

Д.М. Кроитору*, Г.В. Гурьянов**, Г.Ф. Володина*, Ю.Г. Салтановский*

СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-КАРБОРУНД

**Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
**Брянская государственная сельскохозяйственная академия,
Брянская область, Выгонический р-н, пос. Кокино, 243365, Россия*

Введение

Композиционные гальванические покрытия (КГП) железо-карборунд обладают высокой износостойкостью, достаточно жаропрочны и экономически выгодны даже при нанесении на относительно небольшие партии деталей [1–4]. Эти покрытия весьма перспективны для упрочнения деталей и сопряжений, работающих в тяжелых условиях.

Электроосаждение композиций осуществляется в центробежном гидродинамическом поле (ЦГП), создаваемом вращением анода в электрохимической системе, состоящей из двух соосных цилиндров (анод и катод). ЦГП позволяет выравнивать параметры электролиза в радиальном направлении, воспроизводить гидродинамику электролита-суспензии, управлять составом и равномерностью покрытий [5].

Воздействие ЦГП и дисперсной фазы (ДФ) карборунда на поверхность катода в процессе электрокристаллизации может изменить механические свойства покрытий, в первую очередь микротвёрдость. Твёрдость гальванических покрытий выше твердости пирометаллургических металлов и в зависимости от условий электролиза изменяется в широких пределах. Повышенная твердость электролитического железа определяется рядом одновременно действующих факторов, таких, как перенапряжение, включение в структуру осадка посторонних частиц различной природы, дефекты их кристаллического строения и др. [6].

Плотность дислокаций и размер кристаллитов железных покрытий зависят от плотности катодного тока, температуры электролита и определяются соотношением скоростей зарождения и роста кристаллов. В начальный период осаждения плотность дислокаций осадка зависит от структуры и природы материала подложки и приблизительно соответствует их плотности в подложке. Вместе с тем, электрокристаллизация железа происходит с высоким перенапряжением катода при выделении водорода, которые способствуют увеличению числа активных центров зарождения кристаллитов и торможение их роста [6, 7]. Механические свойства КГП и, прежде всего твердость и износостойкость, зависят от тонкой структуры железной матрицы (величины блоков мозаики, микроискажений и плотности дислокаций). Известно, что наиболее высокими механическими свойствами обладают мелкозернистые железные покрытия. Однако процесс измельчения блоков мозаики ограничен наступлением критической точки, после которой в покрытиях появляются трещины. Введение в железный осадок полупроводниковых частиц карборунда может повлиять на плотность дислокаций и размер блоков, которые являются первопричиной изменения физико-механических свойств покрытий.

Целью данной работы явилось определение закономерностей влияния ЦГП и частиц ДФ на тонкую структуру железной матрицы, а следовательно, и на качество КГП и установление взаимосвязи между характеристиками тонкой структуры и микротвердостью железа.

Методика эксперимента

Электролит-суспензию (ЭС) получали введением в растворы хлорида железа микropорошков карборунда марок М1–М28. Микropорошки предварительно смачивали небольшим количеством проработанного электролита и доводили кислотность рН концентрированной суспензии до 0,6–0,8. Приготовленную суспензию стабилизировали в течение 10–12 часов, контролируя и корректируя рН и содержание в ней ионов железа (III).

Покрyтия осаждали из электролита-суспензии состава, кг/м³: железо двухлористое – 500–600; карборунд (микрoпорошки марок М1, М7, М14, М20, М28) – 40–160. Для определения состава покрyтий, их микротвердости и параметров субструктуры железной основы использовали медные пластины (1×10×120 мм), которые размещали в устройстве вместо неподвижного цилиндра вдоль его образующей. Химическое травление медных образцов осуществляли в растворе азотной кислоты в дистиллированной воде (1:1). Медные образцы опускали в ванну с электролитом-суспензией после включения тока. Опыты проводили по симметричному композиционному ротатбельному униформ-плану второго порядка 2⁴ [8, 9]. Факторами служили: X₁ – частота вращения анода, об/мин; X₂ – катодная плотность тока, А/дм²; X₃ – содержание ДФ в ЭС, кг/м³; X₄ – размер частиц, мкм (табл. 1).

Диапазон изменения факторов и уровни плана были выбраны на основании предварительных экспериментов с учетом охвата области получения качественных покрyтий. Функции отклика представляли в форме уравнений регрессии:

$$y_n = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} x_i^2, \quad (1)$$

где x_i, x_j – кодированные значения факторов; y_n – экспериментальные значения функции; b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коэффициенты регрессии; k – число факторов; n – число опытов.

Таблица 1

Уровни факторов	Код	Натуральные значения факторов			
		X ₁ , об/мин	X ₂ , А/дм ²	X ₃ , кг/м ³	X ₄ , мкм
Основной уровень	0	1500	30	100	М14
Интервал варьирования		500	10	30	7
Верхний уровень	+1	2000	40	130	М20
Нижний уровень	-1	1000	20	70	М7
Звездная точка	+2	2500	50	160	М28
Звездная точка	-2	500	10	40	М1(0)

Расчеты коэффициентов регрессии b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} выполняли по программе, составленной в матричной форме на ЭВМ [8]. С целью полного перебора условий, формирующих свойства КГП и графического анализа функций в программу были включены все коэффициенты. При этом программой предусматривалось сечение поверхности отклика (при варьировании контролируемого фактора x_{ki} в диапазоне кодированных значений от -2 до +2) по плоскостям, отвечающим кодированной величине аргументов: $x = -1; 0; +1$. Построение графиков $y_i = f(x_{ki})$ для каждой модели позволило наглядно судить о характере влияния исследуемого параметра на искомый показатель качества КГП (для каждой модели было получено по 108 графиков). Для описания найденных зависимостей были выбраны некоторые из них, как отражающие характерные особенности процесса.

Образцы, полученные в ЦГП, сравнивали с подобными покрyтиями, осажденными в вертикальном протоке при аналогичных условиях. Вертикальное движение суспензии обеспечивалось в ячейке с двумя каналами, сообщающимися между собой. В одном из каналов размещалась крыльчатка осевого действия, а в другом – анод и образец катод.

Микроструктуру композиционных покрyтий изучали на поперечных шлифах образцов, полученных при исследовании физико-механических свойств и состава покрyтий. Набор образцов закрепляли в металлических обоймах эпоксидной смолой ЭД-6. Подготовку поверхности шлифов осуществляли на абразивных шкурках зернистостью 8 – М40 и М20 – М14 (ГОСТ 10054-82) в потоке охлаждающей воды. Заключительную операцию выполняли на полировальном станке с фетровым диском пастой ГОИ. Тонкую структуру изучали на образцах, полученных для исследования состава покрyтий. Эталон служило армко-железо, отожженное в вакууме при температуре 920 °С в течение 0,5 часа с последующим охлаждением вместе с печью. Образцы и эталон перед снятием дифрактограммы механически не обрабатывали. Плотность дислокаций определяли методом П.Б. Хирша, микроискажения и величину блоков мозаики железа – методом аппроксимации [10–13].

Исследование морфологии и микроструктуры покрyтий проводили с помощью микроскопов МВС-9, МИМ-8, МВИ-6 при увеличении ×100, ×400, ×600 раз. Тонкую структуру покрyтий (размер блоков мозаики, микроискажения, плотность дислокаций) определяли, анализируя дифрактограммы отражений от плоскости (110) и (211) электролитического железа, полученные на дифрактометре ДРОН-3 в кобальтовом излучении.

Микротвердость покрытий определяли по ГОСТ 9450-79 с помощью прибора ПМТ-3 как среднее из 10–15 измерений в различных точках поперечного шлифа.

Экспериментальные результаты

Исследования показали, что центробежное гидродинамическое поле, создаваемое вращением анода, в отличие от известных способов (стационарный – с пропеллерной мешалкой, проточный с насосом) перемешивания формирует в межэлектродном пространстве вихревые потоки из электролита-суспензии, которые активируют поверхности электродов и выравнивают концентрацию дисперсной фазы в пространстве между ними. Композиционные осадки при этом получались равномерными, серо-металлического цвета, имели минимальную шероховатость и отличались от обычных железных покрытий отсутствием слоистости. На микрофотографиях, приведенных на рис. 1–3, показана топография композиционных гальванических покрытий железо-карборунд. В их структуре четко видны частицы ДФ черного цвета, различных размеров и конфигурации на светлом фоне гальванического железа (рис. 1–3). На поперечных шлифах хорошо прослеживаются граница между покрытием и медной подложкой, зона покрытий, нанесенных в период разгона плотности тока и в период заданного токового режима (рис. 1,а, 2,а и б, 3,а). Наиболее четко выражен характер распределения частиц в КГП в зависимости от условий электролиза на шлифах покрытий Fe-SiC M20 (см. рис. 3,а и б). Частицы M20 при низкой плотности тока не удерживаются на поверхности катода, и осаждаются в основном «чистое» электролитическое железо, а при 30 А/дм² они хорошо включаются в покрытие. Для остальных частиц ДФ заметно постепенное, в зависимости от величины зернистости (M14 и M7), включение их в приграничный слой. Таким образом, частицы полупроводниковых материалов, к которым относится карборунд, так же как и частицы диэлектриков (например, электрокорунд белый), не задерживаются на поверхности раздела основы и покрытия, перемещаются растущим осадком в процессе электроосаждения и, следовательно, не влияют отрицательно на адгезию КГП [2]. В целях повышения прочности сцепления покрытий с подложкой, особенно при восстановлении чугунных деталей можно искусственно создавать пограничный слой из «чистого» железа путем увеличения скорости потока электролита-суспензии в начальный период осаждения.

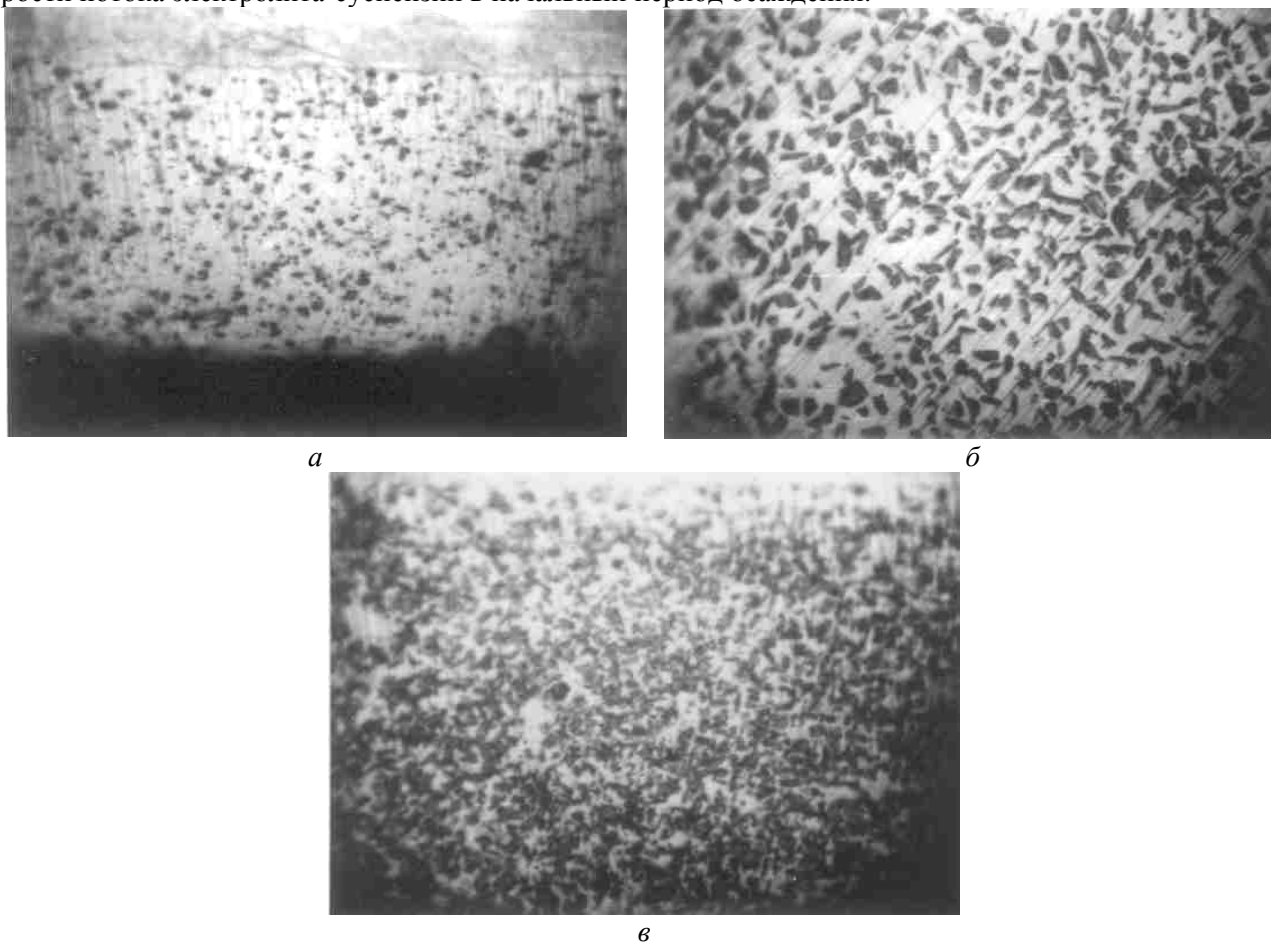


Рис.1. Структура поперечного шлифа КГП железо-карборунд с частицами ДФ М7, нанесенными в центробежном гидродинамическом поле. Содержание SiC: а) 8–10% (об.); б) 18–20% (об.); в) 28–30 % (об.)

Геометрическая конфигурация частиц ДФ в КГП различна. Большинство из них имели удлиненную форму с соотношением длины к ширине в пределах 1,3–1,83. Угол между гранями частиц может изменяться от 40 до 150°.

При уменьшении размеров частиц количество острых углов вершин возрастает и при зернистости М28 достигает 45% [14]. При экстраполировании закономерности изменения углов до частиц М7 количество острых и тупых углов будет примерно одинаково. Это существенный параметр геометрии дисперсной фазы, поскольку может влиять на износостойкость контртел.

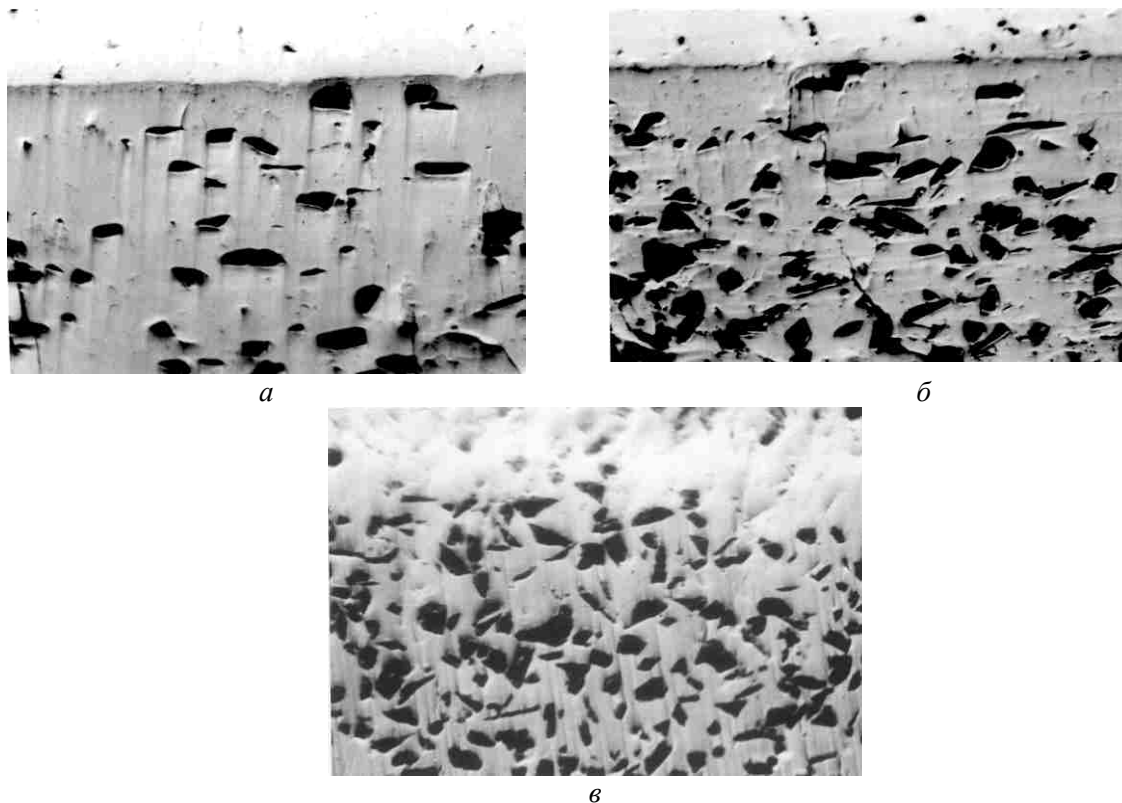


Рис. 2. Структура поперечного шлифа КГП железо-карборунд с частицами ДФ М14, нанесенными в вертикальном протоке. Содержание SiC: а) 8–10% (об.); б) 16–18% (об.); в) 24–26% (об.)

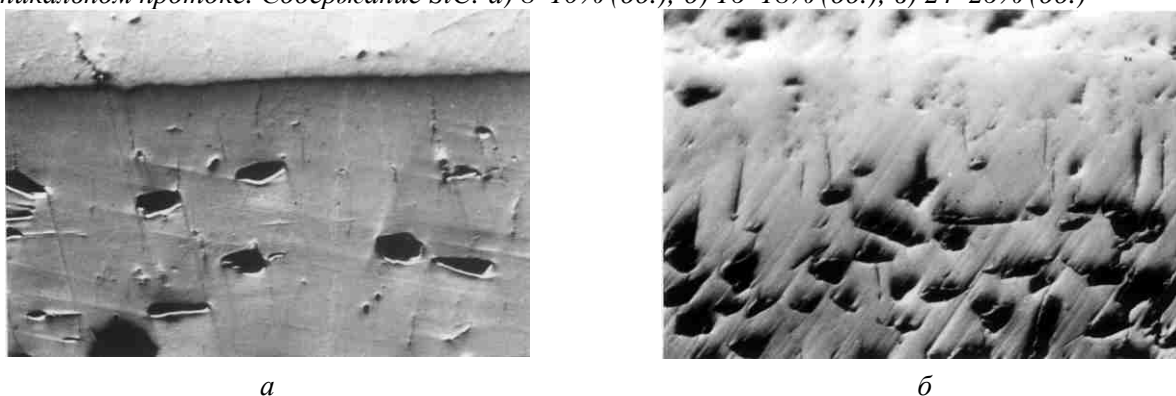


Рис. 3. Структура поперечного шлифа КГП железо-карборунд с частицами ДФ М20, нанесенными в вертикальном протоке. Содержание SiC: а) 8–10 % (об.); б) 16–18 % (об.)

Одной из важных задач при электроосаждении композиций является достижение равномерности распределения ДФ в КГП. Сравнивая микроструктуры одной зернистости ДФ, но разного состава, можно заметить, что при содержании частиц в КГП до 8% (об.) расстояние между частицами превышает их размер в 3–4 раза (см. рис. 1, а–3, а). При этом истинная поверхность КГП уменьшается, а следовательно, и адсорбционная способность покрытий падает [1]. Наоборот, увеличение содержания частиц до 30% может привести к образованию замкнутого скелета из частиц дисперсной фазы и снижению прочности КГП (см. рис. 3, в).

Исследования нанесения КГП Fe-SiC в центробежном гидродинамическом поле (см. рис. 1) и в вертикальном протоке (см. рис. 2 и 3) показали, что в первом случае равномерность распределения ДФ несколько выше. Это объясняется тем, что вихревые потоки ЦГП выравнивают концентрацион-

ные изменения суспензии в кольцевом пространстве системы и способствуют лучшему распределению частиц по поверхности катода.

Рентгенографические исследования структуры железной основы КПП показали, что размер блоков мозаики железа при изменении режимов электролиза варьировал в пределах 425–1105 Å и соответствовал литературным данным для стационарных условий [15, 116]. Эти размеры блоков мозаики получены в 5 опытах при частоте вращения анода 500–1500 об/мин; плотности катодного тока 30–50 А/дм²; содержании ДФ в ЭС 70–130 кг/м³; зернистости частиц ДФ М7-М20 и обусловлены высоким перенапряжением катода и выделением водорода, который способствует активации катода и зарождению центров кристаллизации, но адсорбируется зародышами, препятствует их дальнейшему росту [16]. Вместе с этим, вихревые потоки суспензии также активируют поверхность катода, создают условия для зарождения новых центров кристаллизации и компенсируют убыль ионов железа в прикатодной зоне. Однако в остальных 26 опытах величина субзерен электролитического железа получалась >1500 Å, что во многом является результатом влияния ЦПП ЭС и наличием частиц ДФ в самих покрытиях (возможного развития активной поверхности катода), которые обеспечивают большой резерв по току и позволяют повысить производительность катодного процесса.

Другими важными характеристиками тонкой структуры, определяющими физико-механические свойства электролитического железа, являются плотность дислокаций и величина микроискажений кристаллической решетки. Уравнения регрессии, показывающие их связь с режимами электролиза, имеют вид

$$Y_5 \cdot 10^{-10} = 44,14 + 0,33X_1 + 4,92X_2 + 1,75X_3 - 1,33X_4 + 2,13X_1X_2 + 0,38X_1X_3 - 4,5X_1X_4 - 2,25X_2X_3 + 2,88X_2X_4 + 0,13X_3X_4 + 1,42 X_1^2 - 0,83 X_2^2 + 0,42 X_3^2 - 0,58 X_4^2 \quad (2)$$

$$(F_{T(p=0,05)}(6,16) = 3,92; F_p = 2,39)$$

$$Y_6 \cdot 10^3 = 5,26 + 0,033X_1 + 0,292X_2 + 0,117X_3 - 0,075X_4 + 0,125X_1X_2 + 0,025X_1X_3 - 0,3X_1X_4 - 0,15X_2X_3 + 0,175X_2X_4 + 0,09 X_1^2 - 0,048 X_2^2 + 0,4 X_3^2 - 0,023 X_4^2 \quad (3)$$

$$(F_{T(p=0,05)}(6,16) = 3,92; F_p = 4,2),$$

где Y_5 – плотность дислокаций, см⁻²; Y_6 – величина микроискажений кристаллической решетки.

Анализируя характер изменения параметров субмикроструктуры железа при варьировании режимов электролиза, следует отметить влияние на процесс ряда факторов, которые можно разделить на способствующие процессу кристаллизации и тормозящие его, увеличивающие плотность дефектов железа. Поток электролита-суспензии активирует катод и обеспечивает благоприятные условия кристаллизации, если доставляют к нему достаточное количество разрядоспособных ионов и интенсивно воздействует на поверхность, убирая с нее посторонние частицы (гидроксиды, основные соли железа, водород и др.). С ростом интенсивности потока, количество доставляемых к катоду частиц ДФ увеличивается. Поэтому, несмотря на активирующее действие, начинает проявляться эффект экранирования ими катода и влияние собственных электрохимических свойств на процесс выделения водорода, зарождения и роста кристаллов железа. Следует отметить, что активирующее действие частиц ДФ заметно зависит от их размеров и скорости движения относительно поверхности покрытия. Вместе с тем адагулированные катодом частицы ДФ сильно развивают его поверхность, играя роль трехмерных зародышей кристаллизации.

Содержание частиц в прикатодной области зависит от их концентрации в электролите и интенсивности потока, увлекающего ДФ к катоду. Оба фактора увеличивают присутствие частиц на катоде и усиливают их собственное влияние на процесс кристаллизации железа. С увеличением размеров частиц усиливается их активирующее действие, что должно способствовать уменьшению плотности дислокаций железа и микроискажений. Рост плотности тока, увеличивая поляризацию катода, приводит к ужесточению условий зарождения и роста кристаллов и соответственно к росту плотности его дислокаций и микроискажений.

Отмеченные выше особенности влияния факторов электролиза на кристаллизацию железа в потоке ЭС нашли отражение в уравнениях (2) и (3), характеризующих влияние условий электролиза на плотность дислокаций и величину микроискажений кристаллической решетки. Их характеризуют величина и знак коэффициентов при факторах (X_1 – X_4) их взаимодействия. Наглядное представление о влиянии параметров процесса на формирование дефектов структуры железа дают сечения поверхности отклика модели при заданных значениях анализируемого фактора (рис. 4, 5). Так, экстремальный ход зависимостей $\rho = f(n, C_s)$ и $\varepsilon = f(n, C_s)$ вполне объясняется воздействием потока с частицами ДФ на активность катода и его электрохимические свойства (см. рис. 4,а, в и 5,а,в). Следует заметить, что

интенсивность ЦГП оказывает на плотность линейных дефектов большее влияние, чем содержание частиц в растворе (см. рис. 4,а, б). Действительно, дислокационные дефекты гальванического железа сосредоточены в основном на границах зерен [13, 15, 16]. Влияние посторонних веществ на них определяется прежде всего размером и природой частиц. Крупные частицы карбидов не могут включаться непосредственно в зерна и, следовательно, оказывают значительно меньшее влияние на микрораскажение железа, чем наночастицы, внедряющиеся в решетку кристаллов [16].

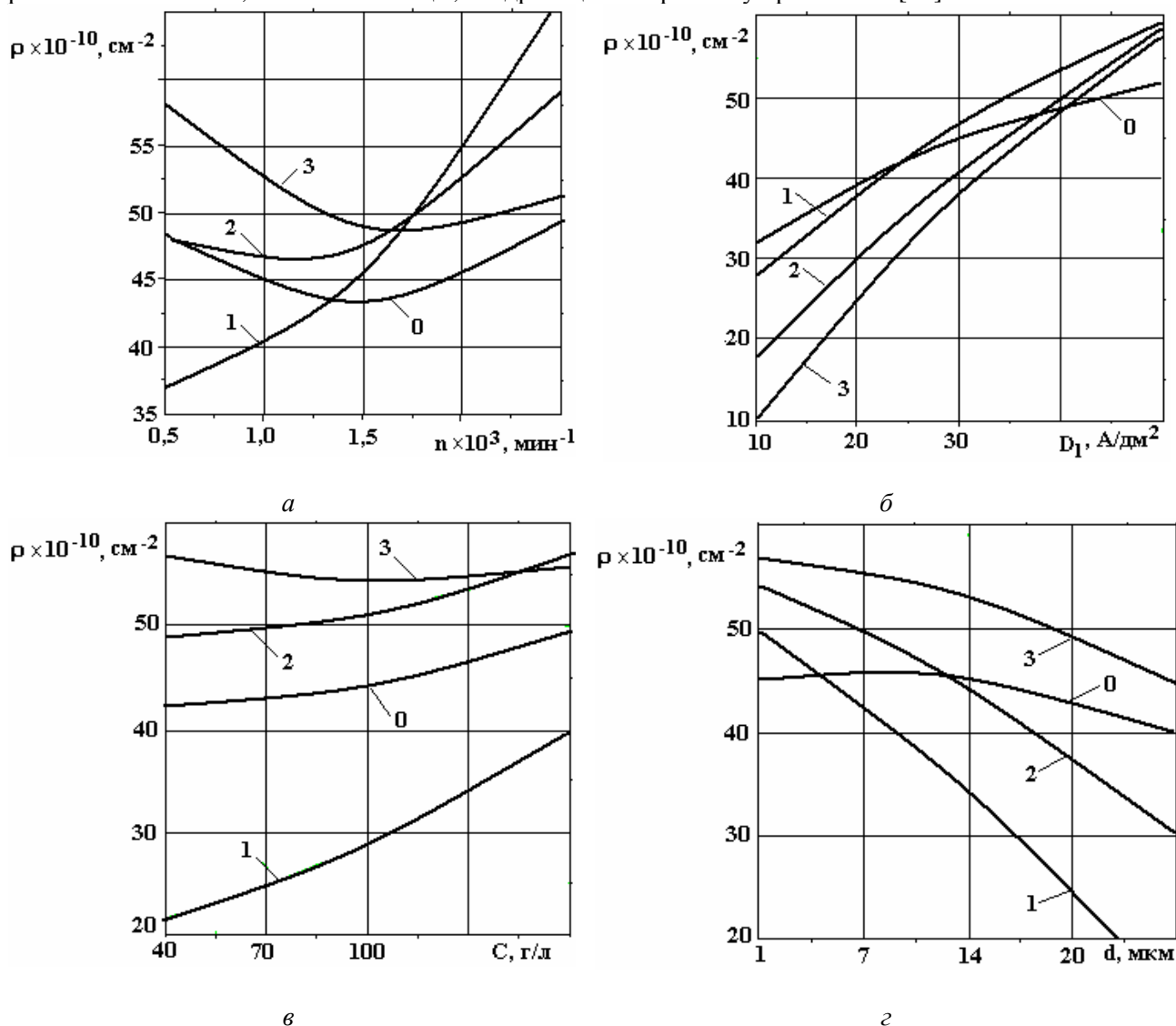


Рис. 4. Влияние скорости вращения анода (а), катодной плотности тока (б), содержания ДФ в ЭС (в) и размеров дисперсных частиц (г) на плотность дислокаций железа:

а) 0 – суммарный график; 1 – $X_4 = -1, X_3 = X_2 = 1$; 2 – $X_4 = 0, X_2 = X_3 = 1$; 3 – $X_4 = X_3 = X_2 = 1$;

б) 0 – суммарный график; 1 – $X_1 = X_3 = -1, X_4 = 1$; 2 – $X_1 = 0, X_3 = -1, X_4 = 1$; 3 – $X_1 = X_4 = 1, X_3 = -1$;

в) 0 – суммарный график; 1 – $X_2 = -1, X_4 = X_1 = 1$; 2 – $X_2 = 0, X_4 = -1, X_1 = 1$; 3 – $X_2 = X_1 = 1, X_4 = -1$;

г) 0 – суммарный график; 1 – $X_3 = X_2 = -1, X_1 = 1$; 2 – $X_3 = -1, X_1 = 1, X_2 = 0$; 3 – $X_3 = -1, X_1 = X_2 = 1$

Увеличение плотности тока значительно повышает плотность дислокаций и величину микрораскажений (см. рис. 4,б, 5,б). Рост величины тока влечет за собой повышение перенапряжения на катоде, а следовательно, и большее число зародышей формируется на его поверхности [13, 16, 17]. При объединении отдельных зародышей в сплошную пленку на границе их срастания возникают дефекты дислокационного характера, которые компенсируют несоответствие в параметрах и ориентировках соседних зародышей [16]. Эти граничные дефекты находятся в прямой зависимости от величины плотности тока и служат источником появления новых центров кристаллизации. Вместе с тем интенсификация ЦГП ($X_1 = -1; 0; +1$) приводит к разделению кривых $\rho = f(D_k)$, наиболее заметному в области малых плотностей тока. С ростом D_k влияние перемешивания ЭС на формирование дефектов структуры уменьшается (см. рис. 4,б, кривые 1–3). Эти особенности изменения субструктуры осадков железа можно объяснить влиянием на процесс электрокристаллизации железа концентрационного

перенапряжения. Активное перемешивание восполняет убыль ионов железа из прикатодного слоя, обеспечивая более благоприятные условия роста кристаллов и соответственно меньшую величину микроискажений, особенно при относительно небольшой скорости процесса (см. рис. 5,б). С ростом скорости электроосаждения железа влияние интенсификации ЦПП на процесс уменьшается.

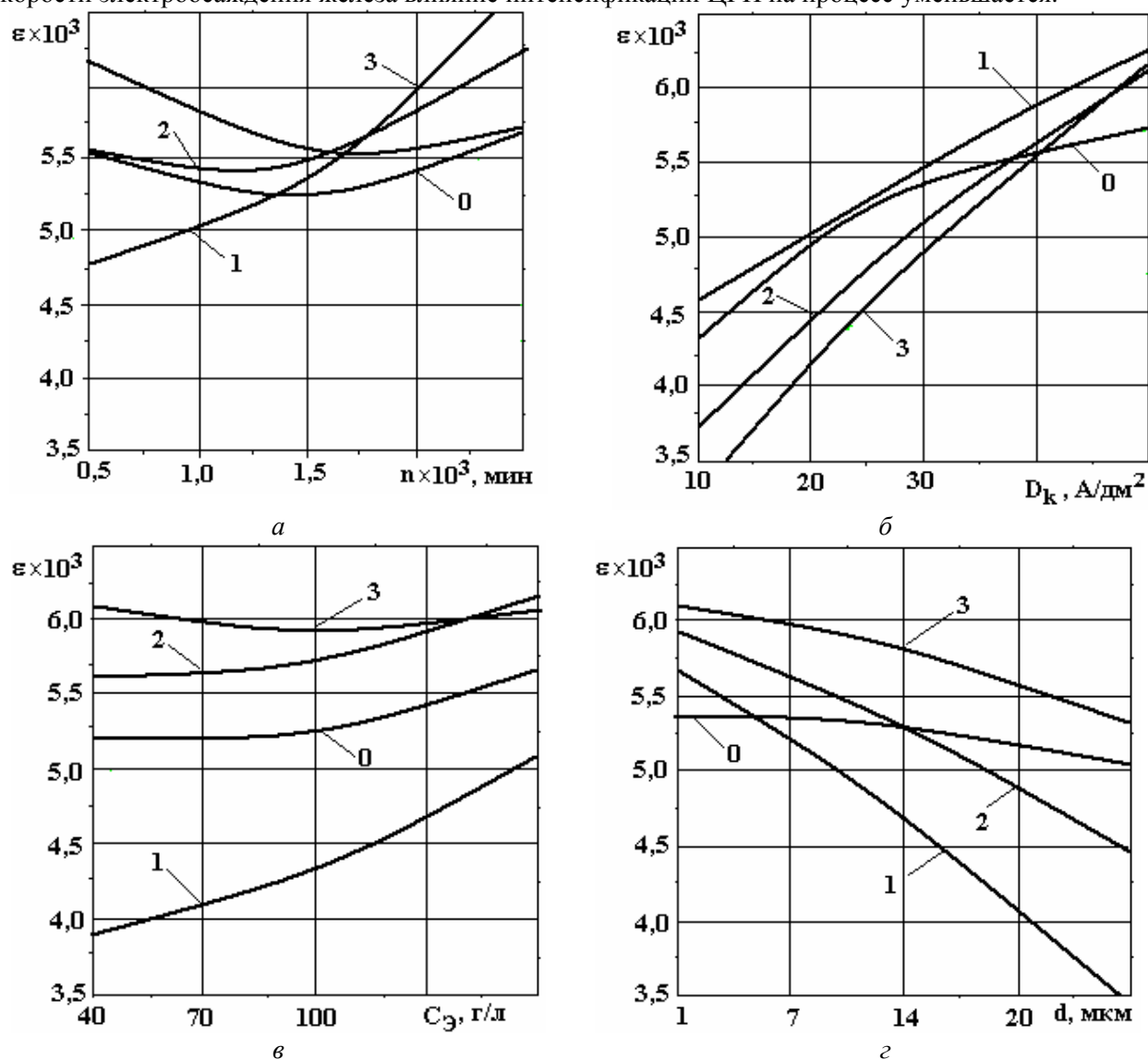


Рис. 5. Влияние скорости вращения анода (а), катодной плотности тока (б), содержания ДФ в ЭС (в) и размеров дисперсных частиц (г) на микроискажение кристаллической решетки железа:

- а) 0 – суммарный график; 1 – $X_4 = -1, X_3 = X_2 = 1$; 2 – $X_4 = 0, X_2 = X_3 = 1$; 3 – $X_4 = X_3 = X_2 = 1$;
 б) 0 – суммарный график; 1 – $X_1 = X_3 = -1, X_4 = 1$; 2 – $X_1 = 0, X_3 = -1, X_4 = 1$; 3 – $X_1 = X_4 = 1, X_3 = -1$;
 в) 0 – суммарный график; 1 – $X_2 = -1, X_4 = X_1 = 1$; 2 – $X_2 = 0, X_4 = -1, X_1 = 1$; 3 – $X_2 = X_1 = 1, X_4 = -1$;
 г) 0 – суммарный график; 1 – $X_3 = X_2 = -1, X_1 = 1$; 2 – $X_3 = -1, X_1 = 1, X_2 = 0$; 3 – $X_3 = -1, X_1 = X_2 = 1$

С ростом содержания частиц в ЭС плотность дислокаций железа увеличивается до некоторого максимума для каждого графика $\rho = f(C_z)$, что соответствует знаку и величине коэффициента регрессии (см. рис. 4,в). Полученная закономерность изменения структуры характеризует процессы образования ее дефектов под влиянием электрохимических свойств частиц ДФ, природа которых отлична от матрицы КГП.

Значительное влияние на плотность линейных дефектов оказывает размер частиц ДФ. Увеличение размера ДФ с 1 до 28 мкм приводит к уменьшению плотности дефектов структуры с $50 \cdot 10^{10}$ до $20 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, так как крупные частицы, обрастая железом, сильно развивают поверхности катода (см. рис. 4,г, кривая 1). При повышении рабочего тока на катоде до 40 А/дм^2 степень воздействия ДФ снижается, сохраняя почти линейную взаимосвязь (см. рис. 4,г, кривая 3).

Одна из причин, порождающих линейные дефекты в осадках железа (в пределах изученных режимов электролиза), заключается, как отмечено выше, в пассивации катода, которая изменяет угол разориентировки между субзернами электролитического железа [13]. Однако изучение дислокацион-

ной структуры КГП железо-карборунд показало, что вихревые потоки ЦПП ЭС депассивируют поверхность катода, наличие частиц карборунда М1-М28 в покрытии снижает плотность дислокации в железной матрице до пределов $1,4 \cdot 10^{11} - 3,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что несколько меньше, чем в литературе [7, 15, 16].

Твердость является одним из основных механических свойств, определяемых тонкой структурой железа [19]. По мнению некоторых авторов она обусловлена включением в структуру железа посторонних частиц, тормозящих движение дислокаций [6, 18]. Вместе с этим твердость как одна из универсальных технологических проб позволяет прогнозировать некоторые физико-механические свойства покрытий, в частности, износостойкость [1, 2], хотя максимальная твердость не всегда соответствует наивысшей износостойкости [19]. Следует отметить, что измерения микротвердости КГП характеризуют твердость его железной составляющей, а общую твердость композиции определяют по правилу смесей, учитывающему состав КГП и природу ДФ. Уравнение регрессии, описывающее зависимость микротвердости железной основы КГП от условий электролиза имело вид:

$$Y_7 = 750 - 6,42X_1 + 22,92X_2 + 21,33X_3 - 2,33X_4 + 27,38X_1X_2 - 3,13X_1X_3 - 19,13X_1X_4 - 9,5X_2X_3 + 23,75X_2X_4 + 26,0X_3X_4 + 0,52X_1^2 - 18,6X_2^2 + 34,77X_3^2 - 2,27X_4^2 \quad (4)$$

($F_{T(p=0,05)}(6,16) = 3,92; F_p = 2,12$),

где Y_7 – микротвердость КГП, кгс/мм².

