рекомендован для опубликования в специальном выпуске международного журнала "International Journal of Hydrogen Energy", посвященном данной конференции, а также в национальных научных журналах, вошедших в Международный комитет поддержки ВОМ–2007.

К началу работы конференции были изданы ее труды в 2-х томах (952 с.). Читатели журнала имеют возможность ознакомиться с информацией о BOM-2007 и оглавлением трудов BOM-2007 в Интернете: http://donntu.edu.ua/hydrogen-community/.

В заключение нельзя не отметить, что Пятая международная конференция ВОМ-2007 уделила особое внимание выводам, сделанным 2-й международной конференцией "Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего" (Берлин– ПМ'2006), о стратегической важности платиновых металлов для успешного становления и коммерциализации Мировой водородной экономики. Важность этой проблемы особо подчеркнута в вышеупомянутом Меморандуме. Обсуждение и поиски путей решения проблемы платиновых металлов будут продолжены на 3-й международной конференции "Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего" (Сиань– ПМ'2008), которая состоится в Китае в мае 2008 г.

Читатели журнала, заинтересованные в получении дополнительной информации о BOM-2007 и ее участниках, могут обращаться в международный научно-организационный комитет BOM-2007г.

Профессор В.А. Гольцов, председатель МНОК ВОМ-2007, член Совета директоров МАВЭ