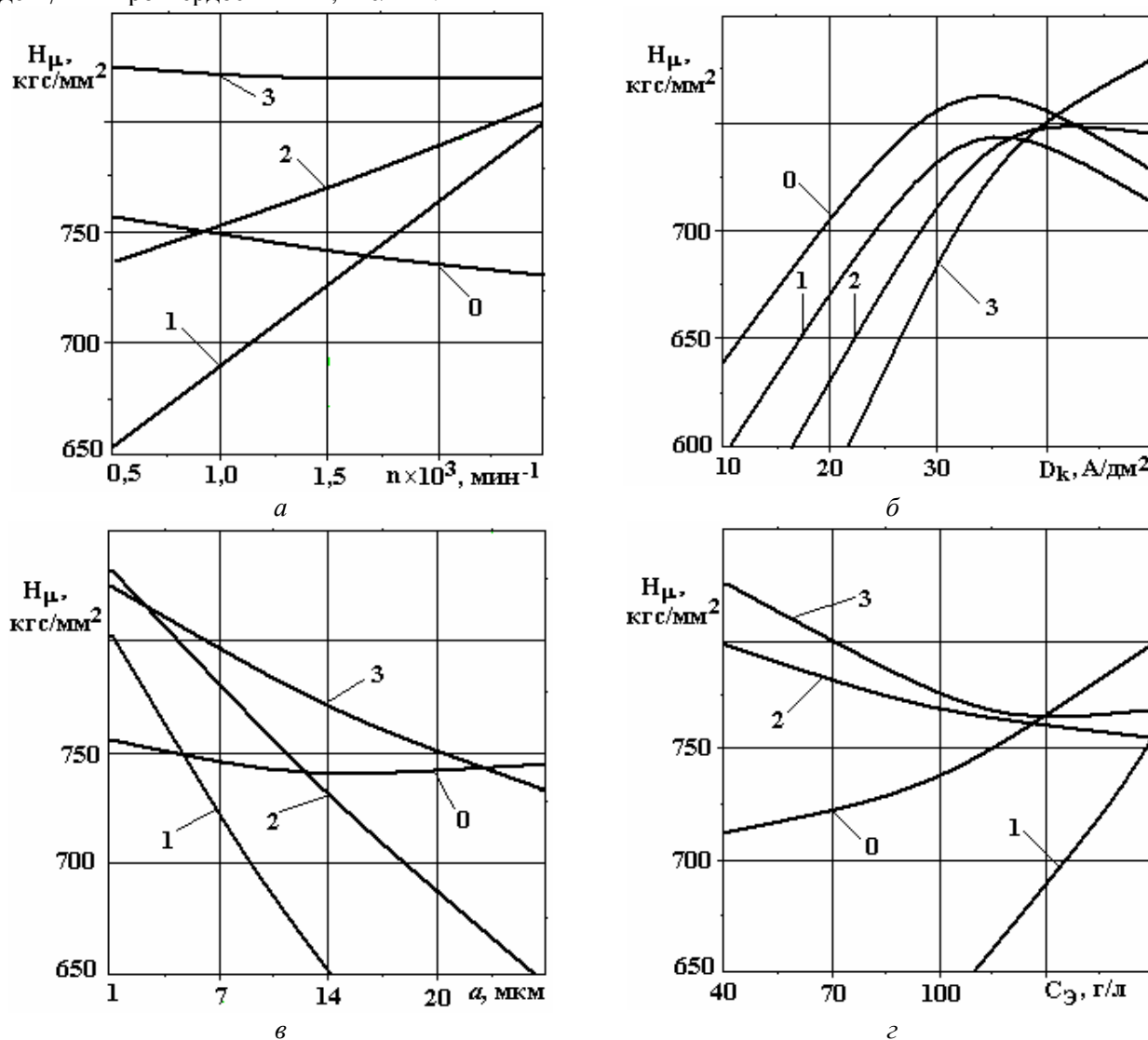


Рис. 6. Влияние скорости вращения анода (а), катодной плотности тока (б), содержания ДФ в ЭС (в) и размеров дисперсных частиц (г) на твердость КГП:

- а) 0 – суммарный график; 1 – $X_4 = -1, X_3 = X_2 = 1$; 2 – $X_4 = 0, X_2 = X_3 = 1$; 3 – $X_4 = X_3 = X_2 = 1$;
 б) 0 – суммарный график; 1 – $X_1 = X_3 = -1, X_4 = 1$; 2 – $X_1 = 0, X_3 = -1, X_4 = 1$; 3 – $X_1 = X_4 = 1, X_3 = -1$;
 в) 0 – суммарный график; 1 – $X_2 = -1, X_4 = X_1 = 1$; 2 – $X_2 = 0, X_4 = -1, X_1 = 1$; 3 – $X_2 = X_1 = 1, X_4 = -1$;
 г) 0 – суммарный график; 1 – $X_3 = X_2 = -1, X_1 = 1$; 2 – $X_3 = -1, X_1 = 1, X_2 = 0$; 3 – $X_3 = -1, X_1 = X_2 = 1$

Графическая интерпретация зависимости твердости от условий электролиза показала, что с увеличением скорости вращения анода в ЭС, содержащем SiC, марки М7, твердость покрытий увеличилась на 150 единиц и достигла 800 кгс/мм² (рис. 6). При наличии в электролите-суспензии SiC марки М14 твердость КГП изменялась сравнительно мало (см. рис. 6,а, кривая 2), а карборунд М20 практически ее не изменял и она оставалась на высоком уровне 810–820 кгс/мм² (см. рис. 6,а, кривая 3).

Сопоставляя данные о влиянии ЦГП и размеров частиц ДФ на микротвердость покрытий можно объяснить ее изменение активирующим влиянием потока суспензии, который с ростом интенсивности значительно влияет на плотность дефектов структуры и микроискажения электролитического железа. Можно заметить, что микротвердость железа достаточно хорошо коррелирует с изменением параметров его субмикроструктуры.

В области образования прочных монолитных осадков (при $D_k \geq 20$ А/дм²) рост интенсивности потока способствует смыву дисперсных частиц, заметно понижающих твердость КГП (см. рис. 6,в). Уменьшение включений водорода и гидроксидов в этой области и стабилизация параметров субмикроструктуры металла способствуют снятию части внутренних остаточных напряжений, что также по А.М. Ваграмяну, Ю.М. Полукарову и др. приводит к уменьшению микротвердости покрытий.

При формировании осадков с большей поляризацией (при $D_k = 30$ А/дм²) вследствие преобладающего влияния на твердость размеров субзерен металла явления активации поверхности металла потоком ЭС при электролизе, вероятно, не могут отражаться радикально на его микротвердости.

Опыты показали, что с увеличением скорости вращения анода при катодной плотности тока 20 А/дм² ($X_2 = -1$) твердость покрытий падала на 160 единиц и достигала 5,4 МПа.

При токе 30 А/дм² ($X_2 = 0$) твердость КГП изменялась сравнительно мало, а при 40 А/дм² ($X_2 = 1$) возрастала до $H_u = 740$ кгс/мм².

С ростом катодной плотности тока микротвердость покрытий изменялась экстремально с максимумом при 30–35 А/дм² (см. рис. 6,б). При этом ячейки, создаваемые вращением анода с числом оборотов $n = 2000$ об/мин, могут быть приняты для получения покрытий с наибольшей износостойкостью.

Анализ показал, что влияние D_k и содержания ДФ в ЭС на твердость осадков имеет преобладающее значение в сравнении с другими факторами электролиза. Соотношение изменений величины откликов $H_u(D_k)$ к $H_u(C_3)$ для принятых в опытах диапазонов изменения катодной плотности тока и скорости вращения анода составляет ~ 2,2. Это объясняется изменением поляризуемости катода, pH прикатодного пространства и структуры КГП.

В число основных факторов формирования КГП, как показали опыты, следует включить численную концентрацию ДФ в электролите-суспензии. Ее увеличение способствовало в основном улучшению свойств КГП. Однако чрезмерное увеличение содержания ДФ в ЭС (200–500 кг/м³ электролита и выше) нецелесообразно по ряду причин: активная действующая концентрация ДФ в электролите незначительна, и наличие большого количества частиц на поверхности катода приводит к ослаблению их адгезии.

Следует отметить, что кривые микротвердости при изменении зернистости ДФ (М7, М14, М20) частиц изменяли свой наклон к оси абсцисс, что, вероятно, связано с непосредственным влиянием ДФ на размеры блоков мозаики железных покрытий.

Изложенное показывает, что получение КГП в ЦГП является новым способом, выгодно отличающимся как от проточного, так и от стационарного с перемешиванием электролита-суспензии. Полученный экспериментальный материал позволит прогнозировать основные параметры электролиза при разработке технологических процессов восстановления и упрочнения деталей машин композиционными гальваническими покрытиями.

Выводы

1. Показана целесообразность применения центробежного гидродинамического поля электролита-суспензии в виде способа нанесения композиционных гальванических покрытий и подтверждена возможность улучшения качества железной матрицы КГП осаждением ЦГП.

2. Установлено, что величина блоков зерна железной матрицы, полученной в ЦГП, при различных условиях электролиза больше 1500Å, что обеспечивает значительный резерв по току и позволяет повысить производительность катодного процесса.

3. Получены математические модели влияния условий электролиза в ЦГП на плотность дислокаций, микроискажение кристаллической решетки и микротвердость покрытий, которые позволяют получить условия покрытий с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 238 с.
3. Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М.: Машиностроение, 1982. 141 с.
4. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Аждер В.В., Чебан В.Ф., Поштару Г.И. Трибологические свойства композиционных гальванических покрытий железо-карборунд // *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova. Fizica şi tehnica*. 1992. Nr.3. P. 89–95.
5. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Ботошану Н.И. Влияние условий электролиза на состав и равномерность композиционных гальванических покрытий // *Электронная обработка материалов*. 1994. № 2. С. 52–57.
6. Мамонтов Е.А., Косов В.П., Козлов В.М. Об интерпретации микроструктуры электрохимического железа // *Электрохимическая обработка металлов*. Кишинев: Штиинца, 1971. С. 161–163.
7. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384с.
8. Новик Ф.С., Арсов Я.Ю. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. М.: Машиностроение, София: Техника, 1980. 304 с.
9. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
10. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 632с.
11. Физика твердого тела: Структура твердого тела и магнитные явления. Спецпрактикум / Ю. И. Авксентьев, З. К. Золина, В. В. Зубенко и др.; Под общ. ред. А. А. Кацнельсона и Г. С. Кринчика. М.: Изд-во МГУ, 1982. 304 с.
12. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1960. 236 с.
13. Козлов В.М. Исследование дислокаций структуры электролитических осадков железа. // *Электрохимическая обработка металлов*. Кишинев, Штиинца, 1971. С. 163–165.
14. Маталин А.А. Технология механической обработки. Л.: Машиностроение, 1977. 464 с.
15. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.
16. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: “СП Интермет Инжиниринг”. 1999. 296 с.
17. Петров Ю.Н. Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий. Душанбе: Таджикиздат, 1957. 150 с.
18. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.И. Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: Штиинца: 1979. 114 с.
19. Гурьянов Г.В. Структура и механические свойства электролитических железных покрытий. Препринт. Кишинев, ИПФ АН МССР, 1989. 62 с.

Поступила 23.06.06

Summary

Influence of centrifugal hydrodynamic field (CHF) of electrolyte-suspension, created by the rotation of the anode in the coaxial cylindrical cathode on the process of electrocrystallization of composite galvanic coverings (CGC) of iron-carborundum is considered. Their micro- and submicrostructures are investigated. The estimation of quality of the coverings deposited in CHF is given. Mathematical models of the influence of conditions of electrolysis in CHF on density of dispositions, microdistortions of a crystal lattice and microhardness of an iron matrix are received. The dependence between parameters of its thin structure and microhardness is found. It is shown, that the size of blocks of a grain under various conditions of electrolysis in CHF exceeds 1500Å that specifies a significant reserve on a current and allows increasing the productivity of cathodic process. The hypothesis of improvement of quality of the iron matrix of CGC obtained in a centrifugal hydrodynamic field is confirmed.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

Ф.Х. Бурумкулов, С.А. Величко, В.В. Власкин, В.И. Иванов, П.А. Ионов, С.А. Понизяйкин

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПАР ТРЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТЯМИ, ЛЕГИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка РАСХН, Россия, 1-й институтский проезд, 1, г. Москва, 109428, Россия

Введение

В настоящее время существуют различные точки зрения на износостойкость и антифрикционность пар трения, рабочие поверхности которых легированы электроискровой обработкой (ЭИО). В гидродинамическом режиме трения, а также при граничной смазке твердые частицы (абразивы) могут снизить несущую способность соединений и привести к их схватыванию в случае перегрузки, или оказывать смазывающие эффекты (графит, дисульфид молибдена и др.), или вызывать восстанавливающий эффект поврежденных поверхностей (порошки меди, свинца, полимеры и др.) [1–7].

Механическое воздействие незакрепленных абразивных частиц на изнашиваемый материал в большей мере зависит от их формы и соотношения механических свойств абразивной частицы и изнашиваемой поверхности, действующих нагрузок.

Если усилия нагружения частицы в более мягкий материал меньше, чем разрушающие, то в этом случае износостойкость будет определяться условиями шаржирования абразива и свойствами более твердого материала, который будет изнашиваться уже закрепленным абразивом.

Так, например, М.М. Тененбаум [5] лабораторно-стендовыми испытаниями на машине трения М-1 по схеме ролик–колодка показал, что скорость изнашивания пары трения с бронзовой колодкой после введения в смазку абразивных частиц выросла в 66,625 раза, чем при изнашивании в чистом масле (табл. 1).

Таблица 1. Триботехнические показатели пар трения при режиме испытания: давление 1,25 МПа, линейная скорость скольжения 0,42 м/с, путь трения 7500 м

Колодка			Ролик			Коэффициент трения f
Материал	HV, МПа	W, мг	Материал	HV, МПа	W, мг	
Чистое масло – автол 6						
БрАЖ9-4	1380	1,7	Сталь 45	2750	0,7	-
В автол 6 введен 7,7% по массе кварцевый песок размерами частиц 0,1–0,2 мм						
БрАЖ9-4	1380	112,0	Сталь 45	2750	45,5	0,015–0,02
Сталь 20Х цементованная	6400	4,9	Сталь 45	2920	4,3	0,015–0,017
Сталь 20Х	4150	41,8	Сталь 45	3200	53,4	–

В первом и втором случаях бронзовая колодка изнашивается больше стального ролика, то есть шаржирование абразивных частиц играет меньшую роль, чем их раздробление при входе в контакт.

При увеличении удельных давлений до 5,0 МПа относительная износостойкость сопряжения сталь–бронза снизилась с 17 до 3 раз. Это объясняется тем, что с увеличением удельного давления повышается тепловая напряженность контакта трущихся тел и появляется преимущество бронзы перед сталью, имеющей меньшую теплопроводность.

При замене колодки на сталь 20Х скорость изнашивания пары трения снизилась в 1,65 раза, а на сталь 20Х цементованную – в 17 раз, то есть с ростом твердости колодок относительная износостойкость пары трения растет.

В связи с этим представляет интерес, как изменится интенсивность изнашивания сопряжения ролик – колодка при упрочнении рабочей поверхности ролика и колодки из бронзы электроискровым легированием.

Методика и теория эксперимента

Надежность трущегося соединения зависит не только от твердости поверхностей, но и от расположения в ней материалов по твердости и площади трения. Соединения, образованные скользящими поверхностями, имеющими разные твердости и размеры площадей трения, условно различают на прямые – $H_1 > H_2$; $F_1 < F_2$ и обратные – $H_1 < H_2$; $F_1 < F_2$, где H_1, H_2 – твердости поверхностей трения; F_1, F_2 – соответствующие площади поверхностей.

Обратные пары трения более стойки против заедания. Они дают при заедании меньшие силу трения и повреждение поверхностей. Различие в работе прямых и обратных пар трения состоит в том, что при перегрузке пластическая деформация образца с меньшей твердостью препятствует нормальной работе пары, в результате чего возрастают силы трения, увеличивается повреждение поверхности, и пара быстро выходит из строя. В обратных парах трения при перегрузке пластическая деформация образца с меньшей твердостью не препятствует работе пары вследствие пластического течения поверхностного слоя материала.

Как известно [4], для того чтобы снизить коэффициент трения, необходимо создать условие, при котором прочность возникающих молекулярных связей на поверхности трения была меньше прочности нижележащих слоев. Это достигается введением на поверхность трения металлических пленок из олова, меди, бронзы, алюминия, свинца и их сплавов, полимерных материалов.

Цель работы заключается в создании пары трения применительно к ротору (сталь 40Х, HV445-452, $R_a 0,320$), который вращается с частотой до 28000 об/мин в бронзовом подшипнике (БрОС10-10, HV170-180, $R_a 0,32$) с периодическим режимом «пуск-остановка». Анализ причин отказа исследуемого сопряжения турбокомпрессора показал [1], что износ пары трения происходит из-за наличия абразивных частиц в контакте.

В реальных условиях эксплуатации турбокомпрессоров интенсивность изнашивания бронзового подшипника в 3,5 раза превышает интенсивность изнашивания вала ротора. Следовательно, абразив практически не шаржируется на поверхности подшипника, разрушаясь у входной кромки или перекатываясь по поверхности трения, уносится маслом из зоны трения.

Расчетно-экспериментальным способом установлено [1], что легирование рабочих поверхностей пар трения вал ротора–подшипник будет эффективно, если соотношения их интенсивностей изнашивания, в режиме трения без абразива в масле, будет соответствовать условию

$$I_n = 3,82 \cdot E_{np}^{3,93} \cdot \Delta_{np}^{1,63} \cdot \left(\frac{H_B}{R_B} \right)^{0,326} \cdot \left(\frac{k_1 f}{\sigma_0} \right)^{t_y} \leq 0,33 \cdot I_n, \quad (1)$$

где I_n, I_n – интенсивности изнашивания легированных и новых сопряжений, E_{np} – приведенный модуль упругости контактирующих материалов; Δ_{np} – приведенный комплексный параметр шероховатости исследуемых поверхностей; H_B – высота волны твердого материала; R_B – радиус вершины волны твердого материала; k_1 – коэффициент, характеризующий напряженное состояние на контакте, зависящий от природы материала; f – коэффициент трения; σ_0 – параметр фрикционной усталости; t_y – показатель кривой фрикционной усталости при упругом контакте.

Анализ зависимости (1) показывает, что снизить интенсивность изнашивания пары трения можно за счет уменьшения приведенного комплексного параметра шероховатости исследуемых поверхностей, который определяется по формуле

$$\Delta_{np} = \frac{R_{\max}}{r \cdot b^v}, \quad (2)$$

где R_{\max} – расстояние между наибольшим выступом и наименьшей впадиной; b, v – параметры кривой опорной поверхности; r – радиус закругления выступа профиля твердого материала.

Из формулы (2) следует, что для уменьшения комплексного параметра шероховатости необходимо увеличение радиуса кривизны вершин микронеровностей, что в наибольшей степени достигается при электроискровой обработке поверхностей [1].

Известно, что профили с «масляными карманами» лучше удерживают смазку на поверхностях пары трения.

В работе за критерий несущей способности шероховатой поверхности с масляными карманами принят параметр [1]:

$$\Omega = \frac{\bar{R}_{\text{МК}}(Y)}{3} \left\{ \exp \left[-b \left(\frac{Y}{R_{\text{исх}}^{\text{max}}} \right)^v \right] \right\}^2, \quad (3)$$

где $\bar{R}_{\text{МК}}$ – глубина масляных каналов; $\left(\frac{Y}{R_{\text{исх}}^{\text{max}}} \right)$ – отношение текущего сечения к максимальной высоте шероховатости профиля.

Установлено [1], что условная толщина «масляных карманов» Ω у восстановленных поверхностей в 2,61–12,9 раза больше, чем у новых. Следовательно, поверхности, обработанные методом ЭИО, должны обладать лучшей работоспособностью по сравнению с новыми поверхностями.

При трении двух твердых тел в смазочной среде с незакрепленным абразивом существует оптимальное значение твердости мягкого материала, ниже которого наблюдается возрастающая зависимость износа контртела от твердости мягкого тела, а выше его – падающая зависимость [4–7]. Как правило, расчетными методами не удастся определить значение оптимальной твердости.

Постановка эксперимента

Исследовались пары трения: эталонная (новая) ролик - сталь 40X (HV445–452, Ra 0,320); колодка – бронза БрОС10-10 (HV170–180, Ra 0,32) и обработанные электроискровым методом: 1) ролик – сталь 40X+ сталь 85 (HV 452–494, Ra 0,80); колодка – БрОС10-10 (HV 170-180, Ra 0,32); 2) ролик – сталь 40X+ сталь 85 (HV452–494, Ra 0,80); колодка – БрОС10-10+Ni+БрОС10-10 (HV210–220, Ra 0,80); 3) ролик 40X+сталь 85 (HV452–4494, Ra 0,80); колодка – БрОС10-10+Ni+БрАЖ9-4 (HV225–235, Ra 0,80).

Ролики обрабатывались на модернизированной установке «Элитрон-22БМ» с использованием устройства КПМ–20, установленного на токарно-винторезном станке. Технологические нормы обработки: ролик (режим 4, $d_{\text{эл}}=4$ мм, частота вращения электрода 3000 об/мин, частота вращения ролика 11,2 об/мин, подача электрода $s=0,19$ мм/об, производительность обработки $\Pi = 2,5$ мин/см²). Колодки обрабатывались на модернизированной установке «Элитрон-22БМ»:

– при нанесении никеля: режим 5, частота импульсов 250 Гц, $d_{\text{эл}}=3,2$ мм, производительность наплавки 0,5 мин/см²;

– при нанесении БрОС10-10: режим 5, частота импульсов 200 Гц, $d_{\text{эл}}=3,2$ мм, производительность наплавки 3,5 мин/см².

Триботехнические испытания проводились в соответствии с ГОСТом 23.224–86 на машине трения 2070 СМТ-1 по методу группы А в режиме на грани заедания по схеме трения «ролик – колодка» (рис. 1) в чистой смазке (АС-8) и с добавлением в смазку 7,7% по массе кварцевого песка с размерами частиц 0,1–0,2 мм при скорости относительного скольжения 0,78 м/с. Метод смазывания – окунание в чистое масло и в масло с абразивом.

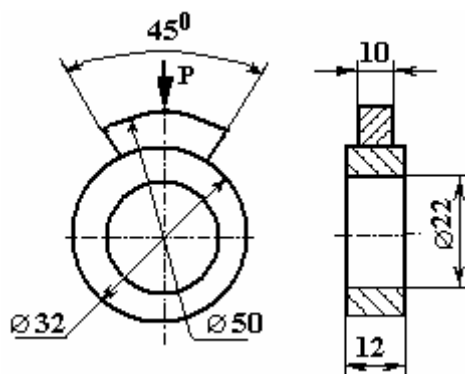


Рис. 1. Схема трения

Объем каждой партии образцов составлял 3 шт. К испытаниям допускались образцы с расхождением по микротвердости не более 15%.

Триботехнические испытания состояли из трех этапов: притирки, приработки (испытание на грани заедания) и длительных стационарных износных испытаний. Предварительная приработка пары трения проводилась непосредственно на машине трения под нагрузкой 0,5 МПа по достижении площади их взаимного прилегания не менее 90% от номинальной расчетной поверхности контакта. После обеспечения указанного прилегания образцы маркировали, промывали в бензине или ацетоне, высушивали и далее подвергали взвешиванию. Взвешивание каждого образца на аналитических весах модели ВЛР–200 с ценой деления 0,1 мг осуществляли 3 раза.

В процессе испытаний на грани заедания непрерывно регистрировались момент трения, температура масла в камере и зоне трения. По результатам обработки диаграмм определялись максимальная $P_{м.п}$ и оптимальная $P_{оп}$ несущие способности соединения, минимальный $f_{min}(P_{оп})$ и максимальный $f_{max}(P_{м.п})$ коэффициенты трения, температура масла в момент достижения нагрузки $P_{м.п}$. Затем, не вводя образцы в состояние задира (схватывания), нагрузку ступенчато снижали.

Стационарные износные испытания проводили в фиксированном режиме при нагрузке $P_{оп}$. Время стационарных испытаний составляло 100 часов.

После каждого вида испытаний образцы промывали, просушивали, затем взвешивали. Износ образцов определялся методом профилографирования по ГОСТу 27860-88, сущность которого заключается в том, что значение износа определяют как разницу высот профиля до и после изнашивания.

Интенсивность изнашивания пары в целом J_{Σ} определяли как сумму интенсивностей изнашивания элементов пары $J_{\Sigma} = J^p + J^k$.

Обсуждение результатов

Результаты испытания на грани заедания исследуемых пар трения в чистом масле представлены в табл. 2.

Таблица 2. Триботехнические характеристики пар трения на грани заедания

Подвижный образец		Неподвижный образец		$P_{оп}$, МПа	$P_{м.п}$, МПа	f_{min}
Ролик	Электрод	Колодка	Электрод			
Чистое масло АС-8						
40Х	-	БрОС10-10	-	6,33	9,6	0,0173
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрОС10-10+ Ni + БрАЖ9-4	7,33	10,66	0,0143
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрОС10-10	7,00	11,33	0,0127
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрАЖ9-4	7,00	11,00	0,0133
В АС-8 введен 7,7% по массе кварцевый песок с размерами частиц 0,1-0,2 мм						
40Х	-	БрОС10-10	-	-	-	0,018–0,21
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрОС10-10	6,00	9,1	0,014–0,018

Из табл. 2 следует, что лучшими триботехническими характеристиками обладает пара трения ролик из стали 40Х с покрытием сталью 85–колодка из бронзы БрОС10-10 с покрытием Ni + БрОС10-10.

На рис. 2 представлены значения максимальных нагрузок, характеризующих предзадириное состояние пар трения и оптимальных, при которых коэффициенты трения имеют минимальные значения.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальные и оптимальные нагрузки, которые могут воспринимать эталонные пары трения, на 16–18% меньше, чем для обработанных методом ЭИО пар, а коэффициент трения пары ролик из стали 40Х с покрытием сталью 85–колодка из бронзы БрОС10-10 с покрытием Ni + БрОС10-10 на 36% меньше, чем у эталонной пары сталь 40Х – БрОС10-10.

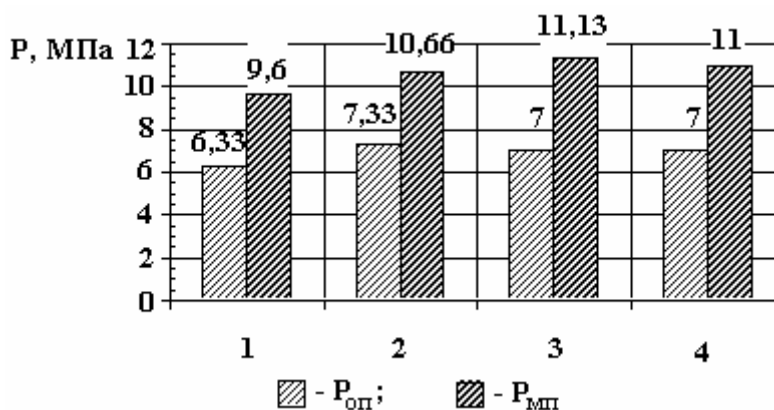
Длительные стационарные испытания по определению интенсивности изнашивания проводились при оптимальных нагрузках $P_{оп}$ для каждой исследуемой пары. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Следовательно, при трении в чистом масле интенсивность изнашивания сопряжений, обработанных электроискровой наплавкой, ниже, чем у эталонной пары трения.

Таким образом, условие [1], что

$$\bar{I}_л \leq 0,33 \cdot \bar{I}_н,$$

где $\bar{I}_л, \bar{I}_н$, – соответственно средняя интенсивность изнашивания легированных и новых пар трения, выполняется для второй и четвертой пар трения.



- 1 – 40Г – БрОС10-10 (эталонный образец);
 2 – 40Г+сталь85 – БрОС10-10;
 3 – 40Г+сталь85 – БрОС10-10+Ni+БрОС10-10;
 4 – 40Г+сталь 85 – БрОС10-10+Ni+БрАЖ9-4

Рис. 2. Графики максимальных и оптимальных нагрузок новых и обработанных методом ЭИО пар трения при испытании в чистом масле

Таблица 3. Интенсивность изнашивания новых и обработанных методом ЭИО пар трения

Подвижный образец		Неподвижный образец		\bar{I}_p	\bar{I}_k	\bar{I}_Σ
Ролик	Электрод	Колодка	Электрод			
Чистое масло АС-8						
40Х	-	БрОС10-10	-	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$6,62 \cdot 10^{-10}$	$8,52 \cdot 10^{-10}$
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрОС10-10 + Ni + БрАЖ9-4-	$1,70 \cdot 10^{-12}$	$2,96 \cdot 10^{-10}$	$2,98 \cdot 10^{-10}$
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрОС10-10	$1,17 \cdot 10^{-12}$	$1,68 \cdot 10^{-10}$	$1,69 \cdot 10^{-10}$
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрАЖ9-4	$1,83 \cdot 10^{-12}$	$4,13 \cdot 10^{-10}$	$4,15 \cdot 10^{-10}$
В АС-8 введен 7,7% по массе кварцевый песок с размерами частиц 0,1-0,2 мм						
40Х	-	БрОС10-10	-	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$8,32 \cdot 10^{-9}$	$8,62 \cdot 10^{-9}$
40Х	Сталь 85	БрОС10-10	Ni + БрОС10-10	$0,11 \cdot 10^{-12}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$1,59 \cdot 10^{-9}$

Примечание: I_p, I_k, I_Σ – интенсивность изнашивания ролика, колодки, пары соответственно.

Триботехнические испытания с абразивом в смазке трех пар эталонных образцов сталь 45 (ролик) – БрОС10-10 (колодка) и трех пар экспериментальных образцов, на ролик которых наплавлена методом ЭИО сталь 80, а поверхность колодки легирована никелем с последующей наплавкой на эту поверхность матричного материала БрОС10-10 толщиной 60 мкм, показали (табл. 3), что

$$\frac{\bar{I}_{\text{экспер.}}}{\bar{I}_{\text{эталон}}} = \frac{1,59 \cdot 10^{-9}}{8,62 \cdot 10^{-9}} = 0,18.$$

Выводы

Электроискровая обработка изношенных рабочих поверхностей вала ротора и подшипника позволяет не только восстанавливать детали, но и значительно повышать износостойкость восстановленного соединения в режиме абразивного трения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика) // Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В. и др. Саранск, 2003. 504 с.
2. Мулин Ю.И., Метлицкая Л.П., Климова Л.А. и др. Исследование износостойкости и жаростойкости титановых сплавов после электроискрового легирования // Принципы и процессы создания неорганических материалов. Хабаровск, ДОАН РФ, 2002. С. 220–221.
3. Трение и модифицирование материалов трибосистем // Машков Ю.К., Полещенко К.Н., Поворознюк С.Н., Орлов П.В. М., Наука, 2000. 280 с.
4. Гаркунов Д.Н., Поляков А.А. Повышение износостойкости деталей конструкций самолетов. Изд.2-е. М.: Машиностроение, 1974. 200 с.
5. Тененбаум М.М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин при абразивном изнашивании. М.: Машиностроение, 1966. 326 с.
6. Ямпольский Г.Я., Крагельский И.В. Исследование абразивного износа элементов пар трения. М.: Наука, 1973. 64 с.
7. Вайнштейн В.Э., Прондзинский А.М. Применение метода радиоактивных индикаторов для оценки способности подшипниковых материалов поглощать абразивные частицы, находящиеся в смазке // Трение и износ в машинах. Т..XV. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 47–58.

Поступила 20.06.06

Summary

It is shown that at the friction of two solid bodies in the lubricant medium with unfixed abrasive there is the optimum value of soft antifriction material hardness. At the values lower than the optimum one a strong increase of wear intensity takes place. A possibility of friction pairs fabrication by electro-spark machining of working surfaces ensuring the optimal ratio of hardnesses and the minimum wear intensity is investigated.

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ

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

***Технический университет Молдовы,*

**** Технический Университет Клуж-Напока
ул. Константин Дайковицу, 15, 4000-20, г. Клуж-Напока, Румыния*

Введение

Электрохимическое железнение получило широкое применение при восстановлении и упрочнении рабочих поверхностей деталей машин [1]. Вместе с тем, расширение номенклатуры восстановленных деталей (применение метода к деталям, подвергнутым интенсивному износу, воздействию агрессивных сред, знакопеременным нагрузкам и т.д.) связано с поиском путей улучшения физико-механических свойств и повышения коррозионной стойкости электролитического железа. Это достигается введением в состав электрохимического материала металлических и неметаллических добавок, то есть образованием композитов на основе железа и его сплавов.

Композиционные материалы сочетают свойства основных материалов - металлических матриц (термическую и электрическую проводимость, пластичность) и упрочняющих материалов (механическую стойкость при высоких температурах, коррозионную стойкость, высокую твердость). Благодаря этим свойствам композиционные материалы применяются в машиностроении, электронной промышленности и рассматриваются как перспективные материалы, обеспечивающие выход продукции на новый качественный уровень. Процессы электроосаждения позволяют получать широкую гамму композиционных материалов с различными специальными свойствами, включая твердые износостойкие покрытия. Введение в металлическую матрицу дисперсных частиц различной природы (окислов металлов, карбидов, сульфидов и др.) повышает износостойкость, жаростойкость, улучшает структуру и микротвердость покрытия [2–4].

В настоящей статье представлены результаты исследований структуры, физико-механических свойств электрохимических композиционных покрытий на основе железа и железокобальтового сплава, а также эксплуатационные испытания покрытий, нанесенных на активные поверхности рабочих органов почвообрабатывающих машин (лемеха плугов), подвергнутых интенсивному абразивному износу в процессе эксплуатации.

Методика исследования

Покрытия осаждали из электролитов следующего состава, г/л:

железные покрытия: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 450; железокобальтовые покрытия: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 450, CoSO_4 – 50; $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (калий-натрий винилокислый) – 4–6.

В качестве упрочняющих добавок применяли микропорошки окиси алюминия, карбида бора, окиси силиция различной дисперсности (М2; М7; М-14; М-28; М-40).

Во всех экспериментах рН электролита поддерживали в пределах 0,8–1,0, температуру электролитов – 50–55°C, плотность тока – 20 ± 1 А/дм².

Подготовка поверхности перед нанесением покрытия осуществлялась стандартными методами, обеспечивающими высокую прочность сцепления электрического материала с металлической основой. Возможность применения покрытий при восстановлении и упрочнении деталей машин оценивали, исследуя структуру и абразивную износостойкость образцов. При этом контролем служили абразивные бруски марки 25А6PS, GOST 2456. Износостойкость изучалась на машине трения СМЦ-2 по схеме «ролик-колодка». Толщина покрытий составляла 0,4–0,5 мм. Испытания проводили

при нагрузках 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 МПа. Перед испытанием каждая пара прирабатывалась при нагрузке 0,6 МПа в режиме 24–28 часов [5].

Кинетику окисления покрытий изучали на дериватографе типа MOM в диапазоне 20–1000°C со скоростью увеличения температуры 5°C/мин [6].

Морфологию покрытий и композиций изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5600LV. Определение локального химического состава и распределение химических элементов выполнены с помощью системы SEM и INGS Energy EDS. Исследование структуры композиций проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-5 в кобальтовом излучении [7]. Расчет параметров микроструктуры, блоков мозаики и микроискажений осуществляли по методике [8].

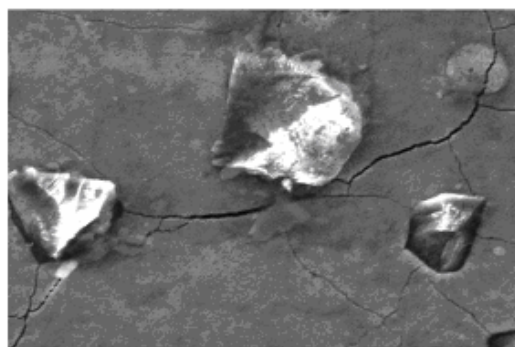
Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности осажденного композита FeCo–Al₂O₃, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Твердые частицы окиси алюминия равномерно распределены в металлической железокобальтовой матрице. Наблюдается также достаточно прочное внедрение остроконечных полигональных частиц окиси алюминия в металлическую матрицу. В покрытии наблюдаются трещины, причиной которых могут быть остаточные внутренние напряжения, возникающие в процессе электроосаждения. Когда эти напряжения достигают определенного критического порога, материал начинает разрушаться и в матрице появляются трещины. Эти трещины развиваются с ростом толщины покрытия. Их появление и развитие могут регулироваться рН раствора и добавками, которые ингибируют возникновение остаточных внутренних напряжений.



200 μm

Electron Image 1



40 μm

Electron Image 1

Рис. 1. Структура композита FeCo – Al₂ O₃, полученная на сканирующем электронном микроскопе

На рис. 2 представлена структура FeCo–матрицы. Замечены кристаллы пирамидальной формы с размером менее 500 нм. Размеры большинства кристаллов находятся в нанометрической области.

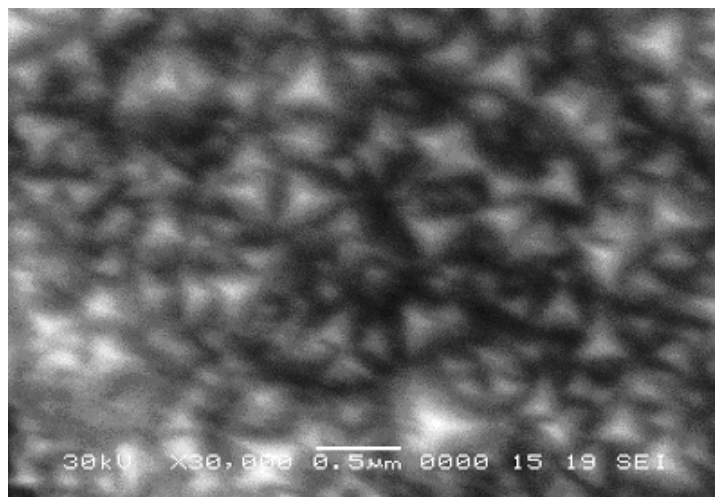
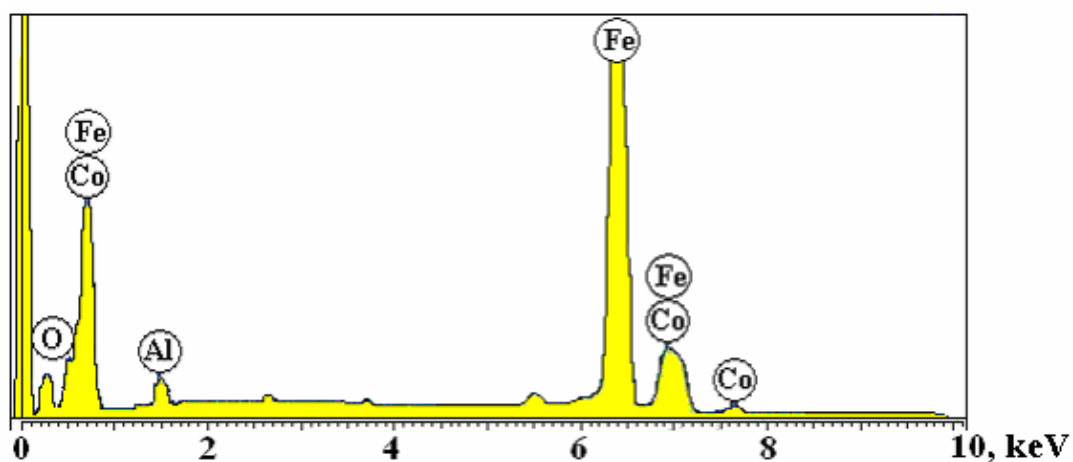
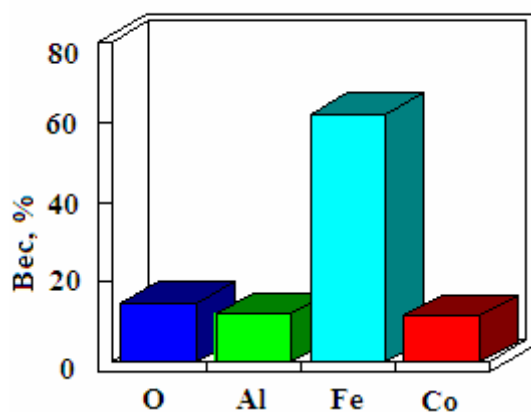


Рис. 2. Структура электроосажденной металлической матрицы железо-кобальт. Нанокристаллы в форме треугольных пирамид развиваются с возрастанием граней роста (111), причем угол между поверхностями остается постоянным. Этот рост имеет место благодаря осаждению двумерных зародышей на плоскостях растущей грани (111).



a

Количественные результаты



б

Рис. 3. Химический состав композиционного покрытия FeCo – Al₂ O₃. *a* – спектр компонентов; *б* – химический состав

Анализ химического состава композиционных слоев и покрытий, изученного методом (EDS), представлен на рис. 3. Композиционные слои являются достаточно чистыми, без примесей и содержат только железо, кобальт, алюминий и кислород. Другие элементы, кроме вышеуказанных, из раствора в покрытие не переходят. Установлено, что сплав Fe – Co состоит из 74,15 % железа и 14,09% кобальта. Диаграмма бинарной системы Fe – Co свидетельствует о том, что сплав представляет собой твердый раствор Fe_α (Co), подобный соединениям, которые образуются при химической кристаллизации из газовой фазы.

Структурный анализ фаз проведен методом рентгеновской дифракции. На рис. 4 показана дифрактограмма сплава FeCo – Al_2O_3 . Параметры дифракционных линий сравнивались со стандартами для идентификации фаз. Это сравнение показывает, что анализируемый объект состоит из двух фаз: FeCo и Al_2O_3 . Не обнаружены отдельные линии, которые идентифицируют кобальт. Это подтверждает тот факт, что атомы кобальта образуют твердые растворы замещения с железом. Образование этих растворов возможно, потому что атомы железа и кобальта имеют близкие по величине атомные радиусы (0,24 нм – для железа и 0,125 нм – для атомов кобальта). Дифрактограмма слоев показывает расширение дифракционных линий около 1° для Fe_α (Co) фазы, характерное для наноструктур. Это расширение является результатом присутствия остаточных внутренних напряжений 2-го порядка, вызванных замещением атомов железа атомами кобальта в кристаллической решетке. Отсутствуют внутренние напряжения 1-го порядка, так как образующие пирамидальные кристаллы единичные. Остаточные внутренние напряжения первого порядка проявляются на уровне отдельных кристаллов, объединенных по границам зерен. Можно предположить, что отсутствие напряжений 1-го порядка связано с образованием трещин в покрытии. Уменьшение интенсивности линии (110) и возрастание интенсивности линии (211) показывают наличие дефектов в этих плоскостях типа вакансий, полученных во время электроосаждения, так как некоторые атомы железа и кобальта не могут внедриться в эти кристаллические плоскости [9, 10].

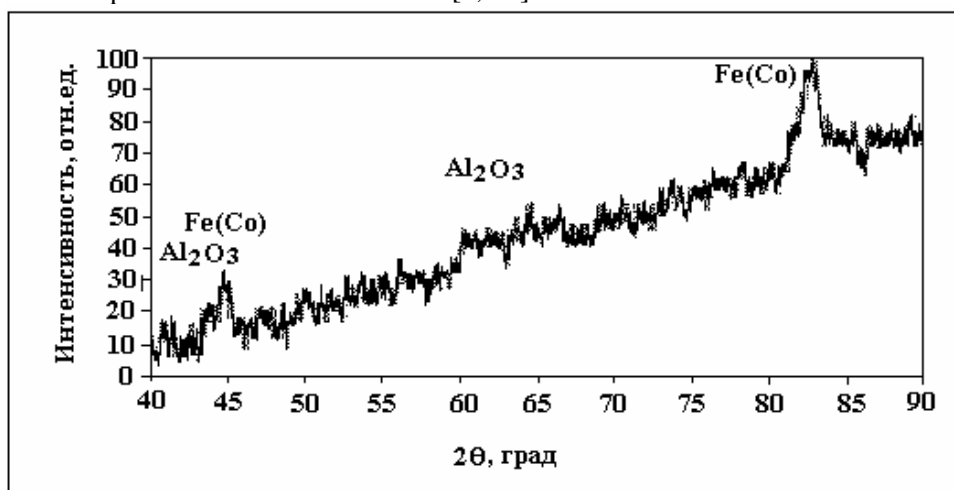


Рис. 4. Дифрактограмма композита FeCo – Al_2O_3

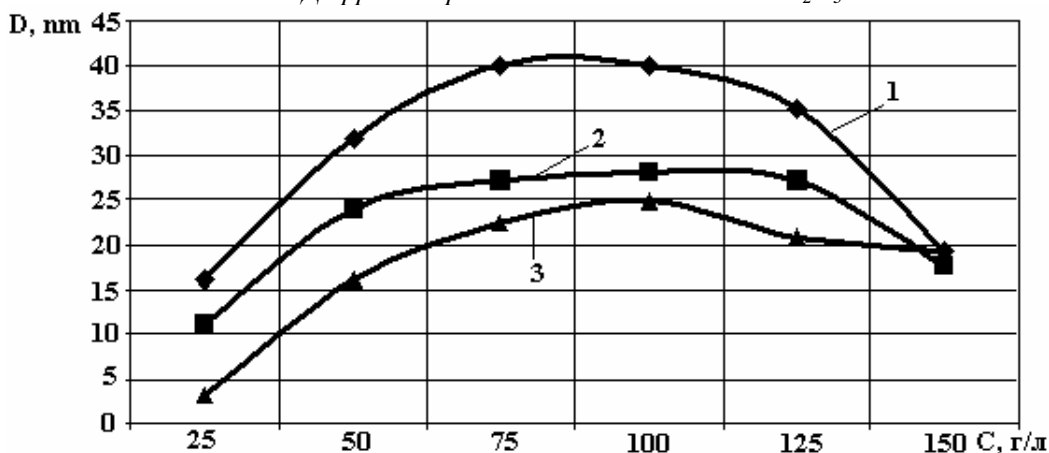


Рис. 5. Зависимость размеров блоков мозаики композита FeCo – Al_2O_3 от концентрации частиц окиси алюминия в электролите и их дисперсности. 1 – M2; 2 – M7; 3 – M-14

Для покрытий FeCo – Al_2O_3 , полученных из электролитов-суспензий с различной концентрацией частиц окиси алюминия и различной дисперсностью, были сняты дифрактограммы и на их ос-

новании рассчитаны значения величин плотности дислокации и размеров блоков мозаики. Величина областей когерентного рассеяния композиционных покрытий на основе сплавов железо-кобальт зависит от природы, содержания дисперсных частиц в покрытии и их размеров. С увеличением концентрации дисперсных частиц окиси алюминия в электролите суспензии от 25 до 150 г/л величина блоков мозаики композита проходит через максимум (рис. 5).

На рис. 6 представлена зависимость величины плотности дислокаций композита FeCo – Al₂O₃ от концентрации частиц окиси алюминия в электролите и их дисперсности. Плотность дислокаций с увеличением концентрации частиц в электролите меняется адиабатно величине блоков мозаики.

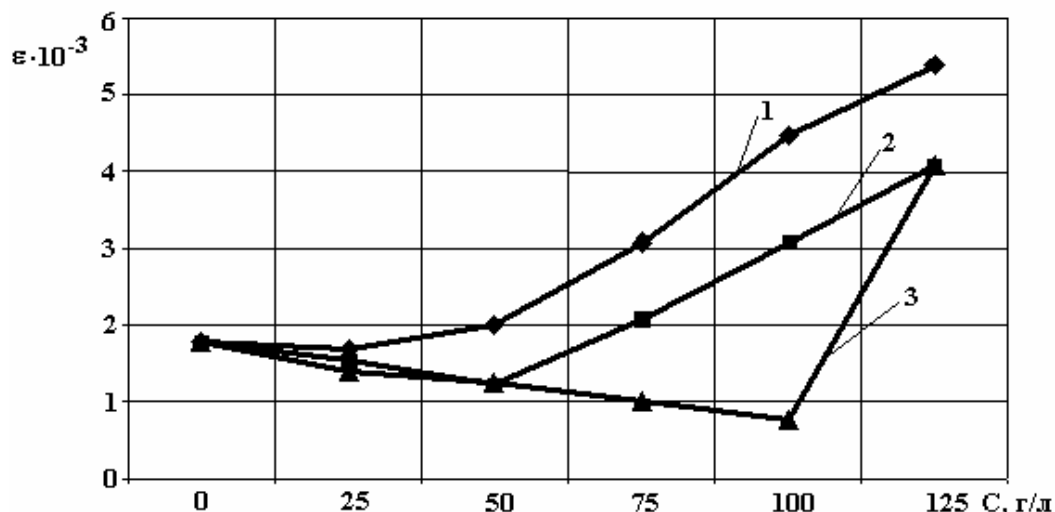


Рис. 6. Зависимость плотности дислокаций композита железо–кобальт от концентрации частиц окиси алюминия и их дисперсности. Дисперсность частиц: 1 – M2; 2 – M7; 3 – M14

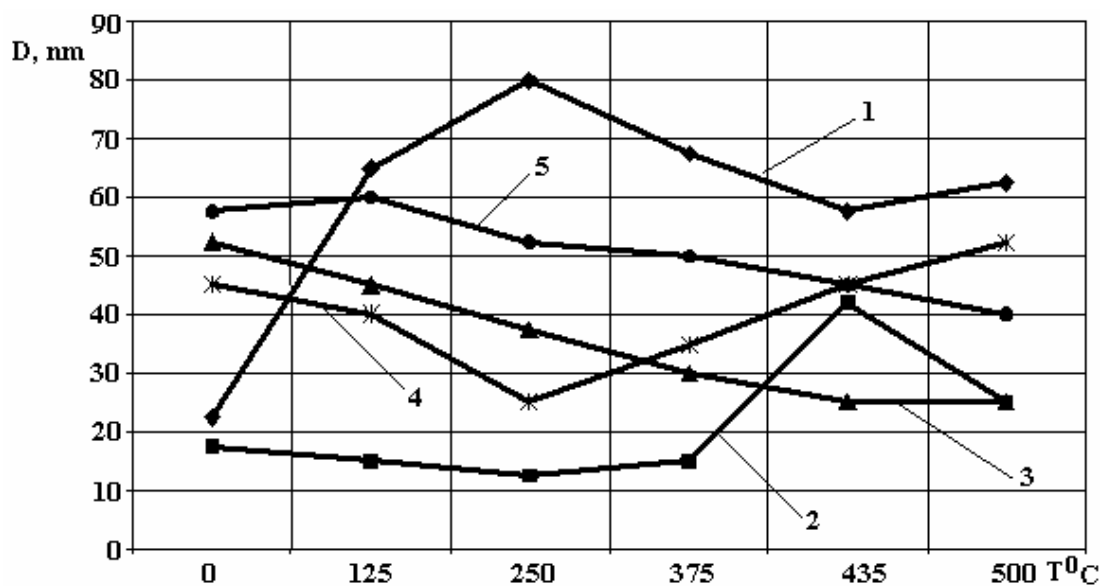


Рис. 7. Зависимость величины блоков мозаики от температуры нагрева образцов: 1 – электролитическое железо; 2 – Fe – Co; 3 – Fe – Co + Al₂O₃; 4 – Fe – Co + B₄C; 5 – Fe – Co + SiC

При изучении субмикроструктуры в зависимости от температуры нагрева образцов обнаружены следующие особенности: на кривой температурной зависимости блоков мозаики железных и железо-кобальтовых покрытий соответственно в области 200–250°C и 550–600°C имеются максимумы (рис. 7, кривые 1 и 2). При нагреве сплава железо–кобальт без дисперсных частиц до 350–450°C величина блоков мозаики покрытия менялась незначительно (рис. 7, кривая 2). При дальнейшем повышении температуры размеры субзерен сплава резко возрастали, по-видимому, вследствие возрастания угловых границ между блоками и увеличения скорости миграции зародышей рекристаллиза-

ции. Величина блоков мозаики композита железо-кобальт с частицами Al_2O_3 и B_4C (рис. 7, кривые 3 и 4) при термообработке с ростом температуры до некоторой величины менялась незначительно, а затем резко увеличивалась. Процесс разупрочнения электролитических осадков железа подчиняется обычным термодинамическим закономерностям, то есть с увеличением плотности дислокаций и микрорискажений, рекристаллизация начинается при пониженных температурах, а с ростом содержания в покрытии дисперсных включений начало рекристаллизации смещается в область более высоких температур.

На основании термографических кривых оценивали сравнительные характеристики покрытий в процессе окисления и их термическую устойчивость. Экспериментальные данные по влиянию природы дисперсных частиц на жаростойкость композиционных электрохимических покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Жаростойкость композитов железо – кобальт

№	Состав покрытий	Температура начала окисления T_1	Температура второй стадии окисления T_2	$\Delta T = T_2 - T_1$
1	Fe – Co	505	720	215
2	Fe – Co + SiO_2	570	700	130
3	Fe – Co + Al_2O_3	600	750	150
4	Fe – Co + B_4C	650	920	270
5	Fe – Co + SiC	515	650	135

Как следует из данных табл. 1, при введении в покрытие дисперсных частиц наблюдалась тенденция к увеличению температуры начала окисления по сравнению с покрытием без добавок, то есть их сопротивление окислению увеличивалось.

Начало второй стадии окисления может в известной степени характеризовать жаростойкость покрытия. Покрытия железо–кобальт с включениями карбида бора и окиси алюминия начинают окисляться при более высокой температуре по сравнению с покрытиями без добавок. Это свидетельствует о том, что они являются более жаростойкими по сравнению с покрытиями без дисперсных частиц.

При проведении износных испытаний установлено, что абразивная износостойкость композитов во многом зависит от концентрации частиц в покрытии и их размера (рис. 8 и 9).

Наивысшей износостойкостью обладают покрытия, содержащие частицы размером 14 мкм (рис. 8). Увеличение скорости износа у покрытий с частицами большего размера объясняется снижением способности металлической матрицы удерживать дисперсные частицы большего размера, они легче удаляются из матрицы под воздействием сил трения. С увеличением концентрации частиц в покрытии скорость износа снижается вследствие повышенной абразивной износостойкости твердых частиц.

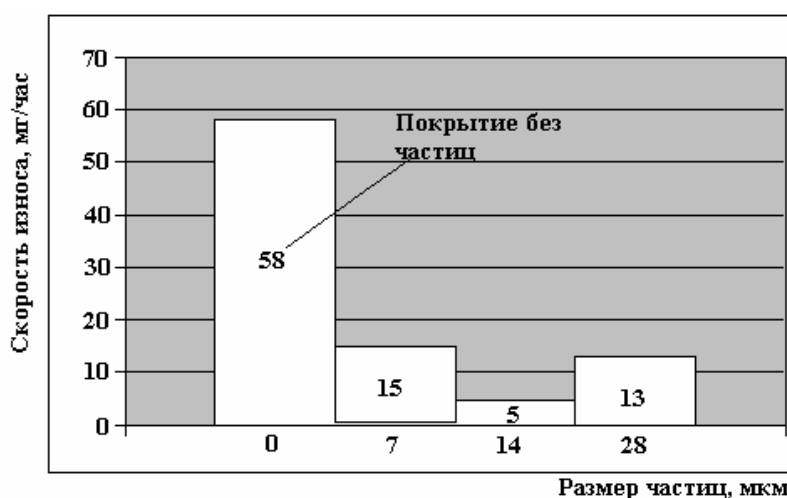


Рис. 8. Влияние размера частиц на скорость абразивного износа композита Fe – Al_2O_3 (концентрация частиц в электролите – 100 г/л)

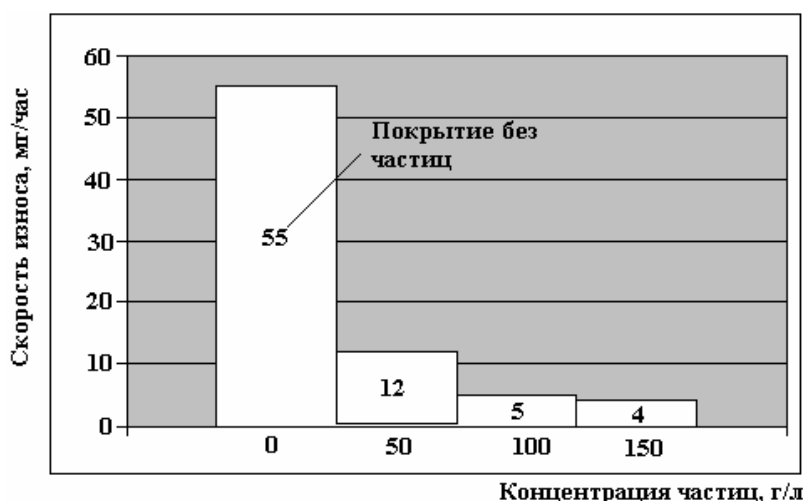


Рис. 9. Влияние концентрации частиц окиси алюминия на скорость износа композита $Fe - Al_2O_3$ (размер частиц – 14 мкм)

Результаты испытаний свидетельствуют о высокой абразивной износостойкости композиционных покрытий и о возможности их применения для упрочнения активных поверхностей рабочих органов почвообрабатывающих машин. Для проверки данного предположения были проведены эксплуатационные испытания лемехов, на передней носовой части которых наносились композиционные покрытия. В качестве эталонов применяли серийно выпускаемые лемеха, упрочненные сормайт-ом. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты полевых испытаний лемехов плуга ПЛН – 5- 35

Упрочняющий материал	Вспаханная площадь, га	Масса, г			
		До испытаний	После испытаний	Износ	
				Абсолютный	Относительный
Композит	40	4470	4120	350	0,23
Композит	40	4280	3740	540	0,34
Композит	40	4470	4120	350	0,23
Сормайт 1	40	4500	2950	1550	1

Износ экспериментальных лемехов при одинаковых условиях эксплуатации составил порядка 23–30% от износа эталонных лемехов, при этом, благодаря разности между износостойкостью композита и основного материала, наблюдалось проявление эффекта самозатачиваемости экспериментальных лемехов (рис. 10). Так, после завершения испытаний угол заостренности составил соответственно 22–25° у экспериментальных и 43–45° у эталонных лемехов.

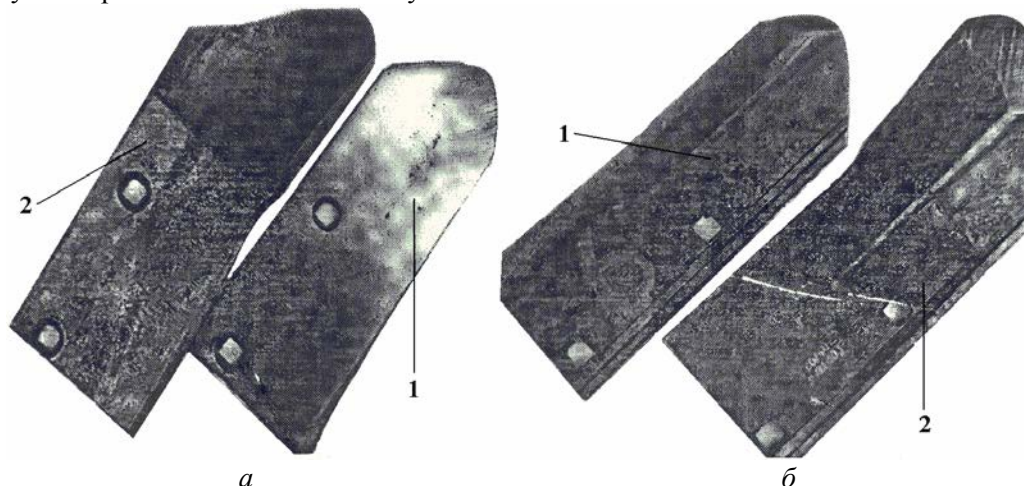


Рис. 10. Состояние рабочих поверхностей эталонного (1) и упрочненного композитом (2) лемеха. а – передняя поверхность, б – задняя поверхность

Проведенные исследования позволяют рассматривать процесс нанесения композиционных покрытий как эффективное средство повышения долговечности рабочих органов почвообрабатывающих машин и снижения удельных энергозатрат в процессе их эксплуатации благодаря проявлению эффекта самозатачиваания вследствие более высокой износостойкости покрытия по сравнению с материалом основы.

Заключение

Электрохимическим соосаждением из электролитов–суспензий получены композиты на основе сплава железо-кобальт с высокой твердостью и износостойкостью.

Распределение твердых частиц окиси алюминия в матрице железо-кобальт равномерно.

Структура металлической матрицы сплава Fe-Co гладкая и мелкозернистая с размерами кристаллов порядка 500 нм. Большинство кристаллов находится в нанометрической области.

Электрохимические композиции на основе сплава железо-кобальт имеют более высокую твердость по сравнению со сплавами, полученными без частиц.

Износостойкость композитов, полученных из электролитов суспензий с частицами окиси алюминия возрастает с ростом концентрации и размера частиц и является более высокой по сравнению с осажденными слоями сормайтом.

Электрохимические композиционные покрытия обладают износостойкой, твердой поверхностью и могут применяться для восстановления рабочих органов почвообрабатывающих машин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мелков М.П.* Твердое осталивание автотракторных деталей. М.: Транспорт. 1971.
2. *Гурьянов Г.В.* Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев, 1985.
3. *Сайфуллин Р.С.* Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
4. *Said R.A.* Microfabrication by localized electrochemical deposition: experimental investigation and theoretical modeling // *Nanotechnology*, 2004(15). P.867.
5. *Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.И.* Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: Штиинца. 1979. 117 с.
6. *Берг Л.Т.* Введение в термографию. М., 1971. 156 с.
7. *Вишняков Я.Л., Иванов А.Н., Перегудов М.Н.* О применении метода моментов для определения характеристик тонкой структуры кристаллических материалов // *Кристаллография*. 1968. Т. 13. № 6. С. 1093–1095.
8. *Умомский А.С.* Физические основы металловедения. М., 1955.
9. *Viaceslavov R.M.* Depunerea electrolitica a aliajelor, Ed. Tehnică, București, România, 1974.
10. *Călușaru A.* Depunerea electrolitica a pulberilor metalice. Ed. Științifică și Enciclopedica. București, România, 1976.

Поступила 27.02.06

Summary

Results of study of structure, physico-mechanical and operational properties of composite coatings on the basis of iron-cobalt alloys strengthened by particles of aluminum oxide are shown. Codeposition of compositions is carried out from electrolytes of the suspensions formed by mixture of water solutions of salts of iron (chloride of iron), salts of cobalt (sulfate of cobalt) and firm particles of aluminum oxide. Particles of aluminum oxide are distributed evenly throughout a metal matrix of iron-cobalt alloy. The structure of composites is homogeneous and fine-grained with a crystal grain less than 500 nanometers. The electrolytical composite of iron-cobalt alloy has higher microhardness than the same alloy obtained without particles. Wear resistance of compositions depends on concentration and the size of disperse particles and increases with the increase of concentration of hard particles.

А.И. Григорьев, Д.М. Пожарицкий, А.В. Климов

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ПОПРАВКИ К ЧАСТОТАМ ВОЛН
НА ЗАРЯЖЕННОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ ИДЕАЛЬНЫХ
ЖИДКОСТЕЙ**

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

1. Введение. Волновое движение на заряженной свободной поверхности жидкости или на заряженной границе раздела несмешивающихся идеальных несжимаемых жидкостей неоднократно становилось предметом исследования, причем аналитические расчеты проводились как в линейной, так и в нелинейной постановках [1–7]. Тем не менее до сих пор не проведен детальный анализ влияния нелинейного взаимодействия волн на поправки к их частотам, появляющиеся в асимптотических расчетах третьего и более высоких порядков малости, хотя это один из наиболее легко проверяемых нелинейных эффектов, оказывающий существенное влияние на скорость распыливания волновых пакетов на критические условия реализации неустойчивости заряженной поверхности.

2. Формулировка задачи. Пусть идеальные, несжимаемые жидкости с плотностями ρ_1 и ρ_2 , где $\rho_1 < \rho_2$, заполняют в поле сил тяжести полупространства $z > 0$ и $z < 0$ соответственно в декартовой системе координат, орт \vec{e}_z которой направлен против направления ускорения силы тяжести $\vec{e}_z \parallel -\vec{g}$. Примем верхнюю жидкость за диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ϵ_* , нижнюю за идеальный проводник, а на границе раздела сред, которая характеризуется коэффициентом поверхностного натяжения σ , однородно распределен электрический заряд так, что в верхней жидкости существует однородное электростатическое поле E_0 , параллельное орту \vec{e}_z .

Пусть плоская периодическая капиллярно-гравитационная волна с конечной, но малой по сравнению с ее длиной амплитудой бежит по границе раздела жидкостей в положительном направлении орта \vec{e}_x . В такой системе деформация поверхности раздела жидкостей, связанная с волной, поле скоростей волнового движения в обеих жидкостях, распределение давлений и электрического поля в окрестности искаженной волновым движением поверхности раздела жидкостей будут зависеть, кроме времени t , только от координат x и z . Уравнение искаженной волновым движением границы раздела сред запишем в наиболее общем виде как $z = \xi(x, t)$.

Математическая модель расчета нелинейного волнового движения в рассматриваемой системе имеет вид

$$\begin{aligned} z > \xi: \quad \Delta\Phi = 0; \quad \Delta\varphi_1 = 0; \quad z < \xi: \quad \Delta\varphi_2 = 0; \\ z = \xi: \quad -\rho_2 \frac{\partial\varphi_2}{\partial t} - \rho_2 g \xi - \frac{\rho_2}{2} (\nabla\varphi_2)^2 + \\ + \rho_1 \frac{\partial\varphi_1}{\partial t} + \rho_1 g \xi + \frac{\rho_1}{2} (\nabla\varphi_1)^2 + \frac{\epsilon_* (\nabla\Phi)^2}{8\pi} = -\sigma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \left(1 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 \right)^{-3/2}; \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial z}; \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial z}; \\ z = \xi: \quad \Phi = 0; \quad z \rightarrow \infty: \quad \nabla\Phi \rightarrow -E_0 \vec{e}_z; \end{aligned}$$

$$z \rightarrow \infty: \nabla \varphi_1 \rightarrow 0; \quad z \rightarrow -\infty: \nabla \varphi_2 \rightarrow 0;$$

$$t = 0: \quad \xi(x, t) = a \cdot \cos(kx - \omega_0 t).$$

Второе начальное условие, необходимое для замыкания задачи, сформулируем в виде требования о том, чтобы амплитудные множители при возможных нелинейных поправках к профилю волны с исходным аргументом $\theta \equiv kx - \omega_0 t$ были равны нулю, как это делалось ранее [5–7] в задачах такого типа.

3. Решение задачи. Решение сформулированной задачи проводится асимптотическим аналитическим методом многих масштабов [5–9], предложенным А.Х. Найфе [8–9] специально для расчета нелинейного волнового движения. Опустив весьма громоздкие математические выкладки, приведем сразу окончательные выражения для профиля $\xi(x, t)$ нелинейной волны на однородно заряженной поверхности раздела жидкостей, для потенциалов полей скоростей в верхней $\varphi_1(\vec{r}, t)$ и нижней $\varphi_2(\vec{r}, t)$ средах и потенциала электрического поля $\Phi(\vec{r}, t)$, выписанные в безразмерных переменных, где $\rho_2 = g = \sigma = 1$:

$$\begin{aligned} \xi(x, t) &= a \cdot \cos(\theta_*) + a^2 \cdot \Omega_{21} \cdot \cos(2\theta_*) + a^3 \cdot \Omega_{31} \cdot \cos(3\theta); \\ \theta_* &\equiv \theta + (\delta \cdot \omega_0^{-1}) \cdot a^2 t \equiv kx - \omega_0 t + (\delta \cdot \omega_0^{-1}) \cdot a^2 t; \\ \varphi_1(\vec{r}, t) &= -a \cdot (\omega_0/k) \cdot \sin(\theta_*) \cdot \exp(-kz) + a^2 \cdot \Omega_{22} \cdot \sin(2\theta_*) \cdot \exp(-2kz) - \\ &\quad - a^3 (\Omega_{32} \cdot \sin(\theta) \cdot \exp(-kz) + \Omega_{33} \cdot \sin(3\theta) \cdot \exp(-3kz)); \\ \varphi_2(\vec{r}, t) &= a \cdot (\omega_0/k) \cdot \sin(\theta_*) \cdot \exp(kz) + a^2 \cdot \Omega_{23} \cdot \sin(2\theta_*) \cdot \exp(2kz) - \\ &\quad - a^3 (\Omega_{34} \cdot \sin(\theta) \cdot \exp(kz) - \Omega_{35} \cdot \sin(3\theta) \cdot \exp(3kz)); \\ \Phi(\vec{r}, t) &= E_0 \left\{ -z + a \cos(\theta_*) \exp(-kz) + \frac{a^2 k}{2} (1 - 2\Omega_{24} \cos(2\theta_*) \exp(-2kz)) + \right. \\ &\quad \left. + a^3 (-\Omega_{36} \cdot \cos(\theta) \cdot \exp(-kz) + \Omega_{37} \cdot \cos(3\theta) \cdot \exp(-3kz)) \right\}; \\ \Omega_{21} &= k \left((1 - \rho)(1 - \rho + k^2) - 2Wk \right) / \Xi_1; \\ \Omega_{22} &= -\omega_0 \left((1 + 3\rho)k^2 + 2Wk - 2(1 - \rho) \right) / \Xi_1; \\ \Omega_{23} &= -\omega_0 \left((3 + \rho)k^2 - 2Wk - 2\rho(1 - \rho) \right) / \Xi_1; \\ \Omega_{24} &= - \left((1 + 3\rho)k^2 + 2Wk - 2(1 - \rho) \right) / \Xi_1; \\ \Omega_{31} &= k^2 \left(2k^4(3\rho^2 - 10\rho + 3) + 32W^2k^2 + (1 - \rho)(21\rho^2 - 22\rho + 21)k^2 - \right. \\ &\quad \left. - 32Wk(1 - \rho)[(1 - \rho) + k^2] + (1 - \rho)^2[6\rho^2 - 20\rho + 6] \right) / \Xi_1 \cdot \Xi_2; \\ \Omega_{32} &= \frac{k^2}{\omega_0} \left([22 + 4\rho - 2\rho^2](1 - \rho)^2 + k^2[8W^2(5 + 3\rho) + (1 - \rho)(23 - 34\rho - 25\rho^2)] - \right. \\ &\quad \left. - 2k^4(-5 + 10\rho + 7\rho^2) + 2Wk[(1 - \rho)(-27 - 6\rho + 5\rho^2) + \right. \\ &\quad \left. + 8k^2(3 - \rho)^2] \right) / 8(1 + \rho)^2 \cdot \Xi_1; \\ \Omega_{33} &= \omega_0 k \left(32W^2k^2 + 8(3 - \rho)(1 - \rho)^2 + \right. \\ &\quad \left. + k^2(1 - \rho)(-33 - 82\rho + 15\rho^2) + 2k^4(3 + 26\rho + 39\rho^2) + \right. \\ &\quad \left. + 8Wk[(-7 + \rho)(1 - \rho) + k^2(5 + 13\rho)] \right) / \Xi_1 \cdot \Xi_2; \\ \Omega_{34} &= \frac{k^2}{\omega_0} \left([2 - 4\rho - 22\rho^2](1 - \rho)^2 + 8W^2k^2(1 + 3\rho) + 2k^4(7 + 10\rho - 5\rho^2) + \right. \\ &\quad \left. + k^2(1 - \rho)(25 + 34\rho - 23\rho^2) + 2Wk[(-9 - 18\rho + 7\rho^2)(1 - \rho) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +4k^2(-3-6\rho+\rho^2)]/8(1+\rho)^2 \cdot \Xi_1; \\
\Omega_{35} = & -\omega_0 k \cdot (32W^2 k^2 + 8\rho(3\rho-1)(1-\rho)^2 + \\
& +k^2(1-\rho)(15-82\rho-33\rho^2) + 2k^4(39+26\rho+3\rho^2) - \\
& -8Wk[(1-7\rho)(1-\rho) + k^2(13+5\rho)])/\Xi_1 \cdot \Xi_2; \\
\Omega_{36} = & -k^2(4k^2(2\rho-1) + 12Wk + (5\rho-7)(1-\rho))/4\Xi_1; \\
\Omega_{37} = & k^2(32W^2 k^2 + 8(3-\rho)(1-\rho)^2 + 2k^4(3+26\rho+39\rho^2) + \\
& +k^2(1-\rho)(-33-82\rho+15\rho^2) + 8Wk[(-7+\rho)(1-\rho) + \\
& +k^2(5+13\rho)])/\Xi_1 \cdot \Xi_2; \\
\delta = & -k^3(16W^2 k^2 - 16Wk(1-\rho)[(1-\rho) + k^2] + 8(1-\rho)^2(1+\rho^2) + \\
& +k^2(1-\rho)(1-30\rho+\rho^2) + 2k^4(1-6\rho+\rho^2))/8(1+\rho)^2 \cdot \Xi_1; \\
\omega_0^2 \equiv & \left[\frac{k}{(1+\rho)}(k^2 - W \cdot k + (1-\rho)) \right]; \quad W = \varepsilon_* E_0^2 / 4\pi; \quad \rho = \rho_1 / \rho_2 < 1; \\
\Xi_1 \equiv & 2(1+\rho)[(1-\rho) - 2k^2]; \quad \Xi_2 \equiv 8(1+\rho)[(1-\rho) - 3k^2]. \tag{1}
\end{aligned}$$

Отметим, что характерным линейным масштабом обезразмеривания волнового числа и амплитуды волны является капиллярная постоянная нижней жидкости: $\alpha = \sqrt{\sigma/g\rho_2}$.

4. Анализ полученных результатов. Нижеследующий анализ ограничим выражением для профиля нелинейной волны $\xi(x, t)$, поскольку все выводы, которые будут сделаны для него, в качественном отношении сохранят силу и для потенциалов полей скоростей в верхней $\varphi_1(\vec{r}, t)$ и нижней $\varphi_2(\vec{r}, t)$ средах и потенциала электрического поля, так как математические особенности полученных аналитических выражений связаны с множителями Ξ_1 и Ξ_2 , стоящими в знаменателях нелинейных поправок.

4а. Нелинейные поправки к профилю волны. Прежде всего видно, что полученное выражение для профиля нелинейной волны в асимптотике $\rho_1 \rightarrow 0$ совпадает с выражением для профиля нелинейной капиллярно-гравитационной волны на однородно заряженной свободной поверхности идеальной электропроводной жидкости [10–11], что косвенно свидетельствует о правильности проведенных выкладок.

Из (1) также видно, что все нелинейные поправки носят резонансный характер: при $k = k_1 = \sqrt{(1-\rho)}/\sqrt{2}$ обращается в нуль множитель Ξ_1 в знаменателе амплитудного коэффициента поправки второго порядка малости Ω_{21} , а при $k = k_1 = \sqrt{(1-\rho)}/\sqrt{2}$ и $k = k_2 = \sqrt{(1-\rho)}/\sqrt{3}$ обращаются в нуль оба множителя Ξ_1 и Ξ_2 в знаменателе амплитудного коэффициента поправки третьего порядка малости Ω_{31} . Это обстоятельство в теории нелинейных волн [12–14] трактуется как наличие резонансного взаимодействия для пары волн, например для Ω_{21} и первого из резонансов Ω_{31} взаимодействуют волны с волновыми числами k_1 и $k_{1r} = \sqrt{2(1-\rho)}$, для которых выполняются соотношения [15]:

$$2k_1 = k_{1r}; \quad 2 \cdot \omega(k_1) = \omega(k_{1r}),$$

определяющие наличие взаимодействия. При этом энергия переходит от длинных волн с волновыми числами $k = k_1$ к более коротким с волновыми числами $k_{1r} = 2k_1$. Из аналитического выражения для Ω_{31} видно, что аналогичным будет и направление перекачки энергии в окрестности резонанса $k = k_2$: энергия будет перекачиваться от длинных волн с волновыми числами $k = k_2$ к волнам с $k = 3k_2$, но сам эффект будет иметь более высокий порядок малости.

На рис. 1, где приведены графики зависимости амплитудных множителей нелинейных поправок Ω_{21} и Ω_{31} при фиксированных значениях волнового числа от отношения плотностей ρ и параметра Тонкса-Френкеля W , характеризующего устойчивость заряженной поверхности жидкости, положения резонансов обозначаются как разрывы непрерывности гладких поверхностей. Видно, что величина и знак амплитудных коэффициентов Ω_{21} и Ω_{31} в пространстве физических параметров ρ , W изменяются весьма своеобразно.

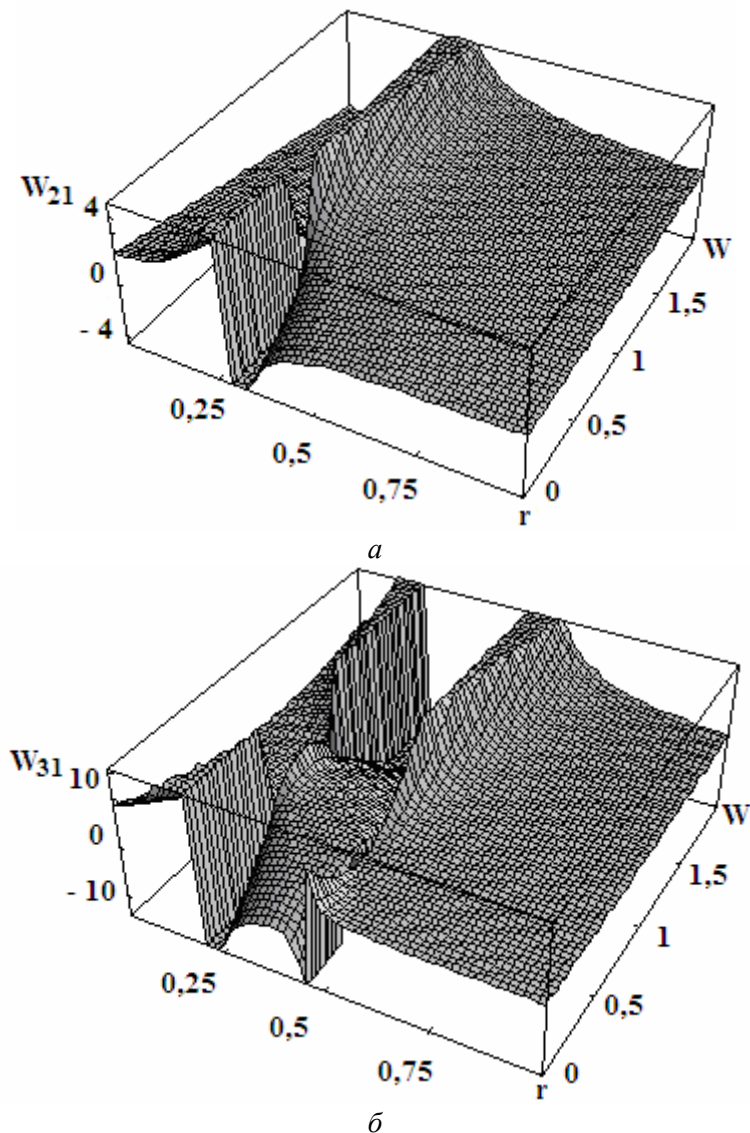


Рис. 1. Зависимость амплитудного множителя Ω_{21} от ρ и W : а) при $k = 0,6$, б) $k = 0,52$

Согласно сказанному, амплитудные множители Ω_{21} и Ω_{31} имеют резонансный вид: при $k = k_1$ и $k = k_2$ их знаменатели обращаются в нуль, а сами добавки стремятся к бесконечности. Однако при определенных соотношениях физических параметров Ω_{21} и Ω_{31} могут остаться конечными даже при равном нулю знаменателе. Например, знаменатель Ω_{21} обращается в нуль при $k = k_1$, но если одновременно совершить предельный переход $W \rightarrow W_{21}^* = \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (1-\rho)^{3/2}$, то числитель Ω_{21} также будет стремиться к нулю. В итоге в пределе $W \rightarrow W_{21}^*$ для величины Ω_{21} получается неопределенность типа $0/0$, которая после раскрытия дает $\Omega_{21}^* = (1-\rho)/8(1+\rho)$. Сама зависимость $\Omega_{21} = \Omega_{21}(k)$ становится непрерывной: она обозначена штриховой линией на рис. 2, где показаны зависимости безразмерного множителя $\Omega_{21} = \Omega_{21}(k)$ от волнового числа k при различных значениях

W . Видно, что физически достоверные части зависимостей $\Omega_{21} = \Omega_{21}(k)$ в пределе $W \rightarrow W_{21}^*$ стремятся к зависимости $\Omega_{21} = \Omega_{21}^*(k)$. Значение W^* необходимо принять за критерий разделения волновых движений. При переходе величины параметра Тонкса-Френкеля W через значение $W = W_{21}^*$ знак амплитудного множителя Ω_{21} меняется на противоположный.

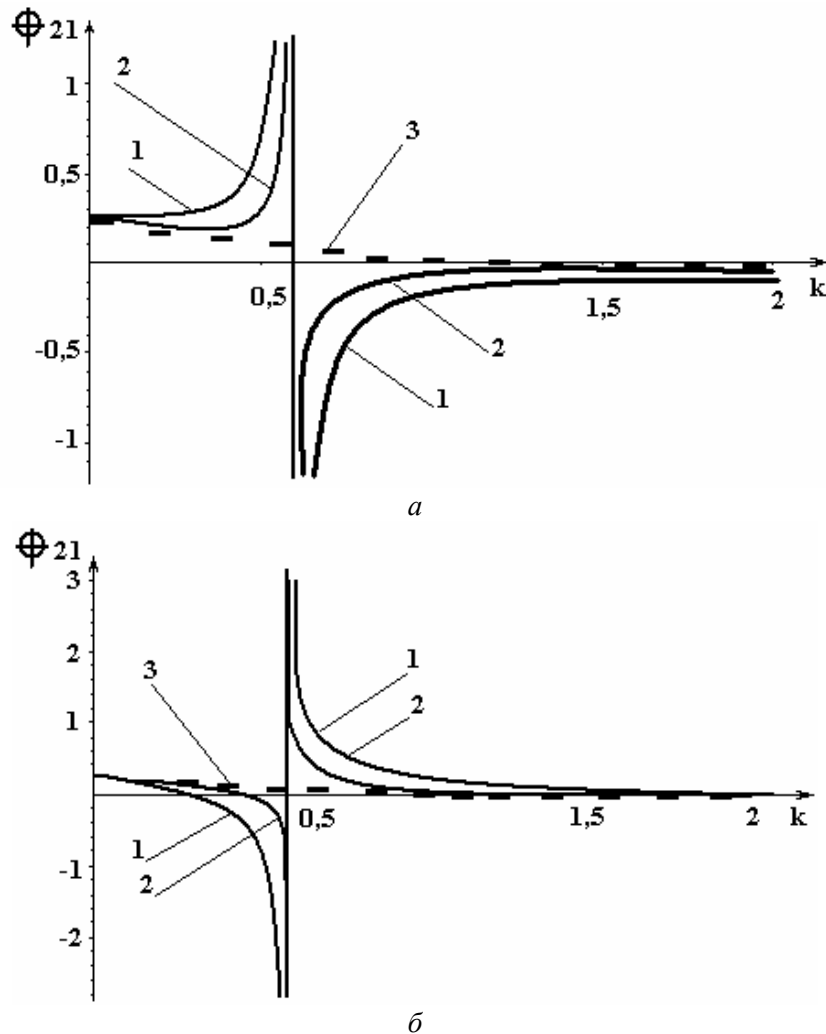


Рис. 2. Зависимость амплитудного множителя Ω_{21} от величины k при фиксированном значении $\rho = 0,3$ и различных W : а) 1 – при $W = 0,3$; 2 – при $W = 0,5$; 3 – при $W = W_{21}^* = 0,62$ (штрих). б) 1 – при $W = 1$; 2 – при $W = 0,8$; 3 – при $W = W_{21}^* = 0,62$ (штрих)

Из анализа аналитического выражения коэффициента Ω_{31} видно, что в окрестности обоих резонансов при определенных соотношениях физических параметров, так же как и Ω_{21} , коэффициент Ω_{31} может остаться конечным даже при равном нулю знаменателе. Согласно сказанному выше, в окрестности первого резонанса знаменатель Ω_{31} обращается в нуль при $k = k_1 = (\sqrt{2})^{-1} \cdot \sqrt{(1-\rho)}$, но если одновременно совершить предельный переход $W \rightarrow W_{311}^* \equiv W_{21}^* = \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (1-\rho)^{3/2}$, то числитель

Ω_{31} также будет стремиться к нулю. В итоге при $W \rightarrow W_{311}^*$ для величины Ω_{31} в положении резонанса получается неопределенность типа $0/0$, которая после раскрытия дает конечное значение $\Omega_{311} = 3(1-\rho)/32$, положительное при любых допустимых значениях ρ и не зависящее от k и W . В окрестности второго резонанса знаменатель Ω_{31} обращается в нуль при $k = k_2 = (\sqrt{3})^{-1} \cdot \sqrt{(1-\rho)}$, но если одновременно совершить предельный переход

$$W \rightarrow W_{312}^* = \sqrt{3(1-\rho)} \cdot \{16(1-\rho) + \sqrt{10} \cdot (1+\rho)\} / 24,$$

то числитель Ω_{31} также будет стремиться к нулю. В итоге при $W \rightarrow W_{312}^*$ для величины Ω_{31} в положении резонанса получается неопределенность типа 0/0, раскрыв которую найдем $\Omega_{312} = -(1-\rho)\{\sqrt{10} \cdot \frac{(1-\rho)}{(1+\rho)} + 4\}/36$, отрицательное при любых значениях ρ и не зависящее от k и W .

4б. Нелинейные поправки к частотам волн. В анализируемой нелинейной волне частота изначально возбужденной волны с учетом нелинейной поправки, возникающей за счет нелинейного взаимодействия волн, согласно (1) определяется соотношением

$$\begin{aligned} \omega(k, \rho, W, a) &\equiv \omega_0(k, \rho, W) - 2a^2 \cdot (\delta(k, \rho, W)/\omega_0(k, \rho, W)) \equiv \\ &\equiv \omega_0 - 2a^2 \left\{ -k^3 (16W^2k^2 - 16Wk(1-\rho)[(1-\rho) + k^2] + 8(1-\rho)^2(1+\rho^2) + \right. \\ &\quad \left. + k^2(1-\rho)(1-30\rho + \rho^2) + 2k^4(1-6\rho + \rho^2)) \right\} / 16\omega_0 \cdot (1+\rho)^3 [(1-\rho) - 2k^2]; \\ \omega_0(k, \rho, W) &\equiv \sqrt{\frac{k}{(1+\rho)}} (k^2 - W \cdot k + (1-\rho)). \end{aligned} \quad (2)$$

Видно, что амплитудный коэффициент δ нелинейной поправки к частоте волны, так же как и прочие нелинейные поправки, носит резонансный характер. Положение резонанса в амплитудном множителе δ нелинейной поправки к частоте при докритических в смысле реализации неустойчивости Тонкса-Френкеля значениях параметра W (где $\omega_0^2 \neq 0$) определяется условием обращения в нуль множителя Ξ_1 в знаменателе δ . Следовательно, резонанс реализуется при

$$k = k_1 = (\sqrt{2})^{-1} \cdot \sqrt{(1-\rho)}. \quad \text{Если} \quad W \rightarrow W_\delta^* \equiv W_{21}^* \equiv W_{311}^* = \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (1-\rho)^{3/2}, \quad \text{для} \quad \text{величины}$$

амплитудного коэффициента δ при нелинейной поправке к частоте в положении резонанса получается неопределенность типа 0/0, которая по раскрытию дает конечное значение $\delta/\omega_0 = -9\sqrt{2} \cdot (1-\rho)^{5/2} / 128(1+\rho)$, отрицательное при любых значениях ρ и не зависящее от k и W .

На рис. 3 приведены зависимости амплитудного коэффициента δ при нелинейной поправке к частоте от волнового числа и отношения плотностей сред, рассчитанные при различных значениях параметра Тонкса-Френкеля W . Видно, что при малых значениях W коэффициент δ на большей части плоскости значений параметров k, ρ отрицателен, а положительные значения принимает в окрестности положений резонанса. С ростом W коэффициент δ становится положительным правее положения резонанса.

На рис. 4 приведена зависимость амплитудного коэффициента δ от волнового числа k , рассчитанная при $W = 0$. Несложно видеть, что левее положения резонанса (разрыва непрерывности приведенной кривой) коэффициент δ отрицателен, а правее – положителен.

На рис. 5 приведены зависимости амплитудного коэффициента δ от W и ρ при $k = 1,01$, то есть соответствующем положению минимума зависимости $\delta = \delta(k)$, приведенной на рис. 4, и при $k = 0,735$, то есть взятом немного правее разрыва на рис. 4. Нетрудно заметить, что в обоих случаях максимальное отрицательное значение амплитудный коэффициент δ принимает при $W \approx 1$.

Из рис. 3 и 5 также видно, что $\delta > 0$ при больших значениях ρ , а это указывает на стабилизирующую роль давления верхней жидкости на поверхность границы раздела сред.

4в. Нелинейная поправка к фазовой скорости волны. Как известно, фазовая скорость волны V_{ph} определяется как отношение частоты волны $\omega(k)$ к ее волновому числу k : $V_{ph} \equiv \omega(k)/k$.

Используя выражение (2), фазовую скорость волны с частотой $\omega(k)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} V_{ph} &\equiv \frac{\omega(k, \rho, W, a)}{k} \equiv \frac{\omega_0 - 2a^2 \cdot (\delta/\omega_0)}{k} \equiv \frac{\omega_0}{k} - 2a^2 \frac{\delta}{k\omega_0} \equiv \frac{\omega_0}{k} \left(1 - 2a^2 \frac{\delta}{\omega_0^2} \right) \equiv \\ &\equiv V_{ph}^{(0)} \left(1 - 2a^2 \frac{\delta}{\omega_0^2} \right) \equiv V_{ph}^{(0)} (1 - \chi); \\ V_{ph}^{(0)}(k, \rho, W) &\equiv \frac{\omega_0(k, \rho, W)}{k}; \quad \chi(k, \rho, W, a) \equiv 2a^2 \frac{\delta(k, \rho, W)}{\omega_0^2(k, \rho, W)}. \end{aligned}$$

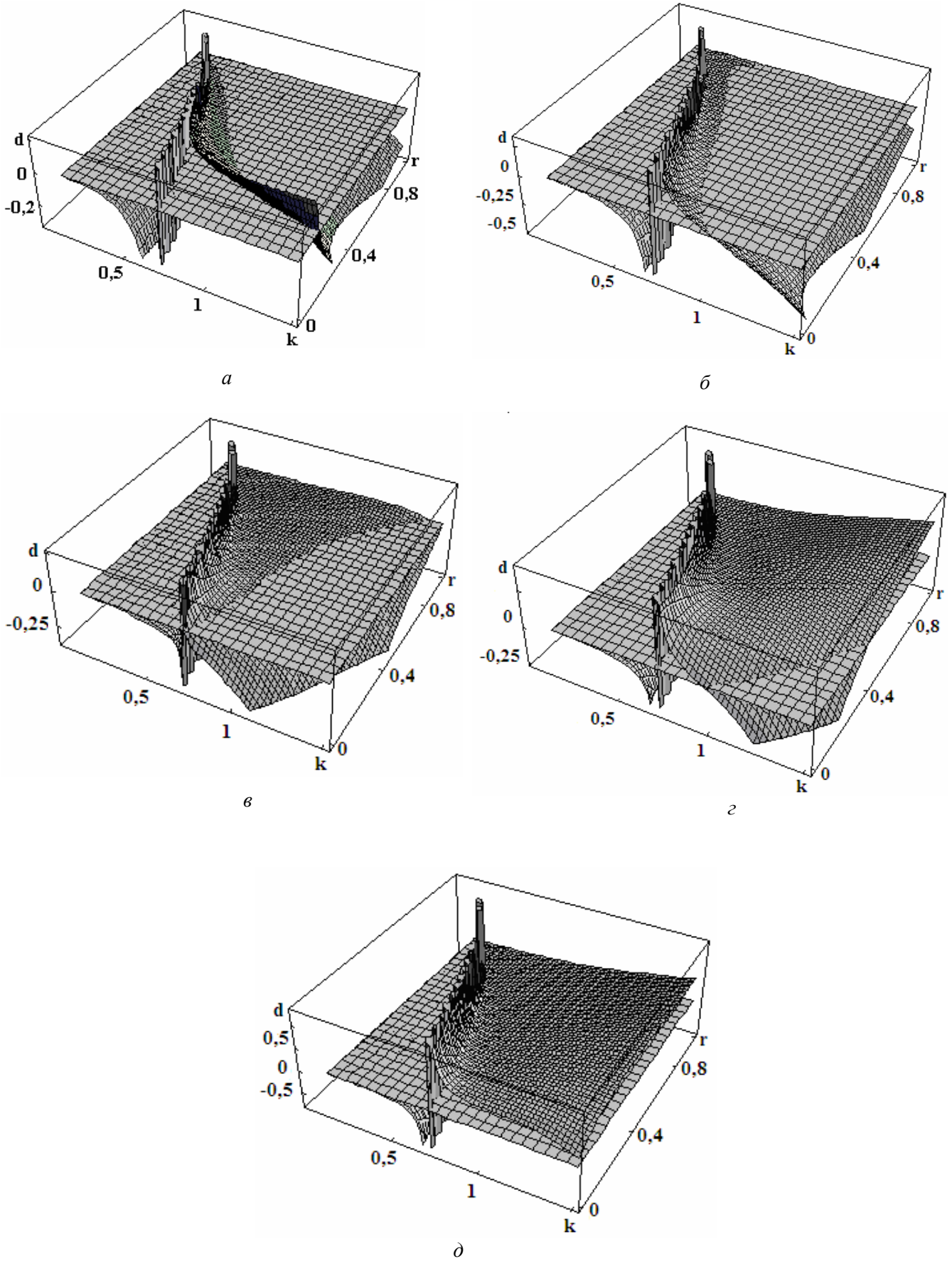


Рис. 3. Зависимость коэффициента δ от k и отношения ρ при фиксированных значениях параметра W : а) $W = 0$; б) $W = 0,4$; в) $W = 1$; з) $W = 1,5$; д) $W = 1,9$

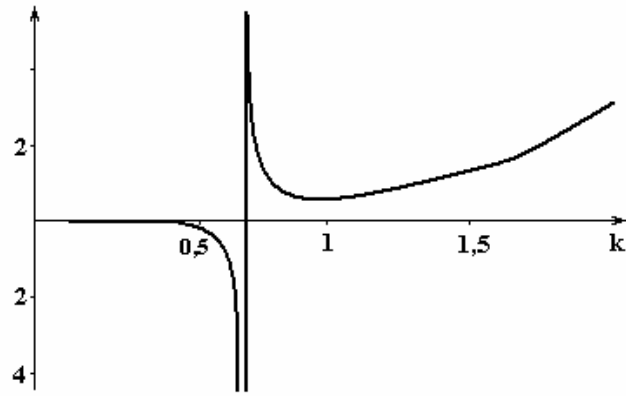


Рис. 4. Зависимость δ от k при фиксированном значении $W = 0$ и $\rho = 0$

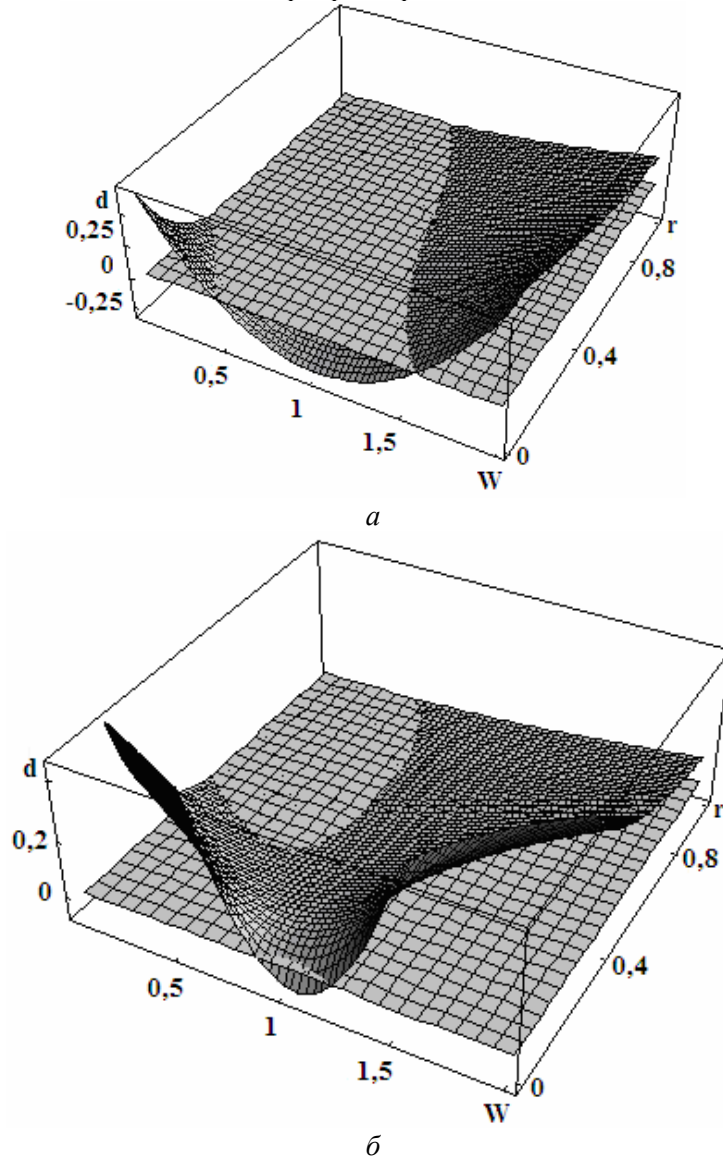


Рис. 5. Зависимость δ от параметра W и ρ при фиксированном значении безразмерного волнового числа: а) в положении минимума на рис. 4: $k = 1,01$; б) $k = 0,735$

Коэффициент $\chi(k, \rho, W, a) \ll 1$, величина и знак которого будут зависеть от физических параметров задачи, в том числе и от волнового числа k , различен для отдельных гармоник полной нелинейной волны (1) ($\chi(k) \neq \chi(2k) \neq \chi(3k)$) уже хотя бы потому, что согласно рис. 3 и 5 величина и знак δ довольно сложным образом изменяются при изменении k . Следовательно, форма волны, определенная (1), будет изменяться со временем – различные гармоники будут расходиться в пространстве с характерными относительными скоростями:

$$\chi(k) \pm \chi(2k); \quad \chi(k) \pm \chi(3k); \quad \chi(2k) \pm \chi(3k).$$

4г. Нелинейная поправка к критическому значению параметра Тонкса-Френкеля. Знак нелинейной поправки к частоте определяет влияние нелинейного взаимодействия на устойчивость границы раздела сред по отношению к распределенному на ней электрическому заряду. Устойчивость границы нарушается, когда квадрат частоты проходит через нуль в область отрицательных значений: $\omega^2 \leq 0$, где $\omega^2 \equiv [\omega_0 - (\delta \cdot \omega_0^{-1}) \cdot a^2]^2$.

В используемом четвертом по амплитуде волны порядке малости это условие запишется так:

$$\omega^2(k, \rho, W, a) = [\omega_0(k, \rho, W) - \frac{\delta(k, \rho, W)}{\omega_0(k, \rho, W)} \cdot a^2]^2 \cong \omega_0^2(k, \rho, W) - 2\delta(k, \rho, W) \cdot a^2 \leq 0. \quad (3)$$

Выписанное условие означает, что нелинейное взаимодействие волн при $\delta < 0$ приводит к снижению критических условий (критического значения W) реализации неустойчивости, пропорциональному квадрату амплитуды волны, а при $\delta > 0$ – к увеличению.

Чтобы разрешить соотношение (3) относительно параметра Тонкса-Френкеля W , который характеризует устойчивость плоской однородно заряженной поверхности электропроводной жидкости по отношению к поверхностному заряду, существуют два подхода. В первом подходе с учетом реальной зависимости нелинейной поправки δ от W приходим к сингулярному при $\varepsilon \rightarrow 0$ алгебраическому уравнению относительно W , содержащему малый параметр a^2 при старшей степени W , решение которого, хотя и не представляет особых трудностей, достаточно громоздко. На втором пути, чтобы избежать сингулярности, учтем, что в линейном приближении критическое значение W связано с волновым числом соотношением

$$W_0 = k + \frac{1}{k}, \quad (4)$$

которое легко получается из условия (3) при $a = 0$, то есть из уравнения $\omega_0^2 = 0$. Учтем также, что нелинейное по малой амплитуде a слагаемое в (3) дает лишь малую поправку, и перепишем (3) в виде

$$\omega_0^2(k, \rho, W) - 2\delta(k, \rho, W_0) \cdot a^2 \leq 0,$$

откуда с учетом (4) легко получается единственное имеющее физический смысл решение:

$$W_{cr} = W_0 - a^2 \cdot \frac{2\delta(k, \rho, W_0)}{k^2} \cong k + \frac{1}{k} - a^2 \cdot \frac{2\delta(k, \rho, (k + \frac{1}{k}))}{k^2}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что знак коэффициента δ в нелинейной поправке определяет характер влияния нелинейного взаимодействия волн на критическое значение параметра Тонкса-Френкеля W : при $\delta > 0$ критическое значение параметра W уменьшается, а при $\delta < 0$ – увеличивается. Рассматривая (5) как функцию от волнового числа k , несложно найти значение $k = k_{cr}$, при котором W минимально. Несложные расчеты, легко выполняемые в любом пакете аналитических компьютерных вычислений, показывают, что $k_{cr} = 1 - \alpha(\rho) \cdot a^2$, где коэффициент $\alpha(\rho)$ зависит от ρ , по абсолютной величине ~ 1 (при $\rho = 0$ этот коэффициент равен $23/16$, а при $\rho = 0,5 \approx 0,74$).

Несложно также видеть, что при приближении W к своему критическому значению W_{cr} величина нелинейной поправки к фазовой скорости растет, поскольку $\omega_0^2 \rightarrow 2\delta(k, \rho, W_0) \cdot a^2$, а полная фазовая скорость волны стремится к нулю. Этот вывод подтверждается работой [16], в которой наблюдалось образование на сильно заряженной поверхности водяной пленки на поверхности ледяной подложки волнового пакета в виде солитонообразного выступа, который двигался в направлении усиления неоднородного электростатического поля, но останавливался в момент начала реализации неустойчивости (когда из его вершины начиналась эмиссия заряженных высокодисперсных капелек).

5. Заключение. Найденные в аналитических асимптотических расчетах четвертого порядка малости нелинейные поправки к частотам волн имеют резонансный вид и приводят к появлению различий в их фазовых скоростях различных порядков малости к профилю волны конечной

амплитуды и расплыванию формы нелинейной волны. Нелинейная поправка к частоте волны, зависящая от квадрата амплитуды, приводит к возникновению нелинейной поправки к критическим условиям реализации неустойчивости границы раздела сред по отношению к поверхностному заряду, величины и знак которой зависят от физических параметров задачи.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №05-08-01147-а и №06-01-00066-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курочкина С.А., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Об устойчивости волновых течений в тонких слоях жидкости с заряженной свободной поверхностью. Часть 1. Волны малой амплитуды (Обзор) // Электронная обработка материалов. 2003. № 3. С. 26–36.
2. Климов А.В., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Нелинейные капиллярно-гравитационные волны на заряженной поверхности идеальной жидкости // Электронная обработка материалов. 2003. № 6. С. 55–59.
3. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Курочкина С.А., Санасарян С.А. Нелинейные периодические волны на заряженной поверхности вязкой электропроводной жидкости // Электронная обработка материалов. 2004. № 2. С. 27–31.
4. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белоножко Д.Ф., Климов А.В. О форме «конуса Тэйлора» и характерном времени его роста // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 34–40.
5. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Климов А.В., Ширяева С.О., Курочкина С.А. Об устойчивости волновых течений в тонких слоях жидкости с заряженной свободной поверхностью. Часть 2. Периодические волны конечной амплитуды в вязкой жидкости (Обзор) // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 66–78.
6. Климов А.В., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Санасарян С.А. Нелинейные капиллярно-гравитационные волны на поверхности слоя вязкой жидкости // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 24–34.
7. Курочкина С.А., Григорьев А.И., Санасарян С.А. Нелинейные поправки к форме и частоте волн на заряженной поверхности слоя идеальной жидкости // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 34–42.
8. Найфе А.Х. Методы возмущений. М.: Мир, 1976. 455 с.
9. Nayfeh A.H. The method of multiple scale and non-linear dispersive waves // J. Fluid Mech. 1971. V.48. Pt.3. P.463–475.
10. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. О нелинейных капиллярно-гравитационных волнах на заряженной поверхности идеальной жидкости // Изв. РАН. МЖГ. 2003. № 6. С. 102–109.
11. Климов А. В., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Нелинейные периодические волны на заряженной свободной поверхности идеальной жидкости // ЖТФ. 2004. Т.74. Вып.1. С. 32–39.
12. Bretherton F.P. Resonant interaction between waves. The case of discrete oscillations // J. Fluid Mech. 1964. V.20. Pt.3. P. 457–479.
13. McGoldrick L.F. Resonant interactions among capillary-gravity waves // J. Fluid Mech. 1965. V. 21. Pt.2. P. 305–331.11.
14. Nayfeh A.H. Third-harmonic resonance in the interaction of capillary and gravity waves // J. Fluid Mech. 1971. V.48. Pt.2. P. 385–395.
15. Филлнс М.О. Нелинейные волны. М.: Мир, 1977. С. 197–220.
16. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunderstorm activity // J. Sci. Expl. 1991. V. 5. № 2. P. 163–190.

Поступила 27.04.06

Summary

In analytical asymptotical calculations forth power of smallness are calculated the nonlinear corrections to wave frequencies which are causes to change in wave phase velocity values and critical condition of Tonks-Frenkel instability realizations.

ДИНАМИКА УСТАНОВЛЕНИЯ ТОКА И ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ В КИСЛОРОДЕ

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

1. Введение

Ранее нами были выполнены исследования процессов установления тока тлеющего разряда и интегральной интенсивности излучения для случаев слаботочного разряда в воздухе с различными полимерами в качестве химически реагирующих граничных поверхностей [1]. При этом показано, что качественно динамическое поведение слаботочного тлеющего разряда слабо зависит от химизма граничной поверхности. Сложное динамическое поведение тлеющего разряда наблюдалось и в случае стеклянной граничной поверхности, что, по-видимому, было связано с ролью адсорбционно-десорбционных процессов, развивающихся после зажигания разряда. Предполагалось, что изменения свойств плазмы при горении разряда вызываются появлением в газовой фазе десорбирующихся с граничных поверхностей электроотрицательных примесей, которыми могут стать пары воды и кислород. Цель работы – получение аналогичных данных для слаботочного тлеющего разряда в кислороде. При этом, как правило, граничной поверхностью служило стекло разрядной трубки. В этих условиях вряд ли можно ожидать увеличения электроотрицательных свойств газовой фазы из-за десорбционных процессов. Поэтому проявление любых особенностей динамического поведения свойств плазмы уже нельзя объяснить с позиций изменений электрозахватывающих свойств нейтральных компонентов газовой фазы.

2. Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Стеклянная цилиндрическая разрядная трубка 1 с внутренним диаметром 25 мм откачивалась форвакуумным насосом 6 производительностью 5 л/с. Эксперименты проводились при непрерывном потоке газа. Давление измерялось U-образным манометром с силиконовым маслом в качестве рабочей жидкости термометрическим вакууметром ВИТ-2 с датчиком ПМТ-2. Давление газа варьировало в пределах 20–800 Па при среднем токе разряда 1–7,5 мА. Интегральную интенсивность осевого излучения разряда контролировали с помощью фотодетектора ФД-256. Сигнал фотодетектора, так же как и величина силы тока в цепи, записывался двухкоординатным прибором Н-307.

При исследованиях процессов установления тока разряда и интенсивности интегрального излучения разряд предварительно зажигался с контролем требуемого среднего тока. После этого цепь питания разряда разрывалась в низковольтной части при сохранении требуемой величины эдс источника. Затем производилось замыкание низковольтной цепи и регистрировались изменения текущих значений тока разряда и интенсивности излучения.

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

3.1. Установление тока разряда

3.1.1. Диапазон средних токов

При давлении 100–180 Па и средних токах разряда 2–6 мА кривые установления тока разряда чаще всего монотонны и без особенностей. Однако возможно появление не ярко выраженных максимумов или изломов (рис. 2). С увеличением давления максимум становится более выраженным (рис. 3). Однако при этом ход динамической зависимости может меняться при повторении процесса. Наблюдаются точки ветвления хода процесса – точки бифуркации (рис. 4, 5). Дальнейшее возрастание давления приводит не только к возникновению более острого максимума, но и к дальнейшему усложнению вида зависимости. Перед выходом на стационарное состояние наблюдается появление минимума (рис. 4). При давлении около 700 Па в диапазоне токов 2–4 мА разряд неустойчив. При среднем токе 5 мА на кривых наблюдаются всплески длительностью около 0,5 с с последующим выходом на стационарное состояние.

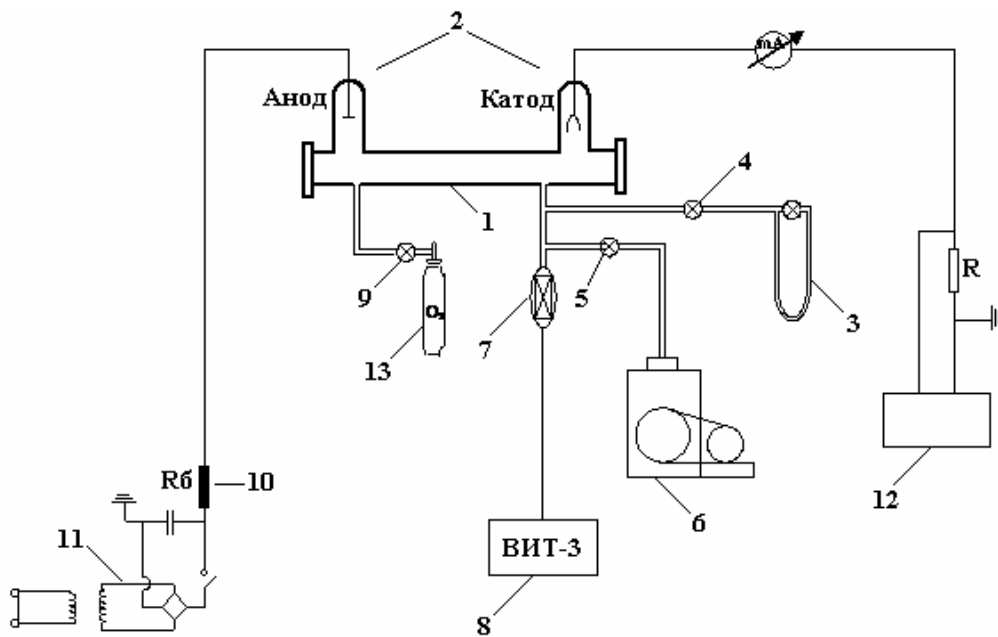


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

- 1 – газоразрядная трубка, $d = 25$ мм; 2 – электроды; 3 – масляный манометр;
 4, 5 – вакуумные краны; 6 – насос; 7 – датчик термоманного вакуумметра;
 8 – вакуумметр; 9 – кран для напуска газа в систему; 10 – балластное сопротивление;
 11 – источник питания; 12 – потенциометр; 13 – баллон с кислородом

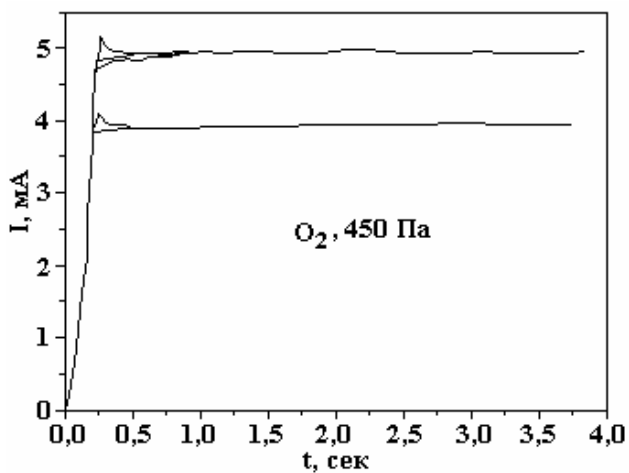


Рис. 2. Установление тока тлеющего разряда в кислороде

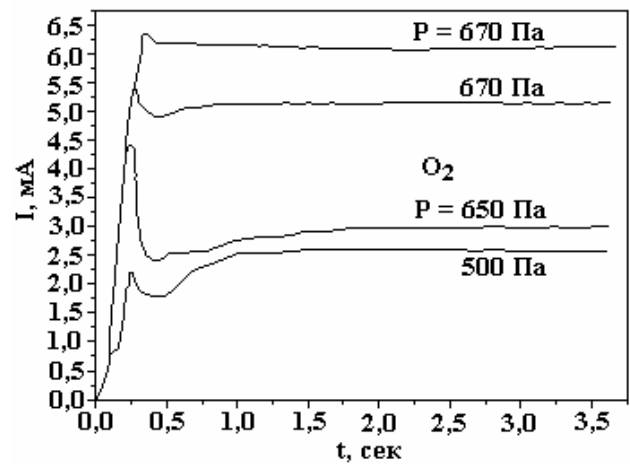


Рис. 3. Кривые установления тока тлеющего разряда в кислороде

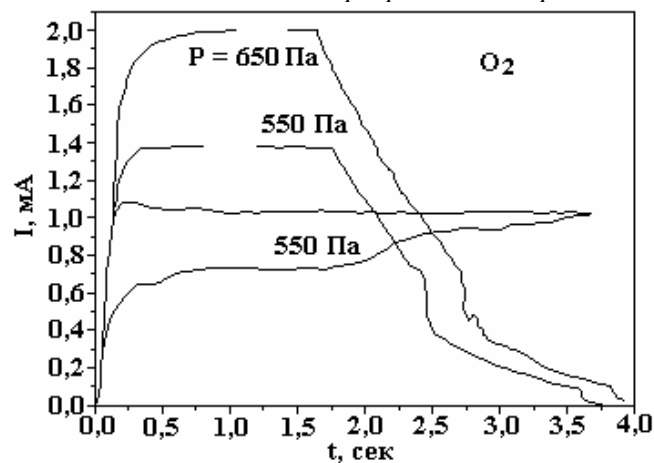


Рис. 4. Кривые установления тока и погасания тлеющего разряда в кислороде

3.1.2. Диапазон малых токов

Кривые установления тока разряда при малых токах в пределах 0,5–2 мА исследовались при давлениях от 100 до 700 Па.

В диапазоне давлений от 100 до 350 Па стационарное состояние в системе, как правило, устанавливается приблизительно за 0,5 с, причем динамическая кривая не имеет особенностей. Однако, если при фиксированных значениях давления и эдс источника зажигание разряда повторять с временным интервалом от 2 до 10 мин, асимптотическое стационарное состояние сохраняется, но путь к нему меняется. Время достижения стационарного состояния возрастает, а на динамической кривой появляется точка бифуркации. При этом на новом участке динамической кривой может появиться плато длительностью около 1 с. Новую эволюционную кривую можно трактовать как отображение возникновения нового стационарного состояния, которое примерно за 1 с становится неустойчивым, и система переходит в прежнее, более устойчивое стационарное состояние (рис. 5). Повышение давления до 500–600 Па не приводит к принципиальному усложнению динамических кривых. При этом кривые могут монотонно выходить на стационарное состояние или проходить через максимум. Наиболее интересно, на наш взгляд, то, что эволюционный путь к одному стационарному состоянию может очень меняться при повторениях эксперимента. Отметим также, что особенности в виде изломов и всплесков могут наблюдаться и на кривых погасания разряда (рис. 4, 5). Для их получения в процессе стационарного горения разряда цепь питания размыкается в низковольтной части. После этого ток разряда падает по мере разрядки конденсаторов фильтра источника питания. Всплески и изломы на кривых погасания могут исчезнуть при повторениях эксперимента, если пауза между последовательными зажиганиями превышает 5 мин.

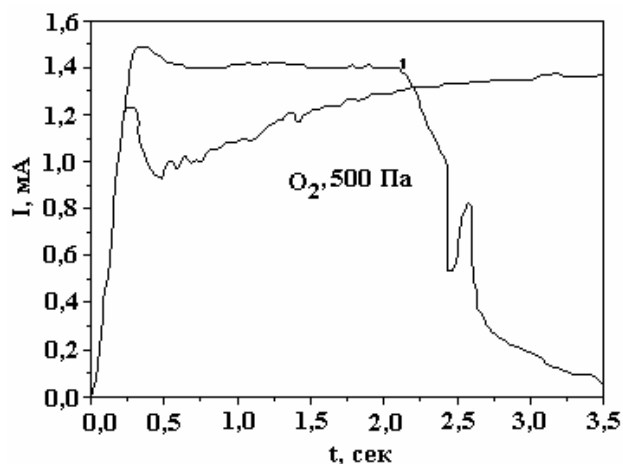


Рис. 5. Кривые установления тока и погасания тлеющего разряда в кислороде

3.2. Установление интенсивности излучения тлеющего разряда в кислороде

При давлении в пределах 50–150 Па и токах 1–5 мА вид кривых эволюции интегральной интенсивности излучения следующий. Интенсивность излучения после зажигания разряда, как правило, проходит через максимум, причем его положение соответствует времени 0,5–1,0 с при очень медленном спаде интенсивности, превышающем несколько секунд (рис. 6).

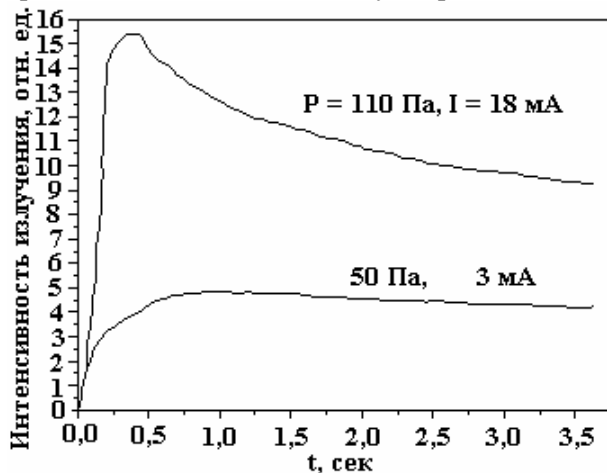


Рис. 6. Кривые установления интегральной интенсивности излучения тлеющего разряда в кислороде

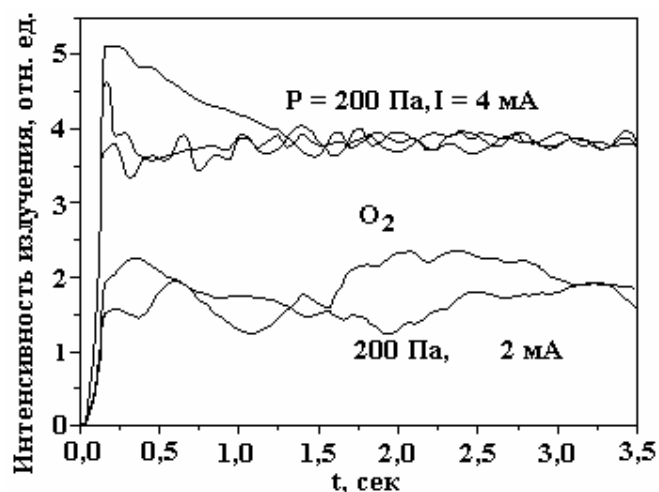


Рис. 7. Кривые установления интегральной интенсивности излучения тлеющего разряда в кислороде

При давлении 200–300 Па эволюционная кривая может иметь достаточно сложный характер с выходом на стационарное состояние в течение 3–4 с (рис. 7). Повторение эксперимента приводит к одному асимптотическому состоянию, но эволюционные пути могут различаться практически с момента зажигания.

4. Выводы

Установление тока и интегральной интенсивности излучения тлеющего разряда пониженного давления в кислороде обнаруживает особенности, заключающиеся в появлении максимумов и минимумов на динамических кривых, точек бифуркации и в возникновении колебательного режима. Сопоставление полученных данных с описанными в литературе для других условий экспериментов [1, 2] приводит к выводу, что отмеченные особенности динамического поведения системы, выражающие проявление ее нелинейных свойств, качественно мало зависят от природы как газовой фазы, так и граничных поверхностей. Следовательно, механизм возникновения нелинейных свойств такой плазмы должен иметь достаточно универсальный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Максимов А.И. Динамическое поведение химически реагирующей плазмы пониженного давления. Теоретические основы химической технологии. 1998. Том. 32. № 4. С. 1–11.
2. Закомолдин Ю.В., Максимов А.И. Релаксационные колебания в тлеющем разряде постоянного тока, вызванные иницируемые плазмой химическими превращениями // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 44–49.

Поступила 29.06.06

Summary

It was shown that the transition of the discharge current and optical radiation of the low pressure glow discharge to a steady state demonstrate the extremums, the bifurcation points and oscillations. On the basis of the experimental date it was assumed universal mechanism of such dynamics origin.

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ MgO

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

Известно, что пластическая деформация материалов сопровождается процессами зарождения, взаимодействия и аннигиляции дефектов. С учетом предыстории материала и величины предварительной деформации можно вводить “сильные” тормозящие центры, что вызывает упрочнение материала, но возможен и иной вариант – предварительная деформация разбивает (ослабляет) имеющиеся сильные препятствия движению дислокаций, что сопровождается разупрочнением [1–4]. Деформационные дефекты, вводимые в кристаллы (материалы), исходя из их количества и состояния, изменяют механические свойства материалов [5–14].

Так, небольшая пластическая деформация растяжением кристаллов кремнистого железа привела к резкому повышению пластичности, без такой обработки они практически хрупко разрушаются [5]. Наиболее эффективным методом введения деформационных дефектов и соответственно изменения прочностных свойств твердого тела является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [3–11]. Авторы статьи [6] отметили, что предварительная интенсивная деформация кручением существенным образом влияет на структуру и механические свойства высокопрочных сплавов на основе алюминия. При этом установили, что удачное сочетание режимов интенсивной пластической деформации и последующей термической обработки – один из способов дальнейшего повышения уровня прочностных свойств этих материалов и расширения сферы их применения.

С другой стороны, авторы статьи [12], опираясь на исследования, заключили, что предварительная пластическая деформация служит одним из сильнейших средств инициирования сверхпластичности у металлических материалов. При этом возможны вариации, определяемые режимом пластической деформации в сочетании со старением сплавов.

Приведенные и имеющиеся в литературе данные разных авторов свидетельствуют о том, что вводимая предварительной пластической деформацией трансформация структур и механических свойств материалов стабилизируется в процессе последующих дополнительных воздействий: термообработки или старения [6, 12–13].

Кинетика этих событий определяется наличием неравновесных процессов, протекающих при внешних воздействиях на материал. Неравновесность в свою очередь порождает явление самоорганизации дефектных структур и внутренней энергии, стремящееся сформировать новую более равновесную структуру материала. Следовательно, можно предположить, что возможность создания высокопрочного (или сверхпластичного) состояния в материале реальна и заключается в подборе соответствующих режимов предварительной деформации в сочетании с термообработкой или старением (отдыхом). Во всех случаях очень важным является соответствие режимов деформации, термообработки и отдыха (старения).

Однако закономерности влияния отдыха на прочностные свойства материалов, подвергнутых внешнему механическому воздействию, судя по литературным данным, изучены недостаточно. Не выявлены особенности влияния величины деформации, ее вида на модификацию этих свойств при отдыхе.

В связи с этим основная цель работы – изучить влияние отдыха и степени предварительной деформации на особенности и характер поведения прочности и релаксации упругих напряжений, сформированных одноосным сжатием монокристаллов MgO. (Известно, что степень релаксации деформационных напряжений свидетельствует о длительности использования материала.)

Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллах MgO при комнатной температуре. Предвари-

тельное деформирование осуществлялось одноосным сжатием на испытательной машине ИМАШ-20-78. Деформировались образцы размером 2,5x2,5x10 мм. Скорость деформации равнялась $\sim 10^{-5} \text{с}^{-1}$, степень деформации ε варьировала в интервале 0–6%. Деформированные образцы сохранялись при комнатной температуре в течение 100 суток.

В качестве параметров, характеризующих механические свойства, приняты микротвердость H и число сигналов N акустической эмиссии (АЭ). Микротвердость измерялась прибором ПМТ-3 с использованием пирамиды Виккерса. Нагрузка на индентор P составляла 50; 100 и 200 г.

Специальное приспособление к прибору ПМТ-3 применялось для регистрации сигналов акустической эмиссии при микроиндентировании. Сигналы регистрировались за полный цикл микроиндентирования (нагружение-разгрузка) $N_{\text{АЭ}}$, при нагружении (внедрение индентора) N_1 и разгрузке (удаление индентора) (ΔN) [15–16].

Выявление дислокаций определялось химическим травлением [16]. Исследования до и после отдыха проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена эволюция величины микротвердости от времени отдыха t при комнатной температуре предварительно деформированных одноосным сжатием до $\varepsilon = 4\%$ монокристаллов MgO. Анализ представленных данных выявляет интересный факт: величина H не является стабильной, а изменяется в зависимости от длительности отдыха. При этом ее изменения носят немонотонный характер, особенно ярко проявляющийся при сравнительно небольшом времени старения и нагрузках на индентор. Так, зависимость $H = f(t)$ представляет немонотонную кривую с максимумом в области 50–70 час для всех исследованных величин P , однако наиболее значительный рост H проявляется при меньших P (рис. 1). В интервале $t > 80$ час микротвердость с течением времени старения неравномерно уменьшается по сравнению с ее максимальным значением как при больших, так и при меньших P , однако этот эффект значительнее при $P = 200$ г (рис. 1).

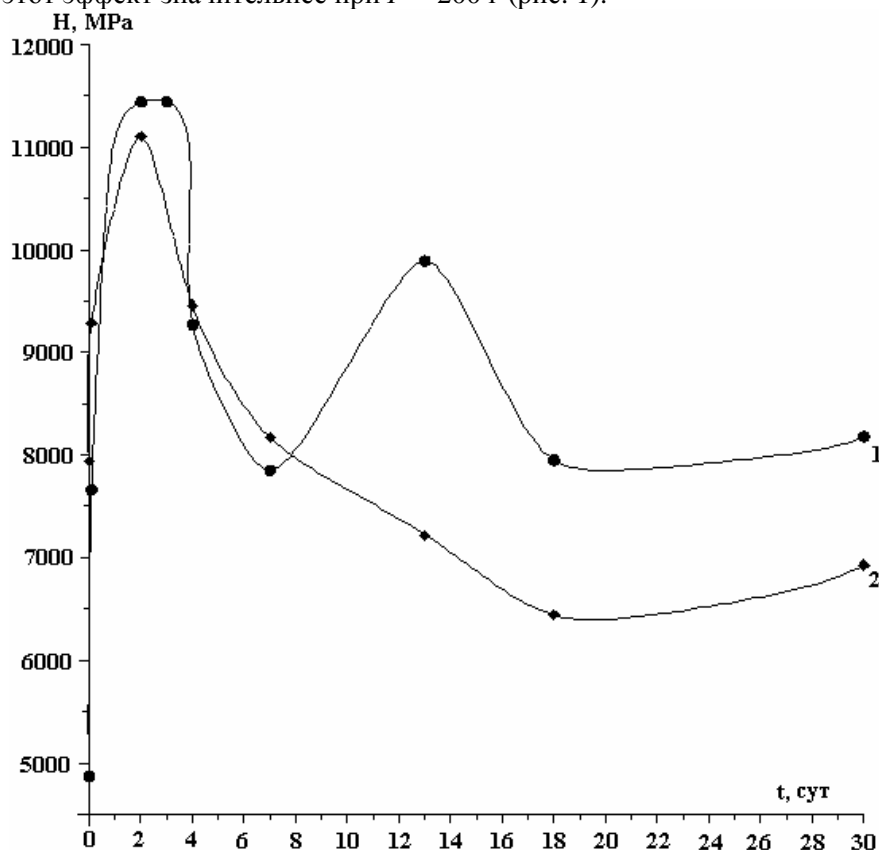


Рис.1. Зависимость величины микротвердости монокристаллов MgO, предварительно деформированных одноосным сжатием, от времени старения. Нагрузка на индентор P , г: 1 – 50; 2 – 200

Итак, величина микротвердости предварительно деформированных MgO нестабильна и изменяется при старении. Ее изменения определяются временем старения и величиной силы внедрения индентора.

Наиболее интересные результаты были получены при использовании метода акустической эмиссии. Известно, что акустическая эмиссия отражает процесс деформации во времени, то есть ди-

намику деформации, и информирует о релаксации упругой энергии. В связи с этим результаты регистрации импульсов акустической эмиссии являются важными [15–21].

В данном случае акустическая эмиссия проявила значительную чувствительность к изменениям состояния деформированных монокристаллов MgO в процессе отдыха. Из зависимостей, представленных на рис. 2, вытекает, что с возрастанием деформирующего усилия P интенсивность излучения сигналов АЭ увеличивается как для MgO непосредственно после механической обработки, так и для этих же образцов, отдохнувших в течение 100 сут. При этом скорость увеличения определяется степенью предварительной деформации: чем больше деформация, тем интенсивнее рост импульсов акустической эмиссии (рис. 2, кривые 1). Однако после отдыха наблюдается противоположное поведение: число сигналов АЭ с большей скоростью возрастает в случае меньших ϵ . Для $\epsilon = 2\%$ с ростом P от 50 до 200 г $N_{\text{АЭ}}$ увеличивается более чем в 3 раза, в то время как для $\epsilon = 4\%$ наблюдается очень слабое увеличение (рис. 2, кривые 2).

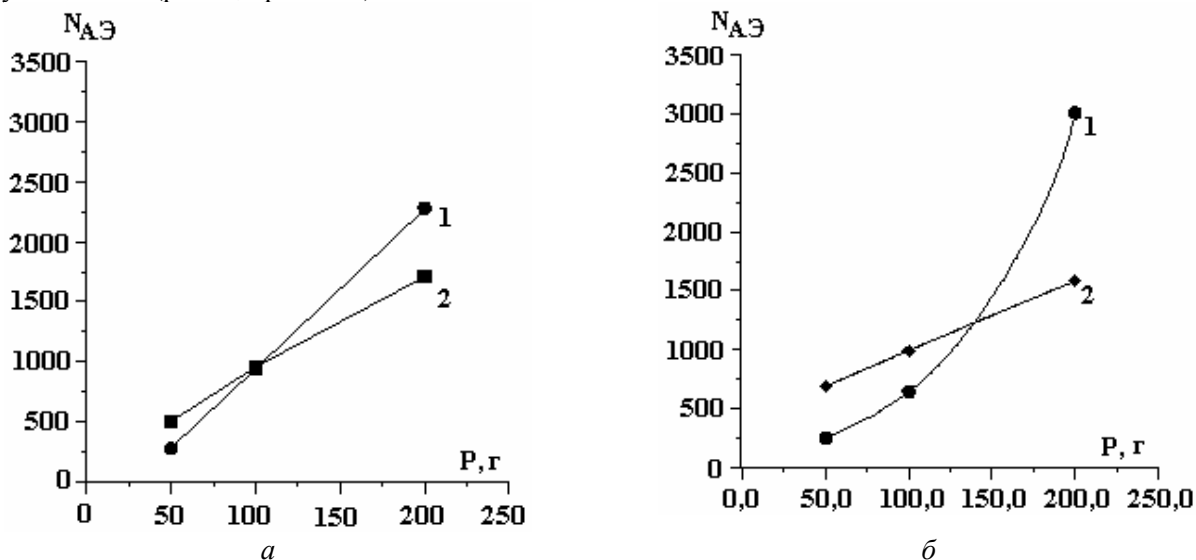


Рис. 2. Зависимость суммарного счета сигналов акустической эмиссии за полный цикл микроиндентирования от величины нагрузки на индентор для монокристаллов MgO, предварительно деформированных одноосным сжатием. ϵ , %: 2, а и 4, б. Кривые 1 – непосредственно после деформации, кривые 2 – после отдыха ~ 100 сут

Основной эффект, который вносит отдых, отмечается с учетом числа сигналов АЭ от нагрузки на индентор. Независимо от величины предварительной деформации после отдыха при меньших нагрузках микроиндентирования наблюдаются увеличение количества импульсов АЭ и их уменьшение, причем более значительное при больших P (рис. 2). Эффект является закономерным и имеет место не только для числа импульсов АЭ за полный цикл микроиндентирования (рис. 2), но и для акустической эмиссии, регистрируемой при внедрении индентора (рис. 3). Видно, что акустическая эмиссия при нагружении монокристаллов MgO увеличивается после отдыха в области 50 г и существенно уменьшается для $P = 200$ г. Некоторую переходную величину представляет нагрузка $P = 100$ г в случае $\epsilon = 2\%$ изменения АЭ отсутствуют и проявляются для 4% предварительной деформации: заметное уменьшение этого параметра наблюдается лишь при $P = 200$ г (рис. 3).

Очень слабые изменения в результате отдыха наблюдаются для параметра ΔN , характеризующего акустическую эмиссию, регистрируемую при разгрузке (рис. 4). Изменения ΔN отсутствуют независимо от величины P для 2%, и ΔN уменьшается для образцов $\epsilon = 4\%$ и $P = 200$ г.

Противоположные по знаку изменения числа импульсов АЭ, зависящие от величины внешней силы внедрения индентора, а следовательно, от глубины его проникновения в объем образца, скорее всего отражают неадекватность изменения напряжений в приповерхностных слоях материала в процессе отдыха. Об этом же свидетельствуют и изменения величины микротвердости (рис. 1). Измерения микротвердости показали, что ее величина после отдыха в течение 30 сут (720 час) увеличилась в области 50 г и практически не изменилась для $P = 200$ г.¹

¹ С учетом малых изменений величины микротвердости в процессе отдыха можно считать, что при одной и той же нагрузке индентор проникает на одинаковую глубину до и после отдыха предварительно деформированного материала.

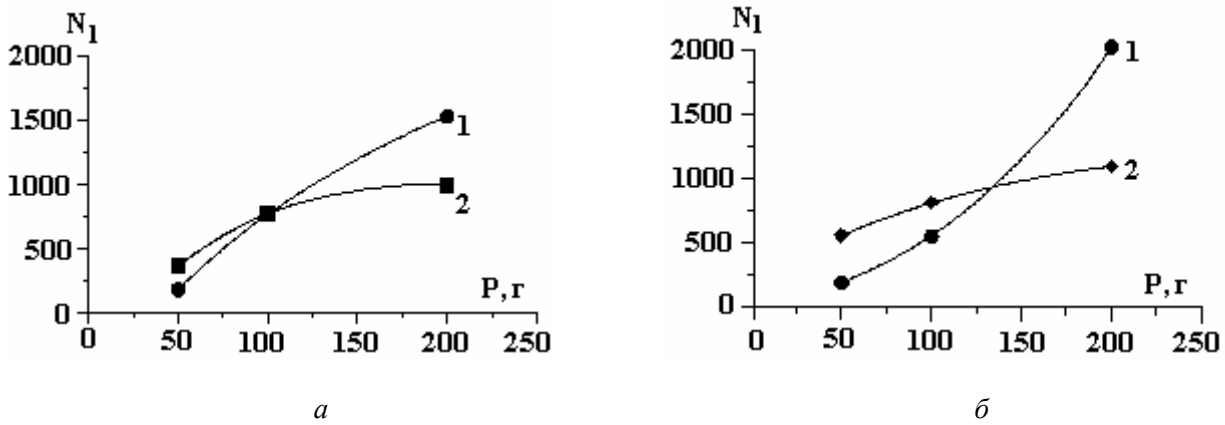


Рис. 3. Зависимость числа сигналов акустической эмиссии при нагружении (внедрение индентора) монокристаллов MgO от величины нагрузки на индентор. Степень деформации ε ,%: 2, а и 4, б. Кривые: 1 – до, 2 – после отдыха ~ 100 сут

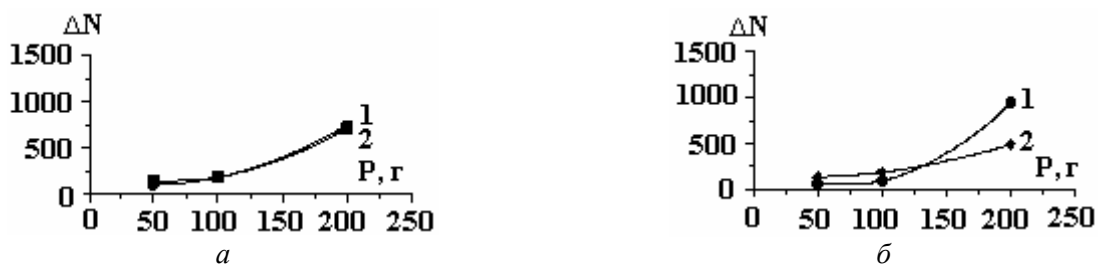


Рис. 4. Зависимость числа сигналов акустической эмиссии при разгрузении (удаление индентора) предварительно деформированных кристаллов MgO от величины нагрузки при микроиндентировании. Степень деформации ε ,%: 2, а, 4, б. Кривые: 1 – до, 2 – после отдыха

Исходя из полученных данных изменения АЭ, можно предположить, что в результате отдыха в слое MgO, расположенном ближе к поверхности, упругонапряженное состояние усиливается и уменьшается в слое, более удаленном от поверхности. Подобные изменения напряжений в процессе отдыха и соответствующая модификация субструктуры MgO, очевидно, могут быть ответственными за увеличение числа импульсов АЭ при микроиндентировании меньшими P и их уменьшение – при больших P .

Известно, что акустическая эмиссия сопровождает релаксационные процессы упругих напряжений. Поэтому полученные данные (рис. 3 и 4) свидетельствуют, что отдых предварительно деформированных монокристаллов MgO практически не влияет на процессы релаксации на этапе разгрузки. Однако эффект влияния отдыха проявляется с внедрением индентора, то есть при нагружении материала, и скорее всего связан с процессом равновесной структуры предварительно деформированного кристалла с уменьшенной внутренней энергией. Внедрение индентора нарушает установившуюся при отдыхе равновесную субструктуру, что вызывает интенсификацию процессов самоорганизации и релаксацию упругих напряжений.

Итак, в результате отдыха предварительно деформированных от 2 до 4% кристаллов MgO наблюдаются аналогичные эффекты: АЭ увеличивается в случае ее инициирования при микроиндентировании меньшими нагрузками и уменьшается для больших нагрузок. Однако количественно результат значительнее для $\varepsilon = 4\%$. Таким образом, чем выше вклад предварительной деформации до отдыха, тем ярче выражены эти эффекты на активность акустической эмиссии. Например, для $\varepsilon = 2\%$ и $P = 50$ г $N_{АЭ}$ увеличивается в 1,8, а для $\varepsilon = 4\%$ и $P = 200$ г – в 2,8 раза. $N_{АЭ}$ уменьшается в 1,3 и 2,8 раза для 2 и 4% соответственно. Данные, полученные для $\varepsilon = 6\%$, не противоречат эффектам, выявленным для $\varepsilon = 2$ и 4%, однако они подробно не обсуждаются, так как при такой деформации кристаллы MgO раскалывались на несколько долей.

Анализ рис. 2–4 выявляет тенденцию к зависимости акустоэмиссионных эффектов после отдыха от величины предварительной пластической деформации кристаллов MgO, введенной до отдыха. В исследуемом интервале ε наблюдается следующее соотношение: чем выше ε , тем значительнее изменения акустической эмиссии. Действительно, для $P = 200$ г и образцов с предварительной дефор-

мацией 2 и 4% $N_{АЭ}$ меньше после, чем до отдыха. Однако коэффициент уменьшения ($N_{до} / N_{после}$) составляет 1,25 и 3,0 для 2 и 4% соответственно.

Зависимость от ϵ проявляют также параметры, характеризующие АЭ отдельно в процессе внедрения индентора и при его удалении. Однако изменения этих параметров после отдыха не являются адекватными и определяются величиной деформирующего усилия при микроиндентировании (рис. 5). Видно, что в случае $P = 200$ г кривые 1, соответствующие зависимостям $N_{АЭ} = f(\epsilon)$ и $N_1 = f(\epsilon)$ до отдыха, расположены выше кривых 2 после отдыха, и, наоборот, первые расположены ниже вторых для $P = 50$ г. Эффект отражает приведенный выше факт об изменении активности АЭ в результате отдыха, что контролируется величиной внешнего усилия при микроиндентировании. Это означает, что в процессе отдыха акустическая эмиссия изменяется по-разному в зависимости от глубины внедрения индентора, и, следовательно так же меняются и внутренние напряжения по мере удаления от поверхности в объем образца.

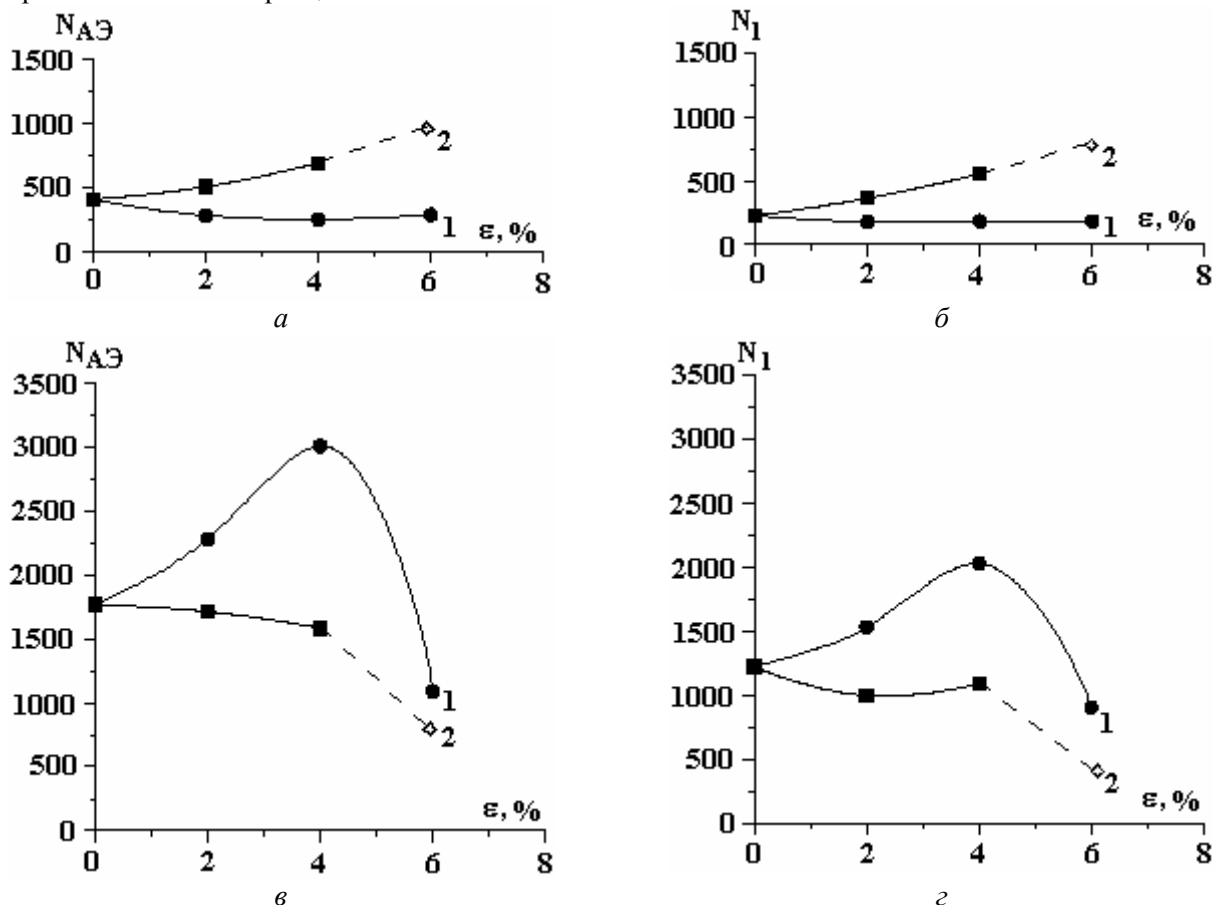


Рис. 5. Зависимость числа сигналов акустической эмиссии от степени предварительной деформации одноосным сжатием монокристаллов MgO. Кривые: 1 – до, 2 – после отдыха. Нагрузка на индентор г: а, б – 50; в, г – 200

Предполагаемая приповерхностная послойность распределения напряжений после отдыха скорее всего связана с неравномерным распределением упругих напряжений до и в процессе отдыха с некоторой диффузией точечных дефектов [22]. При этом возможно образование областей растягивающих и сжимающих напряжений.

Известно, что величина акустической эмиссии связана с уровнем остаточных напряжений и в поверхностных слоях (покрытиях) растягивающих сил определяется соотношением

$$N_{АЭ} = N_0 \exp^{-\sigma \alpha}, \quad (1)$$

где N_0 и α – некоторые эмпирические константы, σ – величина напряжений [16]. Согласно уравнению (1), любые изменения интенсивности АЭ связаны с изменениями внутренних напряжений материала σ . С увеличением уровня остаточных растягивающих напряжений происходит уменьшение суммарного счета АЭ, что свидетельствует о деградации пластической релаксации напряжений [16]. Исходя из этого можно заключить следующее: снижение акустической эмиссии в данном случае при больших P означает, что произошла пластическая релаксация напряжений за период отдыха деформированных

образцов MgO и в слое на расстоянии 7–8 мкм от поверхности (приблизительная глубина индентирования при $P = 200$ г) возникают растягивающие напряжения, уменьшение которых в процессе отдыха вызывает уменьшение импульсов акустической эмиссии. Согласно той же формуле (1) сжимающие остаточные напряжения, наоборот, инициируют увеличение сигналов АЭ. Следовательно, можно предположить, что на расстоянии 3–4 мкм ($P = 50$ г) от поверхности кристаллов MgO при одноосной деформации зарождаются сжимающие напряжения, величина которых в результате отдыха увеличивается, что сопровождается возрастанием активности АЭ. Приведенное объяснение вполне согласуется с утверждением о существовании приповерхностных слоев с различным знаком и распределением деформационных напряжений в кристаллах MgO.

Можно предположить следующую динамику процесса отдыха упругонапряженных предварительной пластической деформацией монокристаллов MgO. Доминирующий способ изменения структуры, механических свойств и акустической эмиссии – диффузионный, который обуславливает релаксацию упругих напряжений и особенность микроструктуры материала. Для подтверждения этого была оценена скорость крипа в процессе отдыха монокристаллов MgO, предварительно деформированных одноосным сжатием. Известно, что при низких температурах ($T < 0,3T_{пл}$), так же как при высоких и средних, скорость деформации при прочих равных условиях экспоненциально возрастает с повышением температуры:

$$\dot{\epsilon} \sim \exp(-1/T). \quad (2)$$

Авторы работы [23] для описания процесса крипа пластической деформации монокристаллов MgO в интервале температур 200–400°C использовали формулу

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-\Delta H/kT), \quad (3)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость установившегося крипа, A – константа, σ – напряжение, T – температура и ΔH – энергия активации. Расчеты показали, что скорость деформации монокристаллов MgO в процессе крипа составила на стадии предела текучести ($\sigma_y = 60$ МПа) $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Скорость такого порядка предполагает, что доминирующую роль в этом процессе играет трубочная диффузия, то есть перемещение вакансий и атомов вдоль дислокационных трубок и границ зерен [23]. Предположив, что отдых деформированных образцов MgO близок к процессу крипа в условиях, описанных в [23], использовали формулу (3) для оценки скорости возврата до 4%. При этом применяли следующие значения параметров $\Delta H = 2,8$ эВ (соответствует коэффициенту самодиффузии одного элемента материала), $n = 4$ (известно, что значение n для MgO колеблется от 3 до 5), $\sigma = 120$ МПа для $\epsilon = 4\%$ и $T = 20^\circ\text{C}$. В результате получили $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Авторы работ [9, 10] утверждают, что деформация с аналогичной скоростью ($\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) протекает на стадии разупрочнения мелкозернистых материалов в условиях сверхпластичности и при этом контролируется самодиффузией по границам зерен, обусловленной скольжением по этим границам. Скорость такого порядка маловероятна для кристаллов MgO, однако позволяет предположить, что и в данном случае отдых предварительно деформированных MgO сопровождается самоорганизацией дефектной субструктуры и одним из ее механизмов является миграция вакансий по границам зерен и вдоль линий дислокаций (трубочная диффузия). Последние акты определяют механизм взаимодействия дислокаций и точечных дефектов, наиболее значимыми в этом случае являются процессы переползания и скольжения дислокаций. Заключение о роли трубочной диффузии в процессе отдыха, с нашей точки зрения, достаточно обосновано, так как используемое соотношение (формула (3)) в MgO выполняется не только для высоких, но и для $T < 0,3T_{пл}$ [24]. К тому же коэффициент трубочной диффузии на много порядков больше объемного. Но в то же время меньше поверхностной диффузии. Такая зависимость коэффициента диффузии от уровня залегания слоя под поверхностью, очевидно, вызывает неадекватное изменение структуры и напряжений, что определяет различие изменений импульсов акустической эмиссии после отдыха на разных расстояниях от поверхности образца. Травление деформированных образцов до и после отдыха не выявило различия распределения и плотности дислокаций вблизи поверхности и в объеме. Этот факт тем не менее не противоречит выводу о том, что наиболее вероятный механизм самоорганизации внутренних напряжений в исследуемой области кристаллов MgO – диффузия точечных дефектов по дислокациям, то есть трубочная диффузия [23, 24]. Для подтверждения достоверности описанных эффектов и справедливости высказанного предположения их интерпретации были оценены параметры, характеризующие изменения релаксационных процессов в результате отдыха предварительно деформированных монокристаллов MgO (см. таблицу).

Коэффициент релаксации $\Delta N/N_{AЭ}$ при разгрузке и относительная активность АЭ $\Delta N/N_1$ при нагружении и разгрузении

$\varepsilon=2\%$

$P, \text{ г}$	50		100		200	
	До	После	До	После	До	После
$\Delta N/N_{AЭ}$	0,36	0,28	0,2	0,2	0,33	0,42
$\Delta N/N_1$	0,57	0,4	0,25	0,34	0,5	0,72

$\varepsilon = 4\%$

$\Delta N/N_{AЭ}$	0,27	0,2	0,15	0,2	0,32	0,3
$\Delta N/N_1$	0,36	0,25	0,17	0,23	0,47	0,45

Представленные в таблице данные позволяют судить об изменениях коэффициента релаксации $\Delta N/N_{AЭ}$ при разгрузке и относительной активности акустической эмиссии $\Delta N/N_1$ при разгрузении и нагружении в результате отдыха.

Приведенные параметры позволяют также оценить соотношение изменений активности релаксационных процессов на стадиях микроиндентирования при отдыхе предварительно деформированных кристаллов MgO. Видно, что оба параметра, их модификация с отдыхом определяются величиной предварительной деформации, а также нагрузкой на индентор. Коэффициент релаксации при разгрузении меньше для образцов с $\varepsilon=4\%$ практически при всех исследуемых P . Это означает, что для образцов с деформацией $\varepsilon=4\%$ на данном этапе индентирования релаксационные эффекты после отдыха менее активны. Это кажется вполне логичным, так как в процессе отдыха неравновесная дефектная структура MgO стремится самоорганизацией приблизиться к более равновесной, которая характеризуется меньшей релаксацией упругих напряжений по сравнению с неравновесной микроструктурой. Последнее согласуется с утверждением о связи изменений АЭ и активности релаксации: деградация релаксационных процессов сопровождается меньшей интенсивностью акустической эмиссии. Четкой зависимости релаксационных явлений от нагрузки на индентор не прослеживается. Исключение составляет ситуация для $P = 50$ г: при отдыхе наблюдается увеличение числа импульсов $N_{AЭ}$ как для 2, так и для 4% деформации (рис. 2, 3). При этом, однако, в обоих случаях $\Delta N/N_{AЭ}$ не уменьшается, а увеличивается с ростом P (см. таблицу).

Аналогичные результаты получены для соотношения $\Delta N/N_1$ (см. таблицу). Видно, что ΔN после отдыха становится меньше по сравнению с N_1 при меньших P и возрастает – при больших, но для каждого P уменьшается с ростом ε . Из таблицы видно также, что $N_1 > \Delta N$ на отдохнувших и неотдохнувших образцах MgO, но это неравенство усиливается после отдыха, то есть интенсивность АЭ при нагружении становится более значимой. Полученные данные показывают, что отдых вносит перераспределение активности АЭ между этапами нагружения и разгрузения при микроиндентировании, причем уменьшение или возрастание числа импульсов АЭ на каждом этапе в основном определяется величиной P (см. таблицу). Данные также отражают факт об активности релаксационных процессов на каждой стадии микроиндентирования, которые изменяются в процессе отдыха, а следовательно, контролируются модификацией состояния субструктуры материала.

Таким образом получено, что при отдыхе изменения числа сигналов АЭ, регистрируемых при микроиндентировании, а также коэффициентов релаксации, наблюдаемых больших ε и P , не коррелируют с изменениями для меньших значений ε и P . Приведенные данные свидетельствуют о закономерности видоизменений деформирования и релаксации упругих напряжений при микроиндентировании в зависимости от величины предварительной деформации и силы внедрения индентора. Следовательно, можно заключить, что процессы микроиндентирования определяются совместным действием величины и усилий предварительного деформирования монокристаллов MgO.

Итак, обнаружены следующие эффекты:

- выявлена зависимость изменений активности акустической эмиссии в процессе отдыха от величины предварительной деформации ε одноосным сжатием. Получено, что чем выше вклад предварительной деформации до отдыха, тем ярче выражены эффекты изменений акустической эмиссии после отдыха;

- установлено различие послойного изменения АЭ (увеличение или уменьшение) при отдыхе в зависимости от глубины внедрения индентора в приповерхностные слои монокристаллов MgO: АЭ

увеличивается для меньших нагрузок на индентор (меньшая глубина залегания слоя) и уменьшается для больших (глубина расположения слоя больше). Предложено объяснение выявленному явлению, основанное на предположении о различном распределении напряжений деформации (по знаку и величине) с изменением глубины залегания слоя от поверхности материала до и после отдыха;

– обнаружено, что величина микротвердости предварительно деформированных MgO нестабильна и изменяется при старении. Ее изменения при этом определяются временем старения и величиной силы внедрения индентора;

– показано, что в процессе отдыха происходит динамическое перераспределение активности акустической эмиссии и релаксации упругих напряжений между стадиями нагружения и разгрузки при микроиндентировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старостенков М.Д., Пагудин М.В., Старостенков Д.В., Козлов Э.В. Самоорганизация дефектных структур в кристаллах при деформациях // Известия РАН, серия физич. 2004. Т. **68**. N 10. С. 1510–1515.
2. Конева А., Соснин О.В., Теплякова Л.А. Эволюция дислокационных субструктур при усталости // Изд-во Сиб.ГИУ. Новокузнецк, 2001. 105с.
3. Малыгин Г.А. Кинетический механизм образования фрагментированных дислокационных структур при больших пластических деформациях // ФТТ. 2002. Т. **44**. N 11. С. 1979–1986.
4. Малыгин Г.А. Анализ параметров субмикронной дислокационной структуры в металлах при больших пластических деформациях // ФТТ. 2004. Т. **46**. N 11. С. 64–70.
5. Курдюмов В.Г., Соколов Ю.В. Влияние предварительной деформации при комнатной температуре на низкотемпературную пластическую деформацию монокристаллов кремнистого железа // Сб.Физические процессы пластической деформации при низких температурах. Киев: Наукова думка, 1974. С. 143–147.
6. Еланцев А.В., Попов А.А., Демаков С.Л., Еланцева Е.В. Изучение структуры и свойств алюминиевых материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации // ФММ. 2004. Т. **97**. N 1. С. 64–69.
7. Аржавитин В.М., Коржак В.Ф. Неупругое поведение сверхпластической эвтектики при деформационном старении // ФММ. 2004. Т. **97**. N 1. С. 96–101.
8. Смирнов Б.И., Шнейзман В.В., Николаев В.И. Высокая прочность и сверхпластичность нанокристаллических материалов // ФТТ. 2005. Т. **47**. N 5. С. 816–819.
9. Мышляев М.М., Прокунин М.А., Шнейзман В.В. Механическое поведение микрокристаллического алюминий-литиевого сплава в условиях сверхпластичности // ФТТ. 2001. Т. **43**. N 5. С. 833–838.
10. Мышляев М.М., Шнейзман В.В., Камалов М.М. Стадийность деформации микрокристаллического алюминий-литиевого сплава в условиях сверхпластичности // ФТТ. 2001. Т. **43**. N 11. С. 2015–2020.
11. Шнейзман В.В., Мышляев М.М., Камалов М.М. Сверхпластичность микрокристаллического алюминий-литиевого сплава при кручении // ФТТ. 2003. Т. **45**. N 11. С. 2008–2013.
12. Андреев В.А., Хусаинов М.А., Бондарев А.Б. Влияние старения сплава TiN_i на долговечность при механическом циклировании // Актуальные проблемы прочности. Витебск: Изд-во “Беларусь”, 2004. С. 81.
13. Буренков Ю.А., Никаноров С.А., Смирнов Б.И., Копылов В.И. Восстановление модуля Юнга при отжиге наноструктурного ниобия, полученного в условиях интенсивной пластической деформации // ФТТ. 2003. Т. **45**. N 11. С. 2017–2021.
14. Массалимов И.А. Влияние механической обработки на структуру и свойства хлорида натрия // Неорганические материалы. 2003. Т. **39**. №. И. С. 1398–1404.
15. Муратиков К.Л., Глазов А.Л. Теоретическое и экспериментальное исследование фотоакустического и электронно-акустического эффектов в твердых телах с внутренними напряжениями // ЖТФ. 2000. Т. **70**. N8. С. 69–76.
16. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Изд-во Штиинца, 1986. 237с.
17. Zhitaru R., Rahvalov V. Influence of the stresses of predeformed InP crystals on Acoustic emission under microindentation // Proceedings of SPIE. 1999. V. **4068**. P. 65–73.
18. Grabco D., Zhitaru R., Rahvalov V., Leu D. Proceedings of the 15th WCNDT, Roma, Italy, 2000. P. 535–544.

19. *Житару Р., Рахвалов В.* Деформационное упрочнение и релаксационные эффекты при микроиндентировании монокристаллов MgO // XIV Петербургские чтения по проблемам прочности. 2003. С. 76–77.
20. *Zhitaru R., Rahvalov V.* Peculiarities of prolonged plastic deformation of MgO crystals in the stress field of concentrated load // Journ. Material Science and Engineering B, 2003, Т. **98**. P. 94–98.
21. *Zhitaru R., Rahvalov V.* Deformation aging effect on the Acoustic Emission of the Indium Phosphorus Single crystals // Mold. Journ. of the Physics Science, 2004. P. 104–109.
22. *Мерсон Д.Л.* Особая роль поверхности в формировании пика акустической эмиссии // Изв. РАН, серия физ. 2004. Т. **68**. N 10. С. 1477–1483.
23. *Mitchel T.E., Hobbs L.N. and Neuer A.H.* Interaction between point defects and dislocations in solids // Acta Metal., 1979. **27**. N 11. P. 1677–1691.
24. *Предводителев А.А., Бушуева Т.Е.* Диффузионный распад дислокационных диполей в кристаллах MgO // Пластическая деформация сплавов. Томск: Изд-во. Томского университета, 1986. С. 86–96.

Поступила 15.05.06

Summary

The different influence of aging on dependence of the Relaxation processes and Acoustic Emission registered under microindentation of MgO single crystals subjected to axial compression from indenter value load has been revealed. The AE intensity after aging during 2400 hours is increased at small load, on the contrary, decreased at large one. The Relaxation coefficient is markedly decreased after aging and value of such effect is depended on the preliminary deformation degree. Magnitude of microhardness after long-term aging is increased but slightly (10–15%). However, its maximal increase after little time is observed. It was shown that the acoustic emission and relation effects observed after aging are probably related to the existence of different distribution of stresses into the subsurface layers of the MgO deformed. In this case the sign and magnitude of stress are changed against the depth of layer and ascertain the modification of parameters investigated after aging.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТИТАНОВЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический университет»,
ул. Фрунзе, 21. г. Харьков, 61002. Украина*

Электрохимическая активность титана и его сплавов как биоинженерных материалов представляет интерес прежде всего для прогнозирования их коррозионной стойкости в физиологической среде организма. Кроме того, показатели электрохимической активности используются при оценке вероятности образования гальванических пар между разнородными металлическими имплантатами, функционирование которых отрицательно сказывается на остеогенных процессах [1].

Хотя среди других металлических биоматериалов, в том числе нержавеющей стали, хромокобальтовых сплавов и нитрида титана, группа титановых сплавов считается наиболее коррозионно-устойчивой, проблема улучшения этого показателя не перестает быть актуальной. Для повышения коррозионной стойкости имплантатов из титановых сплавов предлагают проводить модификацию поверхности, в том числе путем нанесения ионноплазменных защитных покрытий [3], поверхностной имплантации ионами азота, углерода, кислорода [4], различными методами оксидирования.

В реальном производстве титановых изделий остеосинтеза чаще всего подготовка их поверхности заключается в полировке, как правило, механической. В отдельных случаях предварительно полированные имплантаты подвергают анодированию с получением интерференционно окрашенных оксидных пленок, выполняющих защитную и маркировочную функции [5].

На некоторых предприятиях механическую полировку имплантатов пытаются заменить химической или электрохимической, но это вызывает неоднозначные отклики у медиков. По их мнению, «металлозные» явления возле таких изделий усиливаются, что связано с увеличением скорости коррозионных процессов на поверхности.

Цель работы – исследование влияния различных видов технологической обработки поверхности имплантатов, выполненных из титана и титановых сплавов, на их электрохимическую активность в физиологическом растворе.

Методика проведения экспериментов

В качестве исследуемых биоматериалов использовали сплавы ОТ4, ВТ5, ВТ3-1, ВТ-14 и ВТ-16, составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав титановых сплавов (в %)

Марка сплава	Al	Mn	Mo	V	Cr	Fe	Si
ОТ4	3,5–5,0	0,8–2,0					
ВТ-5	4,3–6,2						
ВТ3-1	5,5–7,0		2,0–3,0		1,0–2,5	0,2–0,7	0,15–0,4
ВТ-14	4,5–6,3		2,5–3,8	0,9–1,9			
ВТ-16	1,6–3,0		4,5–5,5	4,0–5,0			

Поверхность образцов обрабатывали по нескольким технологическим схемам: 1 – механическая полировка наждачной бумагой с зернистостью М5, 2 – электрохимическая полировка в смеси плавиковой и ортофосфорной кислот, 3 – механическая полировка с последующим ано-

дированием в смеси одно- и двузамещенных ортофосфатов натрия. Промежуточную обработку – активацию поверхности сплавов перед анодированием – проводили в одном случае путем травления в смеси плавиковой и ортофосфорной кислот, в другом – кипячением в 10% растворе кальцинированной соды.

Электрохимическую активность поверхности оценивали по значениям стационарных потенциалов коррозии $E_{кор}$ и характеристикам анодных поляризационных кривых, снятых в потенциодинамическом режиме со скоростью 1 мВ/с на потенциостате ПИ-50-1.1. Электрод сравнения – хлоридсеребряный. Физиологической средой служил 0,9% раствор хлорида натрия. Время выдержки образцов в физиологическом растворе при первичном погружении до установления стационарных значений $E_{кор}$ – 0,5 часа.

Обсуждение результатов

Анализ значений потенциалов коррозии (табл. 2) позволяет определить лишь тенденцию изменения их значений от времени выдержки в физиологическом растворе (0,9% NaCl) в течение суток. Однозначно можно утверждать, что для неоксидированных образцов всех типов сплавов независимо от метода полировки поверхности наблюдается «облагораживание» $E_{кор}$, связанное с самопассивацией последней. Разница между установившимися «суточными» значениями $E_{кор}$ невелика, и определить преимущественный вариант, обеспечивающий наименьшую электрохимическую активность, затруднительно. Относительно худшим показателем отличается лишь сплав ВТ3-1, отполированный электрохимически, $E_{кор}$ которого на 0,1–0,15 В отрицательнее потенциала ВТ5.

Таблица 2. Сводная таблица стационарных потенциалов титановых сплавов

Вид подготовки поверхности	Полирование				Анодирование			
					С предварительной обработкой			
	Механическое		Электрохимическое		HF + H ₃ PO ₄		Na ₂ CO ₃	
Сплавы	Начальный	После выдержки	Начальный	После выдержки	Начальный	После выдержки	Начальный	После выдержки
ВТ-5	-0,300	+0,120	-0,190,	+0,120	+0,040	+0,015	+0,030	+0,120
ВТ-16	-0,210	+0,085	- 0,130	+0,085	-0,310	+0,095	-0,135	+0,085
ВТ3-1	-0,125	+0,065	-0,270	+0,005	-0,310	+0,190	-0,145	+0,065
ВТ-14	-0,155	-0,130	-0,050	+0,055	+0,014	+0,380	+0,010	-0,130
ОТ4	-0,350	+0,110	-0,280	+0,070	-0,060	+0,070	+0,130	+0,0110

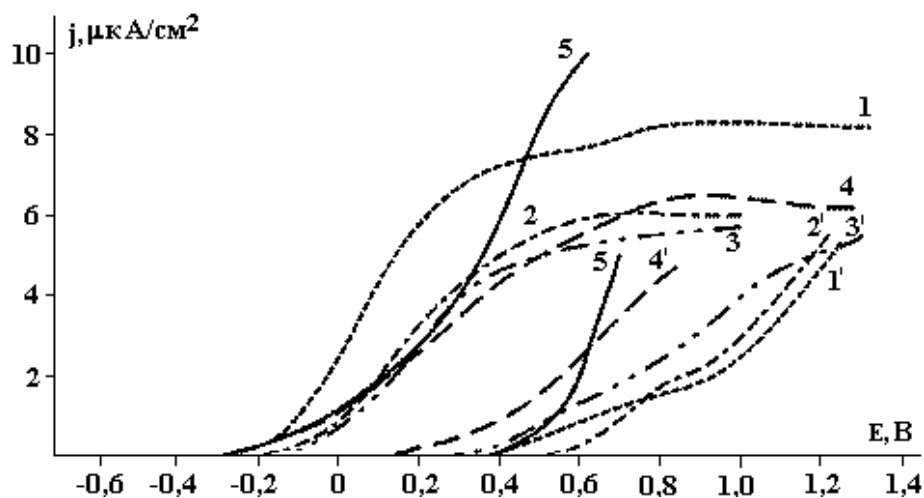
Более ощутимое различие в электрохимической активности титановых сплавов наблюдается при снятии поляризационных кривых. Сравнение $J-E$ зависимостей (рис. 1) свидетельствует об активности анодных процессов на образцах, подвергнутых электрохимической полировке (ЭХП) (рис. 1,б).

В случае ЭХП поверхности более значимое влияние на анодную активность сплавов оказывают их химический и фазовый составы. Различие сохраняется и после суточной выдержки в физиологическом растворе, среди рассмотренных относительно меньше уязвимыми к растрыву при полировке оказались ОТ4, ВТ-14 и ВТ-5, в большей степени этому процессу подвержены ВТ3-1, ВТ-16.

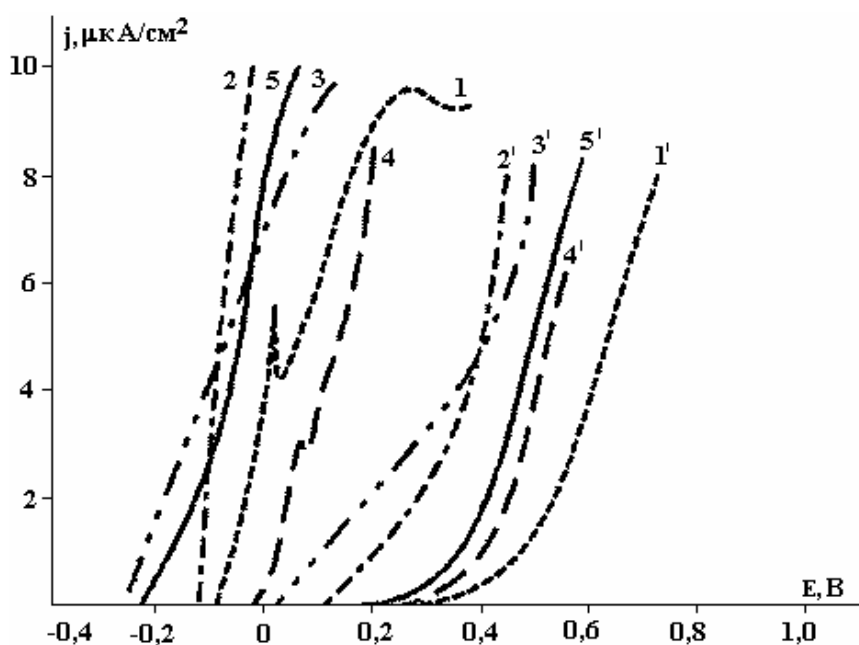
Предпочтительнее с точки зрения повышения инертности имплантатов представляется их механическая полировка (рис. 1,а), в результате которой происходит механический наклеп поверхности. Это способствует сглаживанию и выравниванию скоростей анодных реакций всех видов сплавов, в том числе и ВТ3-1, отличающимся высокой активностью после ЭХП. Судя по наклону $J-E$ зависимостей, самопассивация поверхности после механической полировки происходит более полно, а оксидные пленки характеризуются лучшими защитными свойствами, что увеличивает поляризуемость анодных процессов.

Для группы оксидированных образцов тенденция изменения электрохимической активности от времени выдержки в физиологическом растворе другая. У всех анодированных материалов, независимо от промежуточного способа активации поверхности – в соде или смеси кислот, с увеличением

времени выдержки электрохимическая активность возрастает, что проявляется в разблагораживании потенциалов коррозии, уменьшении поляризуемости анодных процессов и сужении области потенциалов первоначальной пассивации. Как было отмечено ранее [5], это связано с длительностью диффузионно-сорбционных процессов из-за невысокой смачиваемости самих оксидных слоев.



a



б

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые титановых сплавов в растворе NaCl: а) после механической обработки поверхности; б) после электрохимической полировки. 1, 1' – VT-5; 2, 2' – VT-16; 3, 3' – VT3-1; 4, 4' – VT-14; 5, 5' – OT4; 1, 2, 3, 4, 5 – при первичных испытаниях; 1', 2', 3', 4', 5' – после выдержки в течение одних суток

Однозначное улучшение электрохимических показателей при анодировании (снижение анодной активности) наблюдается только для двух сплавов – OT4 и VT-5, причем для первого в большей степени независимо от состава раствора предварительной активации (рис. 2).

Анодирование поверхности привело к явному усилению электрохимической активности в физиологическом растворе сплавов VT3-1 и VT-16, обработанных по обеим технологическим схемам. Для анодированного сплава VT-14 значимое влияние на защитные свойства АОП оказывает способ травления – после кипячения в соде формируются менее дефектные оксидные пленки (рис. 2, б).

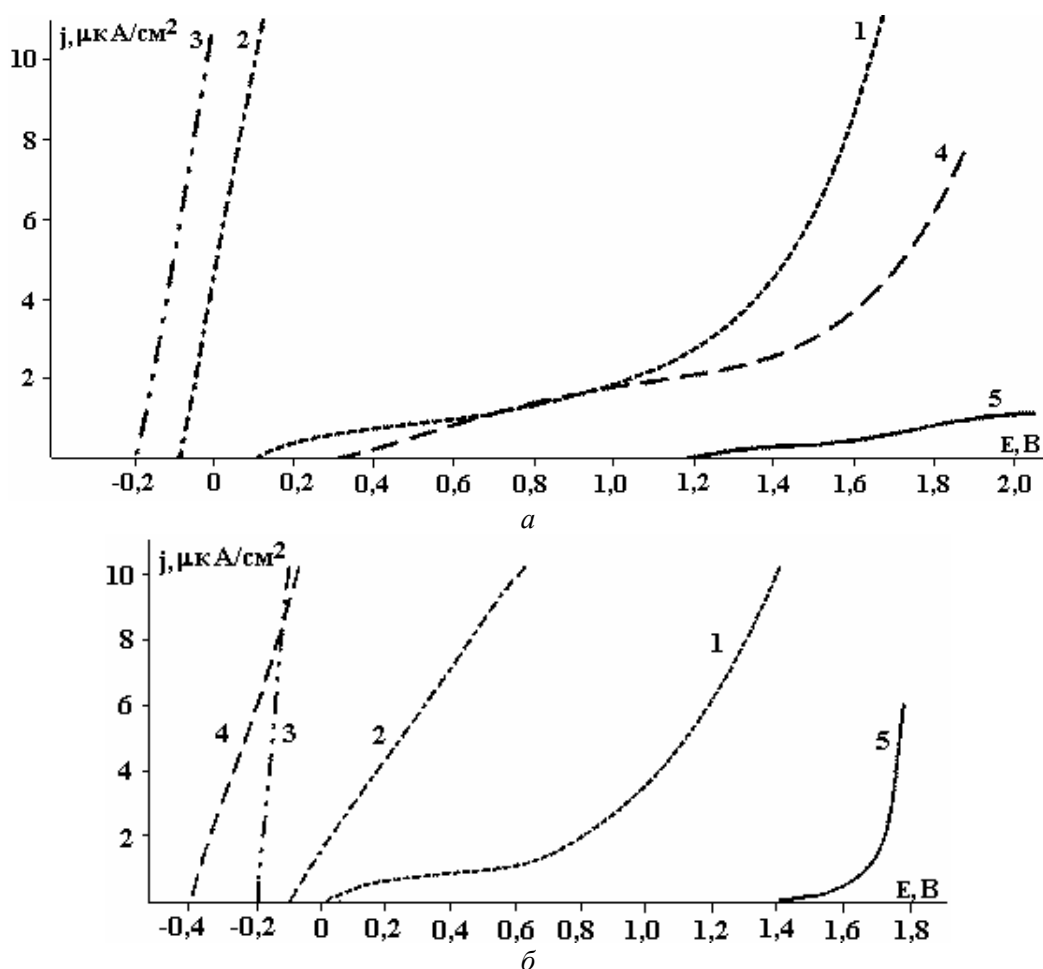


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые анодированных титановых сплавов после выдержки в NaCl в течение суток с предварительной обработкой: а) в HF+H₃PO₄; б) в Na₂CO₃; 1 – VT-5; 2 – VT-16; 3 – VT3-1; 4 – VT-14; 5 – OT4

Можно утверждать, что общепринятая активация поверхности титановых сплавов перед анодированием травлением в смеси плавиковой и ортофосфорной кислот может привести к межзеренному растраву, что отрицательно сказывается на защитных свойствах АОП. В первую очередь этому подвержены сложнoleгированные сплавы, к которым относятся VT3-1, VT-16 и VT-14, структурно состоящие из α- и β-фаз [6].

Заключение

Установлено, что при использовании рассмотренных титановых сплавов в качестве биоконструкционных материалов поверхность изделий-имплантатов следует полировать механически. Электрохимическое полирование способствует активации анодных процессов в физиологическом растворе, а следовательно, увеличивает вероятность коррозионных явлений на их поверхности.

Анодирование образцов в смеси одно- и двумещенных солей ортофосфорной кислоты обеспечивает надежное улучшение (снижение электрохимической активности) только для α-сплавов OT4 и VT-5. Анодное окисление приводит к существенной электрохимической активности сплавов VT3-1 и VT-16 в физиологическом растворе по сравнению с механически отполированными.

Из двух технологических схем анодирования более предпочтительной представляется та, в которой процесс подготовки поверхности перед формированием АОП осуществляется кипячением в 10% растворе кальцинированной соды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канькин А.Ю., Городний И.П. Электрохимическое тестирование конструкций, предназначенных для имплантатов // Тр. научно-практической конференции SiCOT, 23-25 мая 2002 г., Санкт-Петербург, Россия. С. 59–60.
2. Биологическая реакция на пассивное растворение титановых черепных микропластин. Biological response to passive dissolution of titanium craniofacial microplastest / Jorgeson D.S., Centeno J.A., Majer M.H., Torper M.J., Nossov P.C., Mullik F/g., Nanson P.N. //Biomaterials. 1999. 20., N 7. С. 675–682.

3. Повышение твердости и коррозионной стойкости хирургических имплантатов путем формирования на их поверхности тонких керамических пленок. Hardness and corrosion protection enhancement behavior of surgical implant surfaces treated with ceramic thin films/ Hubler R // Surface and Coat. Technol. 1999. 119.Sep. С. 1111–1115.
4. Влияние ионной имплантации углерода на структуру и коррозионную стойкость титанового сплава ОТ-4-0. Effekt of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-440 titanium alloy /Krupa D., Jagielski J., and other. // Surface and Coat. Technol. 1999. N 2–3. С. 250–259.
5. Севидова Е.К., Степанова И.И., Рой И. Д., Машкина О.Ю. Формирование защитных интерференционных пленок на титановых сплавах в растворах солей ортофосфорной кислоты // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 19–24.
6. Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. Титан и его сплавы в химической промышленности: Справочное пособие. Л.: Химия, 1978. 200 с.

Поступила 02.06.06

Summary

Here are the results of research of activity of bioengineering titanic alloys – OT4-1, BT-5, BT3-1, BT14, BT16 with different treatment of surface. It is set that most sluggishness in physiological solution (0,9% th NaCl) is characterize α - alloys OT4-1 and BT-5, the surface of which is preliminary polished by a mechanical method with the subsequent anodizing in solution of potassium phosphate. Intermediate poisoning of surface before the receipt of films of oxides of anodes preferably to conduct by boiling in a 10% solution of the calcinated soda. On the alloys of BT3-1 and BT16 the anode oxidizing results in the substantial activating of processes of anodes as compared to mechanically polished.

В.Н. Цуркин, В.М. Грабовый, А.В. Синчук

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА В КОВШЕ

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

Научные фундаментальные и прикладные проблемы обработки материалов высококонцентрированными (во времени и/или пространстве) потоками энергии определяют постановку и решение задач, направленных на изучение путей и методов получения высоких показателей воздействия.

Обработка расплава вне печного агрегата осуществляется различными технологическими методами, которые имеют разные функциональные возможности по повышению качества литого металла. Как подчеркнуто в [1], практически все методы внепечной обработки являются многофункциональными, многоцелевыми, но не универсальными, а значит, не решают полностью все задачи оптимальной подготовки расплава к разливке. Иными словами, ни один из методов не дает 100% степени обрабатываемости расплава, то есть возможности сформировать оптимально состав, структуру и свойства литого металла через изменение расплава перед разливкой.

Серьезной проблемой здесь выступают многофакторность происходящих при внепечной обработке процессов и учет адаптации обработанного металла к условиям литья. Опыт показывает, что интегрально обрабатываемость расплава можно рассматривать по таким показателям, как дегазация и рафинирование от нежелательных включений, его гомогенизация в макрообъеме, активация потенциальных центров зародышеобразования. Эти явления многофакторные и взаимообусловленные, однако из-за отсутствия стройной теории внепечной обработки расплавов, сведенной к формализации процессов даже в рамках допущений и ограничений, часто приходится рассматривать

задачи анализа отдельных процессов в рамках модельных представлений, впоследствии синтезируя эффект последствия. Но для формирования методологии синтеза многофакторных взаимообусловленных подсистем, способной адекватно описать обрабатываемость материала, необходимо учесть, что различные методы обработки воздействуют на материалы по различным механизмам, а конечный результат зависит от его способности воспринимать это воздействие. Поэтому для того чтобы увязать количественными зависимостями параметры нагружения с требуемыми, нужно описать основные аспекты, характеризующие процессы обработки на уровне функций технологического метода. В конечном итоге это позволит выработать стратегию управления или на уровне экспертных процедур, или же на основе теории обработки.

В данной статье в рамках моделей гидроакустики и гидродинамики выполним качественный анализ факторов, определяющих функциональные возможности метода внепечной электрогидроимпульсной обработки (ЭГИО) расплава, и покажем критерий его обрабатываемости. При этом под функциональными возможностями технологического метода обработки будем понимать потенциально реализуемые инструментом обработки в объекте воздействия физических процессов, совокупность которых может приводить к изменению его структуры и свойств.

Метод электрогидроимпульсной обработки жидких и кристаллизующихся сплавов неоднократно проходил промышленную апробацию и хорошо зарекомендовал себя как недорогое и эффективное средство повышения качества литой продукции. В настоящее время интенсивно развивается одна из его разновидностей – ковшевая ЭГИО, которая предполагает введение в объем расплава периодических импульсов давления через волноводно-излучательную систему. На рис. 1 приведена схема электроразрядного генератора упругих колебаний (ЭРГУК), который используется для ковшевой ЭГИО. Это достаточно простой по реализации вид обработки, поскольку исключает необходимость подвода колебаний к отдельно взятой изложнице или отливке; экономичный, так как позволяет обрабатывать большие массы расплава в ковше при незначительных удельных энергозатратах (до 2 кВт·ч/т), и эффективный, так как относительно успешно решает комплекс проблем по рафинированию, дегазации, гомогенизации расплава, улучшению структуры и свойств отливок.

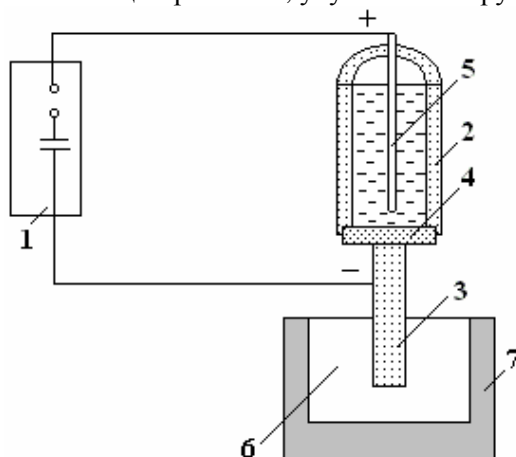


Рис. 1. Блок-схема оборудования для ЭГИО расплава в ковше: 1 – генератор импульсных токов; 2 – ЭРГУК; 3 – волновод; 4 – мембрана; 5 – электрод; 6 – расплав; 7 – ковш

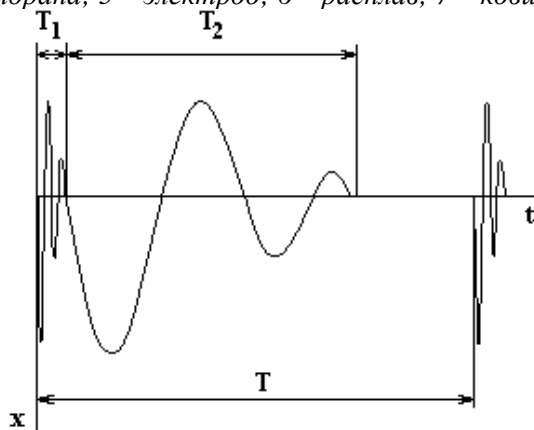


Рис. 2. Перемещение торца волновода в пределах одного импульса нагружения длительностью T . T_1 – длительность первой стадии; T_2 – длительность второй стадии

На сегодняшний день накоплен опыт ковшевой ЭГИО сталей, чугунов, алюминиевых и свинцовых сплавов [2–5]. Тем не менее, несмотря на положительную сторону достигнутых результатов по качеству металла, до сих пор отсутствуют четкие рекомендации по энергетическим режимам обработки различных сплавов, что позволило бы шире использовать электрогидро-импульсную технологию в промышленности. Расплавы, подвергаемые ЭГИО, могут существенно различаться прежде всего по своей физической природе, что не может не отражаться на их технологической обрабатываемости.

В свое время вопрос о технологической обрабатываемости различных металлов активно развивался исследователями, использующими аналогичный способ воздействия на расплавы – ультразвуковую обработку [6, 7]. Например, в [6] предпринята попытка увязать ультразвуковую обрабатываемость металлов с кристаллической решеткой различных типов. В [7] показано, что чистые металлы с более высокой твердостью, которую замеряли при температуре на 2–5⁰С ниже плавления, в жидком состоянии обладают более высокими значениями пороговой мощности ультразвуковой обработки и меньшим коэффициентом измельчения структуры.

По физической сущности ЭГИО более сложный, чем ультразвуковая обработка, многостадийный вид обработки [8]. Здесь нагружение расплава осуществляется кратковременными, дискретно повторяющимися импульсами, каждый из которых можно изучать по двум основным стадиям. Далее упростим задачу, не рассматривая более простую по описанию третью стадию колебаний ЭРГУКа на упругой подвеске. Сделаем допущение, что подвеска ЭРГУКа является достаточно жесткой и торец волновода не имеет возможности колебаться с частотой, равной $\sqrt{C/M}$ (где C – жесткость подвески; M – масса ЭРГУКа). Оценки показывают, что значение этой частоты для третьей стадии лежит в пределах единиц Гц.

На первой стадии при электрическом разряде в межэлектродном промежутке ЭРГУКа (рис. 1) возникает плазменный канал, давление которого создает волновой процесс в стержне-волноводе 3, и его торец генерирует в расплаве акустическое волновое поле. Временная длительность этого возмущения лежит в микросекундном диапазоне. После разрядной стадии в ЭРГУКе идет образование парогазовой полости, деформирующей упругую мембрану, а торец волновода, который не деформируется, как на первой стадии, уже в миллисекундном диапазоне времен формирует в расплаве течения. Схематично на рис. 2 показан характер движения торца волновода в пределах одного импульса. Рассмотрим отдельно эти две стадии, показав общие тенденции формирования возмущений в расплаве.

Первая стадия. Как показано ранее [9], зависимость максимального давления P_g^{\max} , возникающего на первой стадии в волноводе вблизи его торца, пропорциональна энергии, запасаемой в конденсаторной батарее W_0 :

$$P_g^{\max} \sim k \cdot \sqrt{W_0}, \quad (1)$$

где k – коэффициент, учитывающий характер разряда и площадь поперечного сечения волновода. Отметим, что сам процесс передачи давления в расплав сопровождается определенными энергетическими потерями, так как граница “торец волновода – расплав” представляет собой границу раздела двух сред с различными волновыми сопротивлениями. Определить уровень прошедшего в расплав давления P_p^{\max} можно из известных соотношений акустики:

$$\frac{P_p^{\max}}{P_g^{\max}} = \frac{4m}{(1+m)^2}, \quad (2)$$

$$m = \frac{\rho_g C_g}{\rho_p C_p}, \quad (3)$$

где ρ_v , ρ_p – плотность материала волновода и расплава; C_g , C_p – скорость продольной звуковой волны в материале волновода и расплава соответственно.

Чем больше разность между акустическими сопротивлениями сред, тем больше энергетические потери, что неизменно будет сказываться на обрабатываемости расплава. В таблице приведены соответствующие данные для литейных металлов, относящихся к различным группам. Для расчетов взяты справочные данные [10], а в качестве материала волновода выбрана сталь Ст3, как правило, используемая для изготовления волноводно-излучательных систем в электрогидроимпульсных устройствах. Видно, что при одних и тех же энергетических затратах ЭГИО различных металлов на стадии передачи разрядного импульса давления в расплав будет сопровождаться различными энергетическими потерями, которые, например для алюминия, могут составлять до 30 %. Это обстоятельство

следует учитывать в основном в том случае, когда применяются низкоэнергетические режимы обработки, которые обеспечивают генерацию давлений в расплаве незначительно выше его кавитационной прочности. К тому же, согласно литературным данным [6, 7], алюминиевые расплавы характеризуются довольно высоким (0,65–1,3 МПа) порогом кавитации в сравнении с железом и свинцом (0,1–0,2 МПа).

Акустические характеристики металлов

Металл	$c_v \rho_v$, 10^{-5} кг/с · м ²	$c_p \rho_p$, 10^{-5} кг/с · м ²	m	P_p^{max} / P_v^{max}
Al	396	110	3,6	0,68
Fe		370	1,07	0,99
Pb		204	1,9	0,90

Очевидно, что существует путь для уменьшения энергетических потерь обработки на основе подбора материала волновода. Однако более простой путь – учитывать эти неизбежные потери, обусловленные физической природой обрабатываемой среды, а для труднообрабатываемых расплавов – использовать более высокоэнергетические режимы нагружения.

На первой стадии основная функция ЭГИО сводится к формированию в расплаве акустических волн, которые могут вносить существенные изменения в свойства среды. Правда, при этом в расплаве возникают локальные акустические потоки. Они развиваются: в вязком пограничном слое расплава вблизи препятствий, в роли которых могут выступать нерастворенные примеси и газовые пузырьки; внепограничного слоя; в свободном неоднородном звуковом поле. Масштабы этих потоков для гармонического, например ультразвукового нагружения, определяются достаточно просто [7].

Масштаб вязкого пограничного слоя порядка 2δ , где δ определяется как $\sqrt{2\nu/\omega}$ (здесь ν – кинематическая вязкость, ω – частота). Масштаб течений внепограничного слоя $\sim \lambda$, где λ – длина звуковой волны. Масштаб третьего класса течений существенно больше λ .

Характер этих локальных потоков при ЭГИО существенно отличается от таковых при ультразвуковой обработке, так как поле давлений, генерируемое в расплаве при ЭГИО, является нестационарным и его амплитудно-частотный спектр – от нуля до сотни кГц [9]. К сожалению, еще не решены задачи точного описания течений в расплаве при возникновении существенно нестационарных волновых процессов, и здесь нет оценок временных и пространственных масштабов микротечений. Но, прибегая к аналогии с обработкой расплава ультразвуком, можно ожидать, что при ЭГИО потоки, возникающие в пограничном слое, уменьшают его толщину, ускоряют процессы теплопередачи и растворимости. Более масштабные потоки вызывают перемешивание расплава и приводят к его гомогенизации.

Другой важной функцией первой стадии ЭГИО является генерирование объемной акустической кавитации, когда в локальных зонах расплава образуются разрывы жидкости прежде всего на кавитационных зародышах. При схлопывании кавитационных пузырьков возникают давления, сопоставимые с порядком плотности энергии связи атомов в расплаве. Это приводит к повышению топологического беспорядка в жидком металле, уменьшению его координационного числа, повышению энтропии системы. Важным результатом такого воздействия является эффект искусственного переохлаждения локальных зон расплава, а значит, образование дополнительных центров кристаллизации [11]. В конечном итоге это приводит к измельчению зеренной структуры металла.

Технические возможности оборудования для ЭГИО расплавов позволяют генерировать в его объеме на первой стадии уровни давлений, превышающие кавитационную прочность расплава. Но динамика кавитационного пузырька (пульсация, осцилляция, всплытие), например в расплавах на основе железа и алюминия, может быть разной из-за различий в физических свойствах этих жидкостей, прежде всего плотности, вязкости и поверхностного натяжения. В то же время конкретно процесс схлопывания акустического пузырька, который и вызывает уровни давлений $P_{схлоп}$, способные влиять на межатомные связи в расплаве, в соответствии с известной аппроксимацией Херринга-Флинна, не зависит от физических свойств расплава:

$$P_{схлоп} = P_{nz} \left(\frac{R_{max}}{R_{min}} \right)^{3\gamma}, \quad (4)$$

где P_{nc} – давление пара и газа внутри пузырька максимального радиуса; R_{max} , R_{min} – максимальный и минимальный радиусы пузырька соответственно; γ – показатель адиабаты. Таким образом, можно говорить об использовании единого подхода к процессам акустической кавитации в расплавах разного состава.

Вторая стадия. К сожалению, специалисты, занимающиеся исследованиями в области ЭГИО расплавов, практически не анализировали процессы, характеризующие эту стадию. Основной причиной здесь, на наш взгляд, является то, что поведение парогазовой полости в ЭРГУКе, который представляет собой закрытый объем, существенно зависит от его геометрии. Это значительно усложняет описание характера изменения нагрузки на упругую мембрану.

Без подробного описания процессов в ЭРГУКе на стадии пульсации парогазовой полости были выполнены оценочные расчеты и скорости перемещения торца волновода при деформации мембраны [12]. При этом рассмотрена задача колебаний пластины в одномерной постановке с учетом массы волновода, который считается абсолютно жестким и колеблющимся соответственно полюсу мембраны. Жидкость в камере идеальна и сжимаема, но нагрузка от парогазовой полости рассмотрена в квазистатическом приближении как равномерно распределенная по поверхности мембраны. Профиль нагрузки – полуволна синусоиды. Теплопередача от расплава к волноводу не учитывается, но принимаются во внимание демпфирующие свойства расплава, диссипативные силы волнового и вязкостного сопротивления, присоединенная масса жидкого металла и восстанавливающая сила Архимеда. Для широкого диапазона варьируемых параметров (W_0 , диаметр и толщина мембраны, вязкость и плотность расплава) установлены три важных для этой статьи положения: скорость перемещения торца волновода на второй стадии v_6 лежит в пределах от 10^{-2} до 10 м/с; $v_6 \sim \sqrt{W_0}$; колебательный процесс на второй стадии длится не более нескольких миллисекунд.

Роль второй стадии – развитие в расплаве интенсивных течений, что способствует перемешиванию в объеме ковша, когда появляются пульсации давления ΔP порядка $\rho_p v_6^2$. Это приводит к гомогенизации металла, развитию окислительно-восстановительных реакций, внутренним структурно-кинетическим изменениям. Кроме того, этим течением кавитационное облако, образованное на первой стадии, “выбрасывается” ко дну жидкого металла, где изменяется металлостатическое давление, а значит, изменяется динамика кавитационного пузырька.

Полученному в расчетах интервалу скоростей соответствуют числа Рейнольдса Re , которые для разных сплавов и характерного масштаба, равного диаметру волновода, могут оставлять значения, существенно превышающие 10^3 . Это обстоятельство позволяет утверждать об образовании неустойчивостей в течениях – турбулентности, которая характеризуется беспорядочным изменением скорости во времени в каждой точке и от точки к точке [13]. Масштабы этих пульсаций разные. При этом происходит переток энергии от крупномасштабных пульсаций к менее масштабным, кинетическая энергия переходит в тепло, энтропия системы увеличивается. Среднее количество энергии, диссипируемой в единицу времени в единицу массы вещества, $\epsilon \sim (v^3/l)$, где v – пульсации скорости в масштабе. Кроме того, именно пульсации мелких масштабов приводят к расхождению частиц, находящихся в среде, так что время расхождения пропорционально $x^{4/3}/\epsilon^{1/3}$ (где x – расстояние, на которое разойдутся частицы). Можно говорить о том, что практически одинаково эти процессы будут протекать в расплавах на основе различных металлов, так как амплитуды скоростей и времена определяются порядком надкритичности течений, складывающих величину $(Re - Re_{кр})^{1/2}$.

Как отмечалось выше, для стадии пульсации парогазовой полости характерные времена движения торца волновода составляют несколько миллисекунд. Учитывая релаксационный характер течений, мы вправе ожидать их затухание в более позднее время. К сожалению, постановка и решение этой задачи даже в пределах существенных допущений и ограничений являются объемными и не могут рассматриваться в рамках этой статьи. Но при определенной частоте посылок импульсов $f=1/T$ (рис. 1) мы вправе ожидать, что следующий цикл нагружения будет приходиться на расплав, находящийся в интенсивном движении. Это снижает порог кавитации и усложняет волновую и гидродинамическую картины.

Тот факт, что и для второй стадии $v_6 \sim \sqrt{W_0}$, позволяет нам выбрать именно величину запасаемой энергии в качестве некоторого интегрального параметра нагружения при синтезе двух стадий, так как единица массы жидкости при движении дополнительно к тепловой энергии переносит энергию, пропорциональную квадрату скорости. Но, учитывая дискретность нагружения, возьмем произведение $W_0 \cdot f \cdot \tau$ (где τ – время обработки), которое по сути является интегральной мощностью. В качестве параметров, характеризующих объект нагружения в модели, описывающей акустические и

гидродинамические процессы, можно взять плотность расплава ρ_p , его объем V_p и скорость распространения звука C_p . Объединяя эти параметры, по π -теореме можем построить одно безразмерное соотношение:

$$\omega = \frac{W_0 \cdot f \cdot \tau}{V_p \cdot \rho_p \cdot C_p^2}. \quad (5)$$

Сразу же оговорим, что использование такого соотношения на практике проблематично. По физической сути оно может быть верным, но его численное значение нельзя принять за основу прежде всего потому, что значение W_0 нужно “исправлять” на потери при трансформации энергии от накопителя до обрабатываемого объема. Кроме того, нужно ли рассматривать весь объем расплава? Ведь за один цикл нагружения обрабатывается только определенная зона вблизи торца волновода, объем которой зависит от его диаметра, величины скорости смещения и физических свойств расплава. Эта зона на первой стадии явно не будет цилиндрической в силу рассеяния и поглощения звуковых волн. Отклонение от цилиндрической формы будет и на второй стадии, так как при наличии пульсаций давления ΔP у торца волновода близлежащие слои спокойной жидкости будут вовлекаться в течение. Причем время изменения скорости в заданной точке пространства существенно меньше времени движения в целом, которое для второй стадии имеет порядок 10^{-3} с. Таким образом, можно говорить о быстром вовлечении в движение спокойной жидкости, которая граничит с течением.

Сделаем некоторые оценки. Исходя из уравнения Бернулли, можем записать отношение скоростей в разных сечениях r_1 и r_2 потока, возникающего на второй стадии, как $v_1/v_2 = (r_2/r_1)^2$. Если предположить, что по направлению от торца волновода ко дну ковша поток распределяется по расширяющемуся конусу, угол которого интуитивно примем равным 60° , то несложно показать, что на расстоянии x получим $v_1/v_2 = 10$, если $x/r_1 = 3,8$. Если r_1 – радиус торца волновода, то уже на расстоянии трех-четырех радиусов интенсивность воздействия существенно снизится. Объем этого пространства V_k составит величину порядка $50 \cdot r_1^3$. Так, для $r_1 = 50$ мм (это значение часто используется на практике для обработки промышленных объемов) $V_k = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Например, для железоуглеродистого расплава массой 10 т его объем $V_p = 1,3 \text{ м}^3$, то есть отношение объемов V_k и V_p составляет практически два порядка.

Нами проанализирован большой массив экспериментальных данных, полученных в заводских условиях по ЭГИО различных масс и марок сплавов почти за 20 лет. Оказалось, что соотношение (5) для них с небольшим разбросом в пределах одного порядка принимает следующие значения: $5 \cdot 10^{-5}$ – для чугуна; $3 \cdot 10^{-5}$ – для стали; $10 \cdot 10^{-5}$ – для алюминиевых сплавов. В то же время значения ω для лабораторных условий ЭГИО, когда масса обрабатываемого металла составляла примерно 30 кг, что соответствует объему расплава V_k ($V_p = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ – для стали; $V_p = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ – для чугуна; $V_p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ – для Al-сплавов), лежат соответственно в пределах: $5 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $0,5 \cdot 10^{-3}$. Несложно заметить, что среднестатистическое отношение V_p/V_k для каждого из сплавов и составляет указанные выше два порядка.

Следовательно, в формуле (5) целесообразно в качестве параметра, характеризующего металл, принимать объем V_k , обрабатываемый за один цикл нагружения, и уже в таком виде принимать соотношение (5) за базовое для построения окончательного критерия, учитывающего подобие акустических и гидродинамических процессов при ЭГИО различных расплавов. При этом значение W_0 должно быть “исправлено” на потери, возникающие при трансформации энергии от накопителя до расплава, то есть в соотношении (5) в качестве W_0/V_k нужно брать плотность вводимой в расплав энергии. С физической точки зрения – это давление, которое генерируется при ЭГИО в жидком металле.

Таким образом, в данной статье на качественном уровне описаны основные функциональные возможности ЭГИО расплава в ковше. С точки зрения потенциальной реализуемости гидроакустических и гидродинамических процессов в расплаве это приводит к изменению его структуры и свойств, а значит, и к увеличению показателей обрабатываемости. Показана возможность использования единого подхода для количественной оценки обрабатываемости различных расплавов с применением безразмерного соотношения, связывающего параметры электрогидроимпульсного нагружения и обрабатываемого расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Найдек В.Л.* Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового использования // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. Киев: Наук. думка, 1998. С. 133–154.

2. Ульянов В.А., Бутаков Б.И., Ризун А.Р., Фоменко К.П., Грабовый В.М. Эффективность обработки жидкого и кристаллизующегося металла в ковше и изложнице упругими колебаниями // Процессы разливки стали и качества слитка. Киев: Наук. думка, 1989. С. 35–38.
3. Волков Г.В., Грабовый В.М., Синчук А.В. Обработка чугуна концентрированными потоками энергии // Литейное производство. 1998. № 1. С. 12–14.
4. Шейгам В.Ю., Семенченко А.И., Грабовый В.М., Федченко Н.А., Белик В.И., Шеневидько Л.К. Эффективность электрогидроимпульсной обработки вторичных алюминиевых сплавов // Процессы литья. 2002. № 1. С. 21–25.
5. Грабовый В.М., Волков Г.В., Синчук А.В., Федченко Н.А., Цуркин В.Н. Об использовании электрогидроимпульсной обработки сплавов свинца // Metallurgy машиностроения. 2002. № 3(6). С. 8–10.
6. Абрамов О.В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Metallurgy, 1972. 256 с.
7. Абрамов О.В., Добаткин В.И., Казанцев В.Ф. и др. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов. М.: Наука, 1986. 277 с.
8. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий. Киев: Наук. думка, 1990. 208 с.
9. Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. Расчетная методика для определения влияния параметров разряда на характеристики акустического поля в расплаве при электрогидроимпульсной обработке // Электронная обработка материалов. 2004. № 1. С. 82–87.
10. Таблицы физических величин: Справочник / Под. ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
11. Цуркин В.Н., Синчук А.В. Термодинамический анализ внешнего электрогидроимпульсного воздействия на состояние расплава перед разливкой и процессы кристаллизации // Процессы литья. 2004. № 1. С. 6–9.
12. Цуркин В.Н., Мельник А.В. Влияние геометрических характеристик электроразрядного генератора упругих колебаний на перемещение рабочего элемента на послеразрядной стадии // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 63–70.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Гл. ред. физ.-мат. литературы, 1986. 736 с.

Поступила 06.04.06

Summary

The analysis of factors, which are determining for functional potentialities of out furnace electrical hydro pulse treatment of melt, is fulfilled within the framework of hydroacoustical and hydrodynamic models. Technological workability data of various foundry alloys are given. The nondimensional relation, which is essential for the quantity estimate of workability, is presented. Similarity of acoustical and hydrodynamic processes within various melt is taken into account by means of its relation.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А. Н. Пушняк, Е. И. Тутован, *В.И. Зеленцов, Е.М. Стрелков,
В. П. Покатилов, С.С. Белевский

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛДАВСКИХ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ РЕСПУБЛИКИ

*Молдавский государственный университет,
ул. Матеевич, 60, г. Кишинев, МД-2012, Республика Молдова
*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

На территории Республики Молдова находятся многочисленные залежи бентонитов, диатомитов и трепелов [1, 2].

Высококачественные диатомиты содержат около 70–80% кремнезема и обладают рядом полезных свойств – малым объемным весом, высокой пористостью, термоустойчивостью, кислотоустойчивостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными показателями, высокой адсорбцией. Используются они в качестве добавок в цемент, в текстильной, нефтехимической, пищевой промышленности, как адсорбенты и фильтры для получения термолитов. Большая доля диатомитов идет на производство фильтровальных порошков и наполнителей в бумажной, лакокрасочной и пластмассовой промышленности, для полировочного материала, инсектицидов [3]. Большие возможности у диатомитов при использовании в производстве легких бетонов, жидкого стекла, в очистке сточных, промышленных и питьевых вод.

Бентонитовые глины имеются во всех районах Молдовы, масштабы их залегания, состав пород и возраст весьма разнообразны [4].

Спектр использования бентонитов также очень широк. Они применяются в качестве адсорбентов для очистки различных жидких сред (сточных и питьевых вод, стабилизации вин и соков, рафинации растительных масел, сахарных сиропов и т.д.), в фармацевтике, косметической промышленности, сельском хозяйстве и др.

Адсорбционные свойства молдавских бентонитов и диатомитов были изучены рядом исследователей [5, 6], которые пришли к выводу, что данные природные минералы не уступают по своим характеристикам импортным и могли бы использоваться в различных отраслях промышленности республики. Но, к сожалению, к настоящему времени местные бентониты и диатомиты не нашли своего применения, поскольку их извлечение так и не было налажено.

Учитывая острую необходимость Молдовы в этих минералах, авторы статьи провели исследования по сорбционной очистке модельных растворов сточных вод от тяжелых металлов и красителей, результаты которых можно использовать в электротехнической и текстильной промышленности. Изучили также стабилизирующую и осветляющую способности бентонитов, диатомитов и трепелов по отношению к виноматериалам и подсолнечному маслу. Помимо этого был определен химический состав ларгуцского и проданештского бентонитов, сенатовского трепела и вышкауцкого диатомита.

Производство красителей требует огромного количества воды, большая часть которой сбрасывается в неочищенном виде. При крашении тканей, в зависимости от типа применяемого красителя и способа окраски, в сточные воды попадает 10–40% используемых красителей [7]. Большинство из них не поддается биохимическому окислению и для обезвреживания вод необходимо применять физико-химические методы очистки, один из которых предусматривает использование природных адсорбентов-диатомитов и бентонитов, которые обладают большой удельной поверхностью, высокой дисперсностью, что облегчает доступ к их порам как мелких, так и крупных молекул, а также коллоидных образований. Обладая сорбционными свойствами, соизмеримыми со

свойствами искусственных адсорбентов, природные адсорбенты дешевле в десятки раз, что делает рентабельным их однократное использование.

Природные адсорбенты широко применяются в виноделии. В качестве фильтрующих материалов наряду с целлюлозой, асбестом и кварцевым песком используют диатомит. Он облегчает фильтрацию вязких вин, повышает их биологическую стабильность с малым содержанием спирта, полусладких и других вин, склонных к молочно-кислому и уксусно-кислому заболению.

Цель обработки виноматериалов бентонитами – удаление из них термолабильных белковых веществ, адсорбция окислительных ферментов, устранение избыточного содержания ионов Ca^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , вызывающих образование кристаллических помутнений, а также (для красных вин) частичная адсорбция красящих и дубильных веществ.

Растительные масла – сложные смеси, содержащие 95–98% жира и 5–6% сопутствующих веществ. Некоторые компоненты масел (фосфатиды, лецитин, витамины, полиненасыщенные жирные кислоты), обладая биологической активностью, играют важную физиологическую роль в организме человека, и их сохранение в маслах представляет важную задачу в технологии жиров. Другие компоненты (госипол, кемеди, воск, мыло, ионы Ca^{2+} , Fe^{3+} , нестабильные белки, растительные ткани) относятся к нежелательным примесям, которые снижают качество масел, их стабильность и подлежат удалению.

Очистка растительных масел от сопутствующих веществ носит название рафинации. Существуют различные методы рафинации, среди которых широкое применение нашли те, которые предусматривают использование природных адсорбентов.

Для анализа химического состава местных диатомитов, бентонитов и трепелов была использована общепринятая методика определения состава минералов [8]. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Следует отметить, что суммарное процентное содержание компонентов в некоторых пробах не достигает 100%, что объясняется сложностью анализа, содержание Na_2O и K_2O не определялось. Таким образом, предложенный состав не является полным, но отражает присутствие наиболее значимых компонентов.

Таблица 1. Содержание оксидов (в %) в бентонитах и трепелах

Образец (месторождение)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Сумма
Бентонит 1 (Ларгуца)	57,93	14,71	6,55	5,43	3,79	11,30	99,71
Бентонит 2 (Ларгуца)	59,50	12,34	6,41	4,51	3,74	13,11	99,61
Бентонит 3 (Проданешты)	51,00	21,53	3,87	2,12	4,89	18,20	101,61
Трепел 1 (Сена-товка)	75,92	10,03	2,07	1,90	2,73	9,55	102,20
Трепел 2 (Сена-товка)	75,52	6,20	2,21	3,25	2,49	8,25	97,72

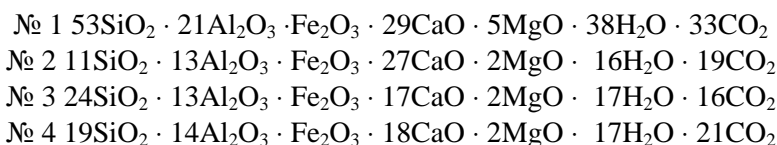
Таблица 2. Содержание оксидов в различных образцах вышкауцкого диатомита

Образец	Содержание, %							Сумма
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	A*	
т.н. 34 № 1	32,21	21,25	3,23	16,35	2,20	7,00	14,66	96,80
т.н. 34 № 2	11,84	24,04	2,96	28,14	1,56	5,241	5,32	79,10
т.н. 34 № 3	28,13	26,64	3,12	18,34	1,40	5,90	13,71	97,24
т.н. 34 № 4	21,44	26,97	3,02	19,08	1,80	5,74	17,59	95,64
P 1/5	75,67	8,22	1,03	9,27	1,26	6,42	-	101,87
P 1/7	70,24	9,93	0,83	10,08	1,11	8,78	-	100,97
P 52/1	70,13	10,43	0,78	12,26	0,94	6,67	-	101,21

*A – потеря массы при прокаливании пробы в течение 3 часов при 750 °С.

На основании полученных данных для бентонитов и трепелов были выведены эмпирические формулы, которые приведены в табл. 3.

Образцы № 1–4 диатомита вышкауцкого месторождения из т. н. 34 имеют следующие составы:

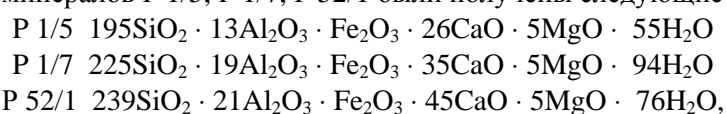


и характеризуются высоким содержанием карбонатов и сравнительно низким содержанием таких технологически важных компонентов, как SiO_2 и Al_2O_3 , что затрудняет их практическое использование и делает их маловыгодным сырьем.

Таблица 3. Эмпирические формулы бентонитов и трепелов

Образец, место-рождение	Эмпирическая формула
Бентонит 1 (Ларгуца)	$23 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Бентонит 2 (Ларгуца)	$25 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Бентонит 3 (Проданешты)	$35 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 5 \text{MgO} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Трепел 1 (Сенатовка)	$98 \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 5 \text{MgO} \cdot 41 \text{H}_2\text{O}$
Трепел 2 (Сенатовка)	$91 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{CaO} \cdot 4 \text{MgO} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$

Напротив, для минералов P 1/5, P 1/7, P 52/1 были получены следующие составы:



которые свидетельствуют о достаточно высоком содержании двуокиси кремния и отсутствии в их составе карбонатных минералов. Эти два факта говорят в пользу перспективности использования указанных образцов для получения различных строительных и адсорбционных материалов.

Следует отметить, что химический состав исследуемых нами образцов бентонита, диатомита и трепела согласуется с результатами, полученными ранее другими исследователями [2, 4, 5].

В данной статье исследовалась возможность использования вышкауцкого диатомита, сенатовского трепела, ларгуцкого и проданештского бентонитов для извлечения красителей из растворов, имитирующих сточные воды текстильной промышленности, а также ионов металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} из модельных растворов, имитирующих сточные воды гальванических цехов. Кроме того, была изучена осветляющая способность местных природных сорбентов по отношению к подсолнечному маслу и виноматериалам.

Исследуемые образцы минералов измельчались, после чего в результате просеивания отбиралась пылевидная фракция 0,25–0,5 мм. Декантацией пылевидная фракция отмывалась, затем часть фракции диатомита и трепела подвергалась термической активации прокаливанием при температуре 1000°C в течение двух часов. Также использовались образцы диатомита, трепела и бентонита, обработанные 10 и 20% растворами серной кислоты, диатомита, прокаленного с 10% хлорида натрия, диатомита, обработанного раствором 20% серной кислоты и прокаленного с 10% хлорида натрия. При изучении сорбции ионов металлов применялись образцы диатомита, обработанные соляной кислотой, соляной кислотой и аммиаком, соляной кислотой и триэтаноломином.

Контактирование соответствующих навесок сорбентов при изучении сорбции красителей и ионов металлов с исследуемыми растворами осуществлялось в реакторах в течение 24 часов, а при изучении стабилизирующего и осветляющего действия по отношению к виноматериалам и маслу – в течение определенных промежутков времени, при постоянной температуре и непрерывном перемешивании на специальном аппарате для встряхивания. Затем суспензии центрифугировались, растворы красителей, ионов металлов, масло, виноматериалы отделялись от сорбентов и определялась остаточная концентрация интересующего компонента в растворах (в случае растворов красителей, ионов

металлов и виноматериалов) или величина оптической плотности масла или виноматериалов. Концентрации красителей в растворах находили фотоколориметрическим методом, содержание ионов металла – с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и комплексонометрического титрования, оптическую плотность D и прозрачность $1/D$ масла и виноматериалов – фотоколориметрически. Содержание железа в виноматериалах определялось в соответствии с [9]. Сорбенты вводились в исследуемые системы в виде навесок определенной массы. При изучении осветления виноматериалов бентонит готовился в виде водно-винной суспензии и вносился в виноматериал из расчета 0,75 г/л.

Величина сорбции красителей и ионов металлов на соответствующем сорбенте определялась по формуле

$$S = \frac{(c_0 - c_p) \times V}{1000 \times m},$$

где S – величина сорбции, мг/г; c_0 – исходная концентрация красителя или иона металла, мг/л; c_p – равновесная концентрация компонентов после контактирования, мг/л; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Процент извлечения красителей и красящих пигментов подсолнечного масла вычислялся по формулам

$$P = \frac{c_0 - c_p}{c_0} \cdot 100\% \quad , \quad P = \frac{D_0 - D_p}{D_0} \cdot 100\% \quad ,$$

где D_0 – исходная оптическая плотность масла; D_p – оптическая плотность масла после контактирования.

В табл. 4 приведены данные по сорбции ионов металлов на природном диатомите. Так, количество сорбируемых ионов меди составляет 16,50 мг/г диатомита, цинка – 15,04 мг/г, несколько менее сорбируются ионы никеля и кобальта.

Таблица 4. Сорбция ионов металлов на натуральном диатомите

Сорбируемый ион	Концентрация раствора, мг/л		Адсорбция S , мг/г
	исходная, $C_0 \cdot 10^{-3}$	равновесная, $C_p \cdot 10^{-3}$	
Cu^{2+}	3,84	3,18	16,50
Co^{2+}	2,99	2,74	6,14
Ni^{2+}	3,54	3,16	9,37
Zn^{2+}	5,19	4,59	15,04

Примечание. v – объем раствора – 150 мл; m – масса сорбента – 6,0 г, время контакта – 24 часа.

Активация диатомита ведет к изменению сорбируемости металлов на нем (табл. 5). Так, обработка 15 % раствором соляной кислоты приводит к снижению сорбируемости металлов по сравнению с натуральным диатомитом. Если же активированный кислотой диатомит обработать аммиаком, то емкость по металлам резко возрастает и превышает сорбируемость на натуральном диатомите. Изменяет показатели сорбируемости металлов и обработка диатомита триэтанолламином. Они несколько выше, чем на диатомите, обработанном только соляной кислотой.

Таблица 5. Сорбция ионов металлов модифицированным диатомитом

№ образца сорбента	Сорбируемый ион	Концентрация раствора, мг/л		Адсорбция, S , мг/г
		исходная, $C_0 \cdot 10^{-3}$	равновесная, $C_p \cdot 10^{-3}$	
1	Cu^{2+}	2,93	2,85	2,04
2	Cu^{2+}	2,93	2,30	15,85
3	Cu^{2+}	2,93	2,69	6,02
4	Zn^{2+}	5,30	4,72	14,57
5	Zn^{2+}	5,30	4,85	11,31
6	Zn^{2+}	5,30	4,85	11,24
7	Ni^{2+}	3,14	2,79	8,62
8	Ni^{2+}	3,14	2,84	7,38

Примечание. 1, 4, 7 – диатомит, обработанный 15% раствором соляной кислотой; 2, 5, 8 – диатомит, обработанный двунормальным аммиаком; 3, 6 – диатомит, обработанный 0,5 нормальным триэтанолламином; объем раствора – 25 мл; масса сорбента – 1,0 г, время контакта – 24 часа.

Таблица 6. Сорбция красителей на натуральном и активированном диатомите
(объем растворов – 15 мл, масса сорбентов – 0,5 г, время контакта – 24 часа)

Краситель	Сорбент											
	Натуральный диатомит				Диатомит термической активации (1000°C)				Диатомит, обработанный 10% раствором серной кислоты			
	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	P , %	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	P , %	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	P , %
Прямой алый	50	1,5	1,46	97,0	50	11,0	1,17	78,0	50	1,0	1,47	98,0
Прямой оранжевый	50	8,5	1,25	83,0	50	43,5	0,195	13,0	50	6,0	1,32	88,0
Хризифенин	50	5,3	1,34	89,0	50	37,5	0,375	25,0	50	4,3	1,37	91,4
Активный золотисто-желтый 2кх	50	47,0	0,09	6,0	50	48,0	0,06	4,0	50	45,0	0,15	10,0
Активный фиолетовый	50	41,0	0,27	18,0	50	41,0	0,27	18,0	50	38,5	0,345	23,0
Активный ярко-голубой	50	18,0	0,96	64,0	50	20,0	0,9	60,0	50	17,0	0,99	66,0
Дисперсный желтый 2 к	50	23,5	0,795	53,0	50	36,0	0,42	28,0	50	21,0	0,87	58,0
Дисперсный фиолетовый	50	31,5	0,555	37,0	50	46,5	0,105	7,0	50	6,5	1,305	87,0
Дисперсный коричневый	50	35,0	0,45	30,0	50	47,0	0,09	6,0	50	16,0	1,02	68,0

Таблица 7. Сорбция красителей бентонитами

Краситель	Сорбент 1*				Сорбент 2**				Сорбент 3***				Сорбент 4****			
	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	$P\%$	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	$P\%$	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	$P\%$	c_0 , мг/л	c_p , мг/л	S , мг/г	$P\%$
Прямой алый	5	4,5	0,015	10	5	2,5	0,075	50	5	0	0,15	100	5	0	0,15	100
	10	5,5	0,14	45	10	3	0,21	70	10	0	0,3	100	10	0	0,30	100
	20	8	0,36	60	20	3,5	0,495	82,6	20	0	0,6	100	20	0	0,60	100
	40	15	0,75	62,5	40	4	1,08	90	40	0	1,2	100	40	0	1,20	100
	50	18,5	0,95	63	50	7,5	1,28	85	50	0	1,5	100	50	0	1,50	100
	60	23	1,1		60	8,5	1,55	85,8	60	0,5	1,79	99	60	0,5	1,79	99
	100	47	1,59	53	100	19,5	2,42	80,5	100	1,5	2,96	98,5	100	1,5	2,96	98,5
Активный золотисто- желтый 2кх	5	2,5	0,075	50	5	4,1	0,027	18,0	5	2	0,09	60	5	4	0,03	20
	10	5	0,15	50	10	7,8	0,066	22,0	10	4	0,18	60	10	5	0,15	50
	20	12,5	0,225	37,5	20	17,5	0,075	12,5	20	11,3	0,26	43,5	20	14,5	0,17	17,5
	40	31,3	0,261	21,8	40	30	0,300	25,0	40	28	0,36	30	40	34,1	0,18	12,5
	50	40,3	0,291	19,4	50	39	0,330	22,0	50	38	0,36	22	50	47	0,9	6
	60	39,8	0,306	33,7	60	48	0,360	20,0	60	48	0,36	20	60	57	0,9	5
Дисперс- ный желтый 2к	5	5	0	0	5	5	0	0	5	3	0,06	40	5	3,5	0,04	30
	10	8,5	0,045	2,5	10	10	0	0	10	5	0,15	50	10	6,5	0,105	35
	20	16	0,12	20	20	18	0,06	10	20	7,5	0,38	62,5	20	9,5	0,315	52,5
	40	30	0,3	25	40	32	0,24	20	40	12	0,84	70	40	14	0,780	65
	50	40	0,3	20	50	41	0,27	14	50	14	1,08	72	50	21	0,870	68
	60	45	0,45	25	60	49	0,33	18,3	60	15	1,35	75	60	20	1,200	66
	100	82	0,54	18	-	-	-	-	100	30,5	2,09	69,5	100	34	1,980	66

* – ларгунский натуральный бентонит; ** ларгунский бентонит, обработанный 10 % раствором H_2SO_4 ; *** – проданештский натуральный бентонит; **** – проданештский бентонит, обработанный 10 % раствором H_2SO_4 ; объем раствора – 15 мл; время контакта – 24 часа, масса сорбентов – 0,5 г.

Электрообработка суспензий природных сорбентов [10] также приводит к изменению физико-химических, адсорбционных и поверхностных свойств сорбентов – увеличивается степень аморфизации и дисперсность бентонита и диатомита, вследствие чего повышаются удельная поверхность, сорбционный объем пор и обменная емкость образцов. Это в свою очередь ведет к повышению адсорбционной активности этих природных сорбентов как по отношению к неорганическим ионам селена и фтора [11], так и к органическим молекулам [12].

В табл. 6 представлены результаты сорбции красителей на диатомите. Можно заметить, что интенсивнее всего сорбируются прямые красители. Показатели их сорбции на натуральном диатомите выше, чем на диатомите, прокаленном при 1000°C, и диатомите, обработанном 10% раствором серной кислоты, процент извлечения прямого алого достигает 97%, прямого оранжевого – 83%, хризофенина – 89%. Активные и дисперсные красители сорбируются диатомитом гораздо слабее. В данном случае величины сорбции на прокаленном диатомите меньше, чем на натуральном. В случае диатомита, обработанного 10% раствором серной кислоты, сорбция дисперсных красителей значительно возрастает, достигая для дисперсного фиолетового 87%.

Сорбция прямого алого (представителя прямых красителей) на бентонитах (табл. 7) значительно превышает сорбцию активного золотисто-желтого 2кх и дисперсного желтого 2к. Значения сорбции на проданештском бентоните превышают соответствующие значения, полученные в случае ларгуцкого бентонита. Так, прямой алый извлекается из растворов проданештским бентонитом до 100 %, ларгуцким – до 63%. Активация ларгуцкого бентонита ведет к заметному повышению сорбции прямого алого, процент извлечения которого из раствора составляет 90%. В случае остальных красителей активация серной кислотой не дает ощутимого улучшения результатов.

При изучении сорбции красящих пигментов подсолнечного масла было установлено, что полнее всего масло осветляется диатомитом, прокаленным в смеси с хлоридом натрия (10% от массы диатомита), процент извлечения красящих пигментов в данном случае составляет 56,25%, а оптическая плотность масла падает от 0,32 до 0,14 после двух часов контактирования (табл. 8). Красящие пигменты масла гораздо слабее сорбируются на натуральном бентоните, процент их извлечения достигает 13,33%. Обработка бентонита 25% раствором серной кислоты ведет к заметному повышению осветляющей способности сорбента.

Таблица 8. Сорбция красящих пигментов подсолнечного масла на природных и модифицированных формах диатомита, трепела и бентонита

№ сорбента	t , мин	m , г	D	$1/D$	P , %
1	0	-	0,320	3,13	-
	10	2,0025	0,260	3,85	18,75
	20	2,0002	0,240	4,17	25,00
	40	2,0010	0,220	4,55	31,25
	60	2,0012	0,190	5,26	40,63
	120	2,0020	0,150	6,67	53,13
2	0	-	0,320	3,13	-
	10	2,0010	0,250	4,00	21,88
	20	2,0010	0,235	4,26	26,56
	40	2,0014	0,220	4,55	31,25
	60	2,0013	0,190	5,26	40,63
	120	2,0010	0,140	7,14	56,25
3	0	-	0,470	2,13	-
	5	1,9982	0,430	2,33	8,51
	10	1,9986	0,430	2,33	8,51
	20	1,9979	0,420	2,38	10,64
	60	1,9994	0,410	2,44	12,77
	120	1,9984	0,400	2,50	14,89
4	0	-	0,320	3,13	-
	10	2,0020	0,285	3,51	10,94
	20	2,0013	0,260	3,85	18,75
	40	2,0007	0,250	4,00	21,88
	60	2,0016	0,230	4,35	28,13
	120	2,0019	0,180	5,56	43,75

окончание табл. 8					
5	0	-	1,500	0,67	-
	60	0,5001	1,450	0,69	3,33
	120	0,5104	1,300	0,77	13,33
	180	0,5020	1,200	0,83	20,00
	240	0,5031	1,100	0,91	26,67
	300	0,5001	0,800	1,25	24,67
6	0	-	1,500	0,67	-
	60	0,5003	1,450	0,69	3,33
	120	0,5016	1,450	0,69	3,33
	180	0,5012	1,400	0,71	6,67
	240	0,5004	1,350	0,74	10,00
	300	0,50013	1,300	0,77	13,33

Примечание. 1 – диатомит, прокаленный при 1000 °С; 2 – диатомит, прокаленный 10% NaCl при 1000 °С; 3 – диатомит, обработанный 20 % раствором серной кислоты и прокаленный 10 % NaCl при 1000 °С; 4 – трепел, обработанный 20 % раствором серной кислоты; 5 – бентонит, обработанный 20 % раствором серной кислоты; 6 – натуральный бентонит; объем масла – 40 мл.

В табл. 9 и 10 представлены результаты изучения изменения содержания железа в белом и красном виноматериалах и их прозрачности. Одним из требований, предъявляемых к бентонитам, применяемых в виноделии, является отсутствие перехода ионов железа из бентонита в виноматериалы. По нашим данным (табл. 9) можно заметить, что при контакте виноматериалов с натуральным проданештским и ларгуцским бентонитом происходит уменьшение содержания железа как в белом, так и в красном виноматериале. Это дает основание утверждать, что данные бентониты можно использовать для извлечения избыточного содержания железа из виноматериалов. Следует отметить, что содержание железа падает и в случае применения трепела, причем для красного виноматериала это имеет место гораздо сильнее.

Таблица 9. Изменение содержания железа (в мг/л) в белом и красном виноматериалах при различном времени t контактирования (в час) с сорбентами

Сорбент	Красный виноматериал		Белый виноматериал	
	t	Содержание железа	t	Содержание железа
Натуральный трепел	0	16	0	7
	1	4	1	2
	2	4	2	3
	3	4	3	4
	24	8	24	2
Трепел, прокаленный при 1000 °С	0	16	0	7
	1	8	1	4
	2	3	2	5
	3	2	3	5
	24	1	24	4
Натуральный проданештский бентонит	0	16	0	7
	1	6	1	5
	2	8	2	5
	3	10	3	1
	24	7	24	1
Натуральный ларгуцкий бентонит	0	16	0	7
	1	7	1	0
	2	8	2	0
	3	2	3	0
	24	1	24	0

Примечание. Объем вина – 15 мл, масса трепела – 0,5 г, масса бентонита из расчета 0,75 г/л.

Таблица 10. Изменение прозрачности белого и красного виноматериалов при различном времени t контактирования (в час) с сорбентами

Сорбент	Красный виноматериал		Белый виноматериал	
	t	Прозрачность	t	Прозрачность
Натуральный трепел	0	5,0	0	7,1
	1	5,6	1	20,0
	2	5,6	2	20,0
	3	5,6	3	20,0
	24	5,6	24	20,0
Трепел, прокаленный при 1000°C	0	5,0	0	7,1
	1	5,7	1	16,7
	2	5,7	2	16,7
	3	5,7	3	16,7
	24	5,7	24	16,7
Натуральный проданештский бентонит	0	5,0	0	7,1
	1	8,3	1	25,0
	2	8,3	2	25,0
	3	8,3	3	25,0
	24	8,3	24	25,0
Натуральный ларгуцкий бентонит	0	5,0	0	7,1
	1	6,3	1	25,0
	2	6,3	2	25,0
	3	6,3	3	25,0
	24	6,3	24	25,0

Примечание. Объем вина – 15 мл, масса трепела – 0,5 г, масса бентонита из расчета 0,75 г/л

При контакте трепела и бентонитов с виноматериалами наблюдается повышение их прозрачности. Можно отметить, что в случае белого виноматериала прозрачность возрастает больше, чем в случае красного, что можно объяснить различным составом белого и красного виноматериалов. Также можно отметить, что адсорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро – в течение одного часа контактирования.

В заключение можно сказать, что полученные результаты по сорбции красителей, ионов металлов позволяют утверждать, что диатомиты и бентониты могут быть с успехом использованы в процессах водоочистки. Кроме того, данные природные сорбенты могут применяться для рафинации подсолнечных масел, а также для осветления и стабилизации виноматериалов.

Выводы

1. Установлены ряды сорбируемости ионов меди, никеля, кобальта и цинка на натуральном и активированном диатомитах. Наибольшей сорбционной активностью по металлам обладает натуральный и обработанный аммиаком диатомит.

2. Определены сорбционная емкость и процент извлечения из растворов девяти красителей натуральными и модифицированными диатомитом и бентонитами. Наибольшей сорбционной активностью по прямым красителям обладает натуральный диатомит, по активным и дисперсным красителям - диатомит, обработанный 10% раствором серной кислоты; проданештский бентонит обладает большей сорбционной способностью по сравнению с ларгуцким бентонитом.

3. Диатомит вышкауцкого месторождения, а также ларгуцкий и проданештский бентониты могут быть использованы в системах технологической очистки сточных вод текстильных, электротехнических и других производств.

4. Наибольшей осветляющей способностью по отношению к растительному маслу обладает натуральный диатомит и диатомит, прокаленный с 10% хлорида натрия; активация бентонита серной кислотой ведет к улучшению его осветляющей способности.

5. При контактировании бентонитов и трепела с виноматериалами наблюдаются уменьшение содержания железа в них и повышение прозрачности; прозрачность белого виноматериала возрастает сильнее по сравнению с красным.

б. Диатомит вышкауцского месторождения, сенатовский трепел, а также ларгуцкий и проданештский бентониты можно использовать для рафинации подсолнечного масла, стабилизации и осветления виноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник месторождений нерудных полезных ископаемых Молдавской ССР. Кишинев: Карта молдовеняскэ. 1965.
2. Билинкис Г. М., Перес Ф. С., Когос А. Ю. Основные закономерности распространения диатомитов в Молдавии // Геологический журнал. 1987. Т. 47. № 4. С. 117–122.
3. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / Под ред. В. П. Петрова. М.: Недра, 1976. 105 с.
4. Жеру М.И. Сравнительная минералого-географическая характеристика и генезис докембрийских глинистых образований северо-востока Молдавской ССР // Петрография осадочных, осадочно-эффузионных и метаморфических образований Молдавской ССР. Кишинев: Штиинца. 1970.
5. Кердиваренко М.А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев: Карта молдовеняскэ. 1975. 190 с.
6. Билинкис Г. М., Пушняк А. Н., Тирбхован С. Перспективы использования диатомитов Молдовы для очистки сточных вод // Известия АН Республики Молдова. 1997. Т. 1. № 7. С. 47–53.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова Думка, 1981.
8. Бутт Ю.М., Матвеев М.А., Дудеров Т. Н. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов. М., 1948. С. 221–229.
9. ГОСТ 13195 - 73. Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты, соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа.
10. Кердиваренко М.А., Романов А.М., Сорокина В.Н., Кренис Г.А. Влияние длительности электрохимической обработки на адсорбционно-структурные свойства бентонитовых суспензий // Электронная обработка материалов. 1987. № 6. С. 20–25.
11. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Электрообработка природных сорбентов // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 128–138.
12. Zelenčov V., Dačko T., Dvornikova E., Nicolau M., Teodorescu M., Bilan B. Proprietățile de adsorbție și structură ale sorbenților minerali naturali supuși tratării electrice // Proc. the 28th Annual Congress of ARA., 2003. V.2. P. 1059–1062.

Поступила 21.06.06

Summary

In present work the review and characteristics of the most important natural sorbents of Moldavian diatomites, bentonites and trepels are given. The experimental results of investigation of sorptional epuration of residual model solutions from heavy metals and colours by initial and modified sorbents are discussed. The perspectives of use the natural sorbents of Moldavian in different fields of national economy of Republic are shown.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

Е.Д. Арама*, В. Ф. Житарь**, Т.Д. Шемякова**

СЕНСОРЫ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

**Медицинский и фармацевтический университет им. Н. Тестемицану,
ул. Штефана чел Маре, 165, г. Кишинев, Республика Молдова*

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

Введение

Ультрафиолетовое излучение (УФ) оказывает сильное воздействие на активность живых организмов и растений. Это обуславливает его широкое применение в биологии, медицине, сельском хозяйстве. Известно, что область УФ-излучения можно разделить на три поддиапазона: *A*, *B* и *C*. Ультрафиолетовое излучение диапазона *A* ($\lambda = 320\text{--}400$ нм), достигая поверхности Земли, создает эритемный эффект; *B* ($\lambda = 280\text{--}320$ нм), воздействуя на кожу, вызывает более сильный эритемный эффект, сопровождаемый пигментацией; *C* ($\lambda = 220\text{--}280$ нм), оказывает опасное воздействие на живые организмы.

Большинство биологических растительных и животных сред поглощают УФ-излучение, длина волны которого короче 230 нм. Белки поглощают излучение длиной волны 275 нм; нуклеиновые кислоты и жиры также поглощают УФ-излучение. Следует отметить, что и глаз человека на протяжении жизни подвергается воздействию УФ-излучения, которое представляет собой определенную область спектра солнечного излучения. Главная функция роговицы и хрусталика глаза состоит в том, чтобы фокусировать это излучение на сетчатку и одновременно служить эффективным фильтром *A* и *B* УФ-излучения, защищая сетчатку от опасного воздействия. Излучение длиной волны 295 нм полностью поглощается роговицей. Хрусталик поглощает УФ *A*- и *B*- излучение (295–400 нм), которое проходит через роговицу и может оказывать фототравмирующий эффект на структурные белки хрусталика. Длительное воздействие УФ-излучения на хрусталик (высокие дозы) ведет к его кумулятивному фотохимическому разрушению, вызывает лучевую офтальмию, катаракту, разрушает сетчатку и ведет к слепоте. Механизм, при котором УФ *A*- и *B*-излучение вызывает катаракту, пока неизвестен; могут происходить процессы биохимической и биологической природы при фотохимическом воздействии и образовании катаракты [1]. Существует множество эпидемиологических и лабораторных исследований, которые показывают, что фотоны УФ-излучения (особенно УФ *B*), которые попадают в глаз, оказывают очень вредное воздействие на хрусталик человека, вызывая катаракту. Это обстоятельство вызвало большой интерес к исследованию механизма действия УФ *B* излучения на белки хрусталика, а также на ДНК клеток эпителия хрусталика. В специальной литературе описаны исследования, показывающие, что УФ излучение определяет изменения структуры белков хрусталика и может модифицировать в них взаимодействия, ответственные за поддержание прозрачности хрусталика *in vivo* [2].

Оптимальные дозы УФ-излучения стимулируют развитие растущих молодых организмов, препятствуют возникновению рахита и анемии, в то же время излучение с максимумом около $\lambda = 300$ нм в определенной дозе провоцирует возникновение рака. Эффект воздействия этого вида излучения на растения также зависит от дозы.

Таким образом, становится очевидной необходимость точной оценки дозы УФ-излучения с помощью уфиметра – прибора для регистрации излучения, чувствительного в УФ-области. В последние годы наблюдается повышенный интерес к приемникам УФ-излучения. Этот интерес вполне обоснован, поскольку в упомянутом спектральном диапазоне можно отметить дефицит малогабаритных детекторов излучения (например, по сравнению с видимой и другими областями спектра).

Недавно были предложены некоторые виды детекторов для УФ-области спектра. Для более широкого применения уфиметров в вышеуказанных диапазонах необходимо разработать портативные (переносные) модели приборов. При такой разработке целесообразно в качестве фотоприемника использовать полупроводниковые структуры, поскольку они имеют все необходимые для этого качества: небольшие размеры, прочность, гарантированную надежность, могут быть снабжены автономным источником питания. Например, авторы работы [3] предложили детекторы, в которых использованы поверхностные барьеры на эпитаксиальных слоях $n-n^+$ -GaP. На их основе изготовлены приборы для измерения УФ-излучения UVR-21. Отмечаются простота изготовления и применения приборов. Исследователи из Института физики полупроводников Национальной академии наук Украины предлагают для промышленного изготовления фотодиоды на основе пленок халькогенидов кадмия для регистрации УФ-излучения в различных диапазонах длин волн [4]. Мы предлагаем другой вид детекторов для этого спектрального диапазона на основе слоистых бисульфидов. Технология изготовления слоистых монокристаллов проста и описана в работах [5, 6]. Для бактерицидного поддиапазона разработаны фоторезисторы на основе оксида и сульфида кадмия – алюминия ($\text{CdAl}_2\text{S}(\text{O})_2$) [7, 8].

Характеристики и параметры сенсоров

Одним из основных параметров полупроводниковых материалов, применяемых при разработке сенсоров УФ-излучения, является широкая запрещенная зона ($E_g \geq 3,0$ эВ). Это необходимо для того, чтобы исключить или свести к минимуму чувствительность к излучению в видимой и ИК-области спектра. Данное требование успешно выполняется в соединениях $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (а), $\text{Zn}_3\text{GaInS}_6$ (б) и $\text{Zn}_3\text{AlInS}_6$ (с), которые относятся к группе халькогенидов со слоистой структурой и имеют ширину запрещенной зоны 3,05; 3,25 и 3,37 эВ соответственно [9, 10, 11]. На основе слоистых монокристаллов разработаны и изготовлены фотоприемники с прямоугольной (П-образной) спектральной характеристикой, которые имеют высокую чувствительность. Указанное свойство характерно для переходов и обусловлено малой скоростью поверхностной рекомбинации в этих полупроводниках. Процесс разработки и изготовления фотодетекторов описан в работах [6–8]. Для изготовления фотодетекторов использовались вышеназванные полупроводники. Монокристаллы представляют собой пластины площадью $S \geq 100$ мм², которые легко раскалываются до толщины 10–500 мкм.

Для применения в качестве фоточувствительного элемента были разработаны фотодиоды с поверхностным барьером Шотки (ПБШ), которые имеют следующие основные преимущества:

- высокая фоточувствительность в широкой спектральной области;
- не нужен источник тока, поскольку фототок генерируется за счет принимаемого излучения;
- люкс-амперная характеристика линейна в широком интервале принимаемого потока;
- простая технология изготовления.

ПБШ на основе слоистых монокристаллов ZnIn_2S_4 был подробно исследован с различными контактами [5, 6]. Анализ полученных результатов позволяет сформулировать их основные характеристики.

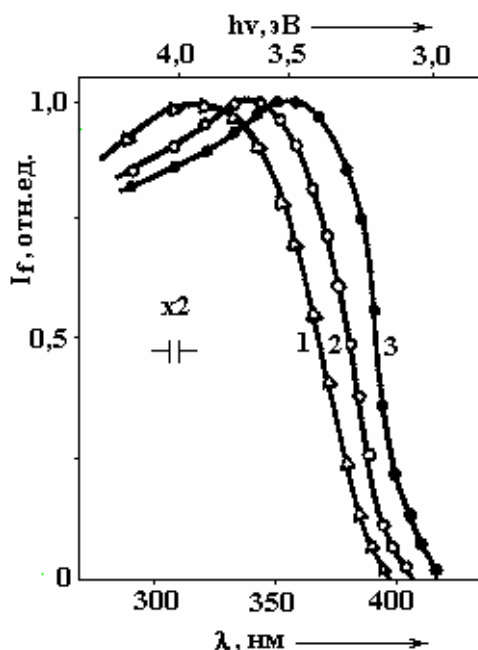


Рис. 1. Спектральная зависимость фотосигнала диодов Шотки на основе соединений $\text{Zn}_3\text{InAlS}_6$ (1), $\text{Zn}_3\text{InGaS}_6$ (2) и $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (3) с выпрямляющим контактом

В качестве выпрямляющего контакта использовали пленки Pt толщиной 10–15 нм с однородной прозрачностью во всем диапазоне ближнего УФ-излучения. Омическим контактом служили слои окисла индия-олова (ИТО, смесь SnO_2 и In_2O_3). Контакты обоих видов осаждали на кристаллографические плоскости (0001) пластинок толщиной 10–20 нм методом термического вакуумного испарения. В случае детектора на основе соединения $\text{CdAl}_2\text{S}(\text{O})_2$ осаждались копланарные контакты.

На рис. 1 показано нормализованное спектральное распределение фотосигнала ПБШ на основе сульфидов 1, 2 и 3 ($T = 300\text{K}$).

Величина запрещенной зоны E_g соединений 1, 2 и 3 увеличивается в указанном порядке, а максимум спектрального распределения сигнала смещается в направлении коротких длин волн спектра. В этом случае можно изготовить ПБШ, спектр фоточувствительности которого охватывает весь диапазон ближнего УФ-излучения, а относительная чувствительность в видимой области спектра ($\lambda = 380\text{--}400\text{ нм}$) понижена. Максимальное напряжение холостого хода V_{OC} структуры составляет 400–600 мэВ, а коэффициент выпрямления – $10^2\text{--}10^4$. Значение V_{OC} наблюдается на спектре при 3,5; 3,7 и 3,2 эВ для ПБШ, изготовленного из соединений 1, 2 и 3 соответственно.

В фотоприемниках используются фильтры УФС–2 и ЖС–3 толщиной 0,1 см, чтобы ограничить спектральную чувствительность и исключить нежелательные полосы. На рис. 2 представлены типичные спектральные характеристики, а основные параметры детекторов приведены в таблице.

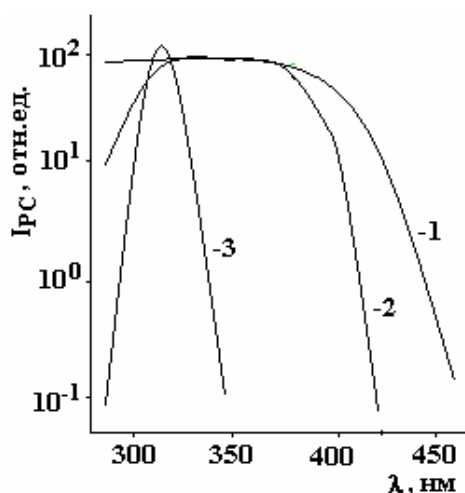


Рис. 2. Спектральные характеристики фотосигнала диодов $\text{Pt-Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ и $\text{Pt-Zn}_3\text{Ga}(\text{Al})\text{InS}_6$ без фильтра (1), с фильтрами УФС-2 (2) с ЖС-3 (3)

Основные параметры детекторов

Токовая чувствительность, $\text{A}\cdot\text{см}^2/\text{Вт}$	$4\cdot 10^{-4}\text{--}3\cdot 10^{-3}$
Пределы линейности ЛАХ*, $\text{Вт}/\text{см}^2$	$10^{-4}\text{--}10^{-2}$
Сопротивление базы, Ом	$10^5\text{--}3\cdot 10^6$
Длительность фотосигнала, с	10^{-3}

*ЛАХ – люкс-амперная характеристика

Исследование стабильности фотодиодов под воздействием УФ-излучения высокой интенсивности ($\sim 10^2\text{ Вт}/\text{м}^2$) и длительности ($3,6\cdot 10^5\text{ с}$ и более) показало, что структуры с контактами из золота или платины не обнаруживают признаков деградации. Применение этих металлов предпочтительно, они обеспечивают достаточно продолжительную работу фотоприемника, при этом мало влияют на его стоимость, поскольку в одном устройстве используется только 2 мг Au или Pt. Фотоприемники предназначены для измерения абсолютных значений потоков УФ-излучения и работают в течение 4–5 лет. На их основе разработаны уфиметры и дозиметры для измерений в УФ-области. Высокая стабильность, простая система регистрации сигнала обеспечивают значительные преимущества этих приборов по сравнению с устройствами на основе других соединений [10].

Люкс-амперные характеристики ПБШ на основе слоистых кристаллов линейны в широком интервале интенсивностей УФ-излучения (до $10^{-2}\text{ Вт}/\text{см}^2$). Очевидно, что уфиметры, предназначенные для измерения меньших интенсивностей, будут иметь более длительный срок службы. Для увеличения срока службы использовался нейтральный однородный фильтр для ближней УФ-области, который ослабляет интенсивность примерно в $\times 10, \times 100$ раз. Фильтр представляет собой слой Ni со-

ответствующей толщины, осажденный на подложку из кварца методом термического вакуумного осаждения.

На рис. 3 представлены спектры фоторезисторов, разработанных на основе керамики CdAl_2O_4 [8] и монокристаллов CdAl_2S_4 [7]. Они перекрывают спектральную область 220–320 нм и обладают высокой чувствительностью при длинах волн около 250 нм. Диоды имеют высокую стабильность при работе в среде с высокой влажностью, сохраняя абсолютную чувствительность $\sim 10^{-5} \text{ А}\cdot\text{см}^2/\text{Вт}$.

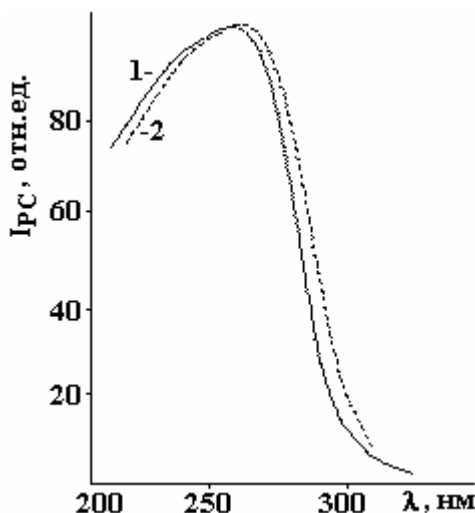


Рис. 3. Типичные спектры фотопроводимости керамики CdAl_2O_4 (1) и CdAl_2S_4 (2)

Сравнительный анализ параметров разработанных нами детекторов с приборами, описанными в цитированных статьях, показал, что им присущи более высокие характеристики при эксплуатации. Например, при одном фильтре УФ-2 перекрывается вся спектральная область 280–390 нм эритемного действия. Очень важно, что чувствительность устройства резко падает более чем на три порядка величины при длине волны 400 нм.



Рис. 4. Прибор с цифровым дисплеем для измерения интенсивности УФ-излучения 10^{-4} – $20 \text{ мВт}/\text{м}^2$. Спектральные области, нм: 280–400, 320–400, 320–360. Доза – 0 – $1,6\cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Рабочее напряжение – 220 В

Сочетание высоких значений фоточувствительности и стабильности является перспективным для применения многокомпонентных халькогенидных соединений в качестве детекторов рентгеновского излучения. Детекторы рентгеновского излучения были изготовлены экспериментально на основе соединений *a*, *b* и *c* с темновым сопротивлением 10^9 Ом и высокой чувствительностью в диапазоне энергий квантов 1–10 кэВ. Коэффициент усиления, измеренный в интервале энергий 2–7 кэВ, превосходит $10^4 \text{ эл}/\text{квант}$. Временное разрешение не превышает 10^{-9} с . Эти параметры позволяют использовать их для диагностики лазерной плазмы. Мы отмечаем, что на основе описанных детекторов при экспериментальных возможностях, которые имеются в Институте прикладной физики АНМ, были разработаны и изготовлены портативные уфиметры для республиканской детской больницы “Emilian Cořaga”, где прошли успешные испытания прибора. В заключение отметим, что на основе слоистых кристаллов $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, $\text{Zn}_3\text{GaInS}_6$ и $\text{Zn}_3\text{AlInS}_6$ были разработаны, изготовлены и применены на практике

детекторы УФ-излучения высокой чувствительности, которые используются в медицине в портативных устройствах для измерения интенсивности и дозы излучения (практически во всей ближней области УФ-излучения).

Для этих фотоприемников с высокой стабильностью при облучении на основе вышеуказанных полупроводниковых соединений можно найти различное практическое применение, в том числе для регистрации рентгеновского излучения и плотности электронных потоков. Некоторые результаты исследования сенсоров УФ-радиации для биомедицинской инженерии были недавно представлены на конференции [12]. Это естественно, поскольку данная тематика актуальна. Об этом свидетельствует принятие новой концепции о материалах и детекторах УФ-излучения [13].

В качестве примера предлагаем фотографию прибора, изготовленного на основе разработанных диодов (рис. 4). Его основные достоинства – цифровая индикация, возможность измерять интенсивность и дозу УФ-излучения.

Заключение

На основе описанных детекторов с применением экспериментальных возможностей, которые имеются в Институте прикладной физики АНМ, были разработаны и изготовлены портативные УФ-метры для республиканской детской больницы “Emilian Coțaga”, где прошли успешные испытания прибора. При использовании слоистых кристаллов $Zn_3In_2S_6$, Zn_3GaInS_6 и Zn_3AlInS_6 были разработаны, изготовлены и применены на практике сенсоры УФ-излучения высокой чувствительности в медицине в портативных устройствах для измерения интенсивности и дозы излучения (практически по всей ближней области УФ-излучения).

Фотоприемники высокой стабильности при облучении применяют в медицине, биологии, фармации, экологии и сельском хозяйстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeru I., Bendelic E., Boiștean V., Aramă E. Particularități ale tratamentului medicamentos în cataracta senilă // *Analele Științifice ale USMF*. 2003. V. IV. P. 289–293.
2. Stănilă A. *Cristalinul*, Sibiu, 2001.
3. Malic A., Vygranenco Y., Shabashkevich B. et al. New applications of surface-barrier GaP photodiodes // *Int. Semicond. Conf.*, Sinaia, Romania, 2001. V.1. P. 185–188.
4. Комащенко В.Н., Колежук К.В., Венгер Е.Ф. и др. Селективные и широкополосные ультрафиолетовые сенсоры // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28. № 19. С. 32–36.
5. Арама Е.Д., Грушко Н.С., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Электрические и фотоэлектрические характеристики диодов $Ni-ZnIn_2S_4$ // *ДАН СССР*. 1976. Т. 227. № 6. С. 1329–1383.
6. Арама Е.Д., Грушко Н.С., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Влияние базы на параметры диодов, изготовленных из высокоомного $ZnIn_2S_4$ // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 2. Вып. 6. С. 254–258.
7. Молдовян Н.А. Выращивание и исследование фотопроводимости $ZnAl_2S_4$ и $CdAl_2S_4$ // *Изв. АН РФ, сер. Неорганические материалы*. 1993. Т. 27. № 9. С. 1969–1971.
8. Jitari V., Ababii I., Aramă E. Fotoreceptor pentru dispozitivul UV. RM, Brevet de invenție Nr. 2466 H01 L31/08, Publ. BOPI, N 9.
9. Zhitar V.F., Moldovyan N.A., Arama E.D., Radautsan S.I. Short-wavelength radiation detection on the layered sulphides // *XV Annual Semiconductor conference*. Sinaia, Romania, ICCE, 1992. P. 267–270.
10. Arama E., Ababii I., Zhitar V., Shemyakova T. UV Detectors based on $Zn_xIn_2S_{3+x}$ and related compounds // *Int. Semiconductor Conf.* Sinaia, Romania, 2003. V. 1. P. 147–150.
11. Radautsan S., Raylyan V., Tsiulyanu I., et al. *Progr. Cryst. Growth and Charact.* 1985. V. 10. P. 397–399.
12. Jitari V., Arama E. Detectori de radiație UV pentru ingineria biomedicală. Conferința fizicienilor din Moldova. Chișinău, 2005. P. 187–188.
13. *Electronic Materials Conference*. June 28–30, 2006. USA, Pennsylvania.

Поступила 14.06.06

Summary

The results of elaboration, construction and implementation of ultraviolet (UV) radiation detector with high sensibility are presented, which is used as portable device for measuring the intensity and dose. Photoreceivers possess high stability at radiation and are promising for multiple practical applications, including for the construction of x-ray detector and of transducer to register electrons flux density. The optimal parameters give the possibility to use the detectors in medicine, biology, ecology and agriculture.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин, С.О. Топоров, Т.А. Фещук

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА Т-1500 С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

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

Исследования, проведенные в ИИПТ НАН Украины, показали, что повышения удельных энергетических характеристик и ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов можно достичь, применяя в качестве рабочего диэлектрика секций конденсаторов пленочной изоляции, пропитанной неполярной жидкостью малой вязкости, с низким тангенсом угла потерь и стойкостью к частичным разрядам [1]. Одной из таких пропитывающих жидкостей является трансформаторное масло Т-1500.

Необходимо отметить, что существенное влияние на электрофизические характеристики жидких пропитывающих диэлектриков оказывают электротехнические материалы, используемые в конструкциях высоковольтных импульсных конденсаторов. Материалы не должны выделять в жидкость веществ, ухудшающих ее электроизоляционные свойства или вызывающих ускоренное старение жидкости, вместе с тем сами материалы не должны разрушаться и ухудшать свои свойства в среде жидкости. Многие из них набухают в пропитывающей жидкости и теряют свои рабочие свойства. Особенно большое значение совместимость материалов имеет при создании высоковольтных импульсных конденсаторов с пленочным диэлектриком. В частности, набухание полимерных пленок в пропитывающей жидкости может привести к неполной пропитке рабочего диэлектрика секции конденсатора и снижению стойкости диэлектрика к воздействию электрического поля и быстрому выходу конденсатора из строя.

В связи с этим возникает необходимость в оценке влияния на электрофизические характеристики трансформаторного масла Т-1500 различных материалов, применяемых в конструкциях высоковольтных импульсных конденсаторов, а также их совместимости с указанным жидким диэлектриком. Исследования полезны также и для конструирования других электротехнических устройств, где используется трансформаторное масло Т-1500.

Для этого были отобраны образцы конструкционных материалов, приведенные в таблице.

Результаты испытаний на совместимость трансформаторного масла Т-1500 с указанными конструкционными материалами приведены в таблице.

Перед испытаниями трансформаторное масло Т-1500 было очищено и стабилизировано способом контактирования фуллеровой землей.

Из данных таблицы видно, что ни один из образцов конструкционных материалов не ухудшил такие электрофизические характеристики трансформаторного масла Т-1500, как диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ и удельный объем электрического сопротивления ρ_v . Снизилась только электрическая прочность трансформаторного масла на 5,8–36,5% в зависимости от образца конструкционного материала.

Наибольшее снижение электрической прочности трансформаторного масла Т-1500 (36,5%) показали образцы с полипропиленовой ПП-КСШ, в то время как образцы с полиэтилентерефталатной пленкой ПЭТ-КЭ и поликарбонатной пленкой ПК-К показали снижение на 9,4 и 11,9% соответственно. Это объясняет результаты проведенных ранее экспериментальных исследований [1, 2] по определению кратковременной и длительной электрической прочности образцов пленочного диэлектрика, пропитанных трансформаторным маслом Т-1500, на макетах секций высоковольтного импульсного конденсатора.

В результате проведенных исследований было получено, что образцы пленочного диэлектрика на основе полипропиленовой пленки ПП-КСШ, пропитанной трансформаторным маслом Т-1500,

показали наименьшую кратковременную и длительную электрическую прочность по сравнению с образцами на основе полиэтилентерефталатной ПЭТ-КЭ и поликарбонатной пленок ПК-К, пропитанных трансформаторным маслом Т-1500.

Результаты испытаний на совместимость трансформаторного масла Т-1500 с конструкционными материалами

Материалы	Характеристики			
	$E_{пр. ср}$, кВ/мм	ϵ	$tg \delta$	$\rho_v \cdot 10^{12}$, Ом·см
Фольга алюминиевая А5	31,68	2,598	0,00048	$8,526 \cdot 10^{12}$
Полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ	32,76	2,575	0,00038	$9,51 \cdot 10^{12}$
Поликарбонатная пленка ПК-К	32,32	2,590	0,00048	$5,575 \cdot 10^{12}$
Полипропиленовая пленка ПП-КСШ	22,96	2,616	0,00049	$6,395 \cdot 10^{12}$
Медный лист М1	32,00	2,615	0,00058	$6,558 \cdot 10^{12}$
Медь, луженная припоем ПОС-40	34,00	2,608	0,00049	$7,378 \cdot 10^{12}$
Латунь Л63	32,08	2,540	0,00048	$6,822 \cdot 10^{12}$
Трубка стеклоэпоксифенольная	34,08	2,592	0,00048	$7,05 \cdot 10^{12}$
Стеклотекстолит СТЭФ-1	29,76	2,508	0,00058	$6,558 \cdot 10^{12}$
Полиамид ПА6 марки «Б»	29,60	2,609	0,00049	$11,477 \cdot 10^{12}$
Сополимер пропилена 22007-29	29,52	2,620	0,00039	$12,461 \cdot 10^{12}$
Резина МБС-М1	33,28	2,486	0,00048	$7,378 \cdot 10^{12}$
Резина 51-1434	23,60	2,579	0,00058	$6,067 \cdot 10^{12}$
Резина 51-1486	33,04	2,420	0,00050	$8,034 \cdot 10^{12}$
Резина ИРП-2052	34,08	2,511	0,00048	$6,558 \cdot 10^{12}$
Лак ЛБС-1, нанесенный на кабельную бумагу К-120	30,24	2,579	0,00038	$8,526 \cdot 10^{12}$

Примечание. До испытания на совместимость с конструкционными материалами трансформаторное масло Т-1500 имело следующие характеристики: $E_{пр. ср} = 36,16$ кВ/мм; $\epsilon = 2,229$; $tg \delta = 0,00061$; $\rho_v = 4,75 \cdot 10^{12}$ Ом·см

При анализе влияния других образцов конструкционных материалов на электрофизические характеристики трансформаторного масла Т-1500 выяснилось, что медь изменяет его характеристики. Так, медь и сплав на ее основе – латунь Л63 повлияли сильнее на изменения электрической прочности, тангенса угла потерь и удельного объемного электрического сопротивления, чем медь, луженная припоем ПОС-40. Таким образом, в пропитанных трансформаторным маслом Т-1500 высоковольтных конструкциях, рассчитанных на длительный срок эксплуатации, все медные токоведущие части должны быть облужены, так как под воздействием электрического поля влияние меди усиливается [3].

Конструкции высоковольтных импульсных конденсаторов часто герметизируются с помощью резиновых уплотнений, поэтому очень важна совместимость пропитывающего диэлектрика с применяемой резиной, которая должна не только не ухудшить характеристики такого диэлектрика, но и не растворяться и сильно не набухать в нем.

При проведении испытаний на совместимость трансформаторного масла Т-1500 с различными типами резины, приведенными в таблице, было отмечено незначительное набухание ее в трансформаторном масле Т-1500 – от 1–2%.

Оказалось, что хуже всего совместима с трансформаторным маслом резина 51–1434. После взаимодействия с последней электрическая прочность трансформаторного масла снизилась на 34,7 %, в то время как другие типы резины показали снижение электрической прочности на 5,7–7,9%. Также трансформаторное масло Т-1500 после взаимодействия с резиной 51–1434 имело наибольший тангенс угла потерь и наименьшее значение удельного объемного электрического сопротивления.

На основе проведенных исследований по совместимости конструкционных материалов и трансформаторного масла Т-1500 можно сделать следующие выводы.

1. Рассмотренные образцы материалов не ухудшают такие электрофизические характеристики диэлектрика, как ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ и ρ_v , снижают только его электрическую прочность.

2. В конструкциях электротехнических устройств, где используется трансформаторное масло Т-1500, не целесообразно применять полипропиленовую пленку.

3. В конструкциях электротехнических устройств, где используется трансформаторное масло Т-1500, все медные токоведущие части должны быть облужены.

4. Для эксплуатации в контакте с трансформаторным маслом Т-1500 могут быть рекомендованы следующие типы резины: МБС-М1, 51-1486 и ИРП-2052.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенников И.Ю., Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Швец И.С. О повышении удельных характеристик и ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 70–74.

2. Поиск и выбор диэлектрических систем, обеспечивающих надежную работу конденсаторов в зависимости от ресурса и режима эксплуатации: Отчет о НИР (заключит.) / Ин-т импульсных процессов и технологий НАН Украины (ИИПТ); Руководитель Л.И. Онищенко.- №ГР0103U002221; Инв. №963-НС. Николаев, 2005. 66 с.

3. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого и др. Т.1. 3-е изд. перераб. М.: Энергоатомиздат, 1986. 386 с.

Поступила 05.07.06

Summary

In the article is reviewed influencing structural materials on the basic electrophysical characteristics (electric strength, relative dielectric permability, loss tangent, per-unit-volume electric resistance) of insulating oil T-1500.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Ф. Агаев, 9, AZ-1143, г. Баку, Азербайджан*

Введение. Тонкопленочные полимерные электреты, сегнетоэлектрики, сенсоры и композиты на их основе – важные элементы нанотехнологии, биосенсоры, оптоэлектроники, медицинской техники, коммуникации и т.д., поэтому исследование их элементной базы очень актуально. Особое энергетическое положение сегментов макромолекул тонких полимерных пленок в объеме и на приповерхностных слоях, на границах раздела фаз приводит к различию структуры в этих областях и тем самым к изменению свойств полимера. Поэтому поверхность тонких полимерных пленок и связанные с ней физические явления все более привлекают внимание исследователей, так как при определенных условиях состояние их поверхности, размерные эффекты могут быть определяющими факторами, влияющими на электроактивные, электрические, структурные и т.п. свойства [1–6].

Учитывать влияние поверхности на всех этапах получения и обработки тонких пленок (кристаллизации, термического отжига, поляризации, измерения и т.д.) практически невозможно, поэтому разными исследователями были применены как экспериментальные (наблюдение с помощью атомно-силового микроскопа [7], влияние предварительной обработки поверхности подложки [8]), так и теоретические подходы [9].

Изучено влияние типа поверхности подложки на структуру и зарядовое состояние тонких ($h < 10$ мкм) полимерных пленок, и по возможности подход к наблюдаемым эффектам осуществлялся с позиции изменения поверхностной энергии полимера на границе раздела фаз.

Экспериментальная часть. Объектами исследования были сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом состава 70:30% марки Ф2МЭ и полистирол (ПС) марки «стирофлекс».

Изотропные пленки сополимера Ф2МЭ толщиной $h = 2$ мкм получались кристаллизацией 1%-го раствора Ф2МЭ на разных подложках при температуре 373К. В качестве растворителя использовался диметилформамид (фирма Aldrich). Образцы получались на подложках Al, Si, Ge, KRS-5, стекла (оптическое) и Ф4 (тефлона), полимерные пленки ПС – при термическом испарении растворов полистирола в о-ксилоле при температурах 373 и 393К на подложках Al, стекла (оптическое) и Ф4 (тефлона).

Образцы снимались с подложки бидистиллированной водой и затем высушивались при температуре 373К в течение 1 часа. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре Specord 71 JR при комнатной температуре методом отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС).

Изучение поверхности пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) (Nanoscope IIIa, Multimode SPM).

Поляризованное состояние образцов было получено действием коронного разряда на разную поверхность пленок в системе игла–плоскость на расстоянии между ними 10 мм при напряжении короны 6 кВ. Поверхностную плотность зарядов $\sigma_{\text{пов}}$ определяли по формуле

$$\sigma_{\text{пов}} = 0,8854\epsilon U_{\text{п}} / h,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость; $U_{\text{п}}$ – поверхностный потенциал; h – толщина пленки. Поверхностный потенциал измерялся методом вибрирующего электрода с компенсацией. Токи термостимулированной деполяризации (ТСД) образцов снимались сразу после поляризации.

Результаты и их обсуждения. На рис. 1 представлены кривые ТСД пленки Ф2МЭ, полученной на Al подложке. Видно, что на кривых ТСД для обеих поверхностей (свободной и обращенной к подложке) наблюдается один широкий низкотемпературный пик в интервале 323–338К. В случае по-

верхности подложка/пленка максимум пика отмечается при температуре 323К, а в температурном интервале 313–323К – некоторое плечо. Для поверхности воздух/пленка пик имеет максимум при температуре около 335 К и плечо в температурном интервале 338–348К, а менее заметное плечо – при 363–373К. Различие в температурах максимумов пиков и плеча, по-видимому, является следствием формирования неперIODических наноструктур в элементах надмолекулярной организации полимера. Можно полагать, что различие поверхностной энергии подложки влияет на процесс кристаллизации приповерхностных слоев полимера [3]. На рис. 2 представлены АСМ изображения разных поверхностей пленок Ф2МЭ, полученных на Al подложке. Видно, что поверхность воздух/пленка является более гладкой, чем поверхность подложка/пленка, на последней видны влияния поверхности твердой подложки в виде неперIODических наноструктур размерами до 50 нм.

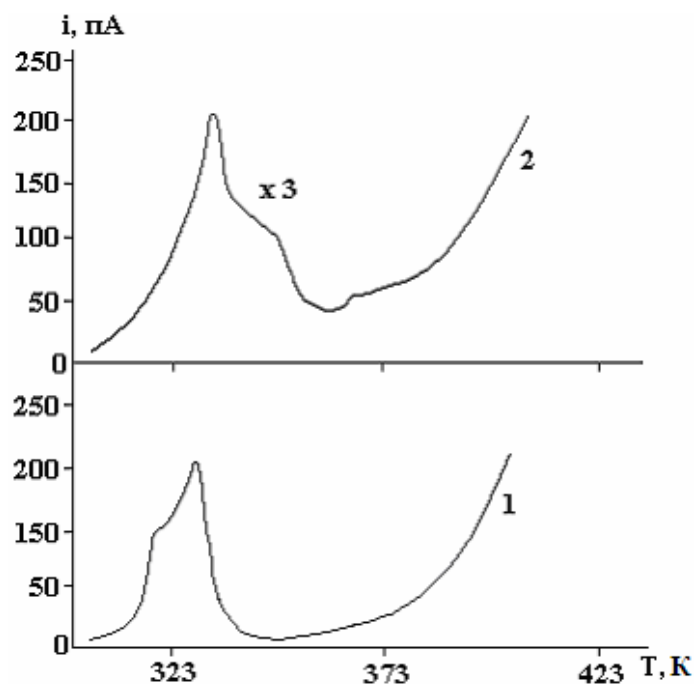
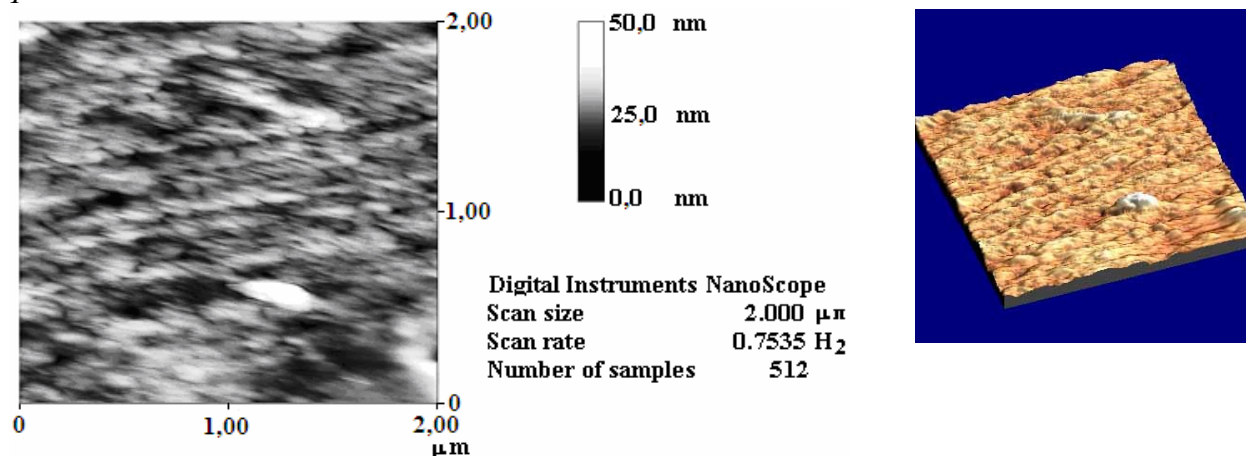


Рис. 1. Кривые ТСД для пленки Ф2МЭ, полученной на Al подложке: 1 – поверхность подложка/пленка, 2 – поверхность воздух/пленка

Из рис. 1 также видно, что для пленок, полученных на Al подложке, амплитуда токов ТСД, снятых с поверхности подложка/пленка, почти в 2 раза больше, чем в случае поверхности воздух/пленка.

Таким образом, неперIODические поверхностные наноструктуры приводят к образованию структурных дефектов, которые являются поверхностными ловушками для инжектированных зарядов. В случае поверхности воздух/пленка дефекты находятся больше в объеме, чем на поверхности. Поэтому температуры максимумов пиков смещены в сторону высоких температур. Дальнейшее повышение тока ТСД и температуры в обоих случаях связано с ростом проводимости пленок.

1



2

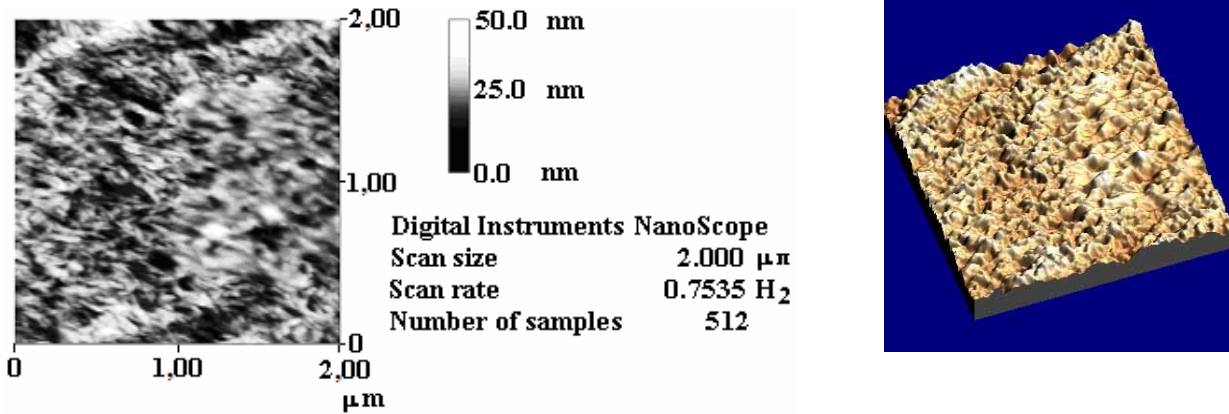


Рис. 2. Микрофотография свободной (1) и обращенной к подложке (2) поверхностей Ф2МЭ пленки, полученной на Al подложке

На кривых ТСД, снятых для обеих поверхностей пленок Ф2МЭ, полученных на стеклянной подложке, заметных изменений не наблюдается (рис. 3). Они имеют относительно простой вид – один максимум в температурном интервале 328–332К. Отсутствие плеча в этом случае свидетельствует о том, что именно взаимодействие с высокоэнергетической подложкой, такой как Al, приводит к формированию дополнительных ловушек. Измерение электретоного заряда показало, что плотность электретоного заряда пленки, полученной на Al подложке, почти в 7 раз больше, чем на стеклянной подложке. Это является следствием увеличения кристалличности пленки при кристаллизации раствора Ф2МЭ на Al подложке. Согласно [10], чем больше кристалличность, тем больше эффективная плотность электретоного заряда.

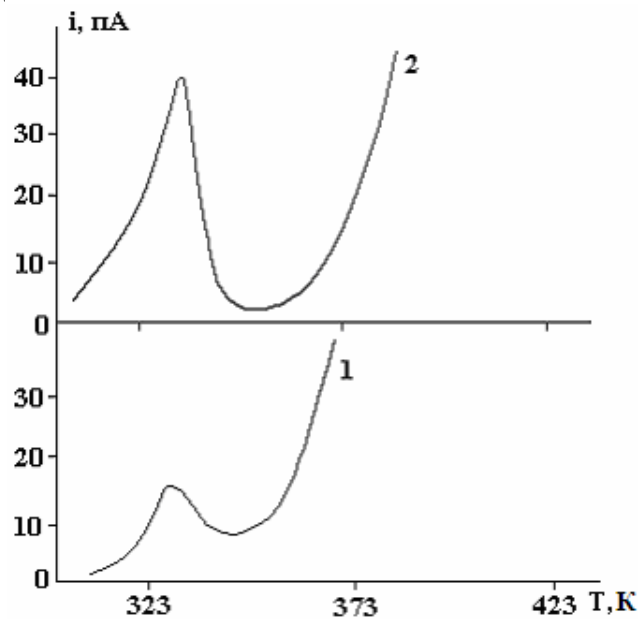


Рис. 3. Кривые ТСД для пленки Ф2МЭ, полученной на стеклянной подложке: 1 – поверхность воздух/пленка, 2 – поверхность подложка/пленка

Сравнением кривых ТСД поверхностей воздух/пленка пленок, полученных на Al и стеклянной подложках, установлено, что, во-первых, максимум температуры пика для пленки на Al подложке на 7 градусов Кельвина больше, чем максимум пика тока ТСД пленки, полученной на стеклянной подложке (337К (Al) и 330К (стекло)); во-вторых, в первом случае амплитуда тока почти в 4 раза больше [68 пА (Al) и 17 пА (стекло)]. Эти результаты можно объяснить увеличением кристалличности пленки на высокоэнергетической подложке. Но, с другой стороны, они показывают, что процесс кристаллизации на поверхности подложки не ограничивается приповерхностным слоем подложки, а распространяется через всю толщину пленки.

По ИК-спектрам было установлено, что в зависимости от типа подложки изменяется оптическая плотность сформированной пленки; пленки, полученные на Al подложке, обнаруживают относительно большую интенсивность поглощения. В таблице приведены значения плотности оптического поглощения полос пленок ПС, полученных на разных подложках при одинаковых условиях кристаллизации.

Интенсивности поглощения полос ПС, полученных на разных подложках при одинаковых условиях кристаллизации

	Подложка	Полоса, см ⁻¹						
		3027	2924	2851	1601	1494	1460	755
Поглощение, отн. един.	Al	16	59	10	43	59	53	65
	Стекло	9	41	7	35	41	44	60
	Ф4	7	32	5	12	32	28	33

Видно, что для пленок, полученных на Al подложке, интенсивность поглощения больше, чем для других подложек, то есть $I_{Al} > I_{\text{Стекло}} > I_{\text{Ф4}}$. Известно, что значения поверхностных энергий указанных подложек тоже находятся в такой же последовательности: $E_{Al} > E_{\text{Стекло}} > E_{\text{Ф4}}$ ($2500 > 250 > 24$ эрг/см²) [6]. Из сопоставленных значений I и E следует, что плотность пленок, полученных на высокоэнергетических подложках, больше. Изменение плотности непосредственно влияет на физическую структуру приповерхностных слоев и, следовательно, на надмолекулярную структуру, тем самым и на зарядовое состояние пленок.

Как показывают экспериментальные результаты, полученные на основе влияния поверхностей различных подложек на свойства полимерных пленок, характер взаимодействия подложки и приповерхностных слоев тонких полимерных пленок, по нашему мнению, определяется поверхностной энергией подложки. На рис. 4 представлена корреляция между поверхностной энергией подложки и плотностью поверхностного заряда пленок Ф2МЭ. Видно, что чем больше поверхностная энергия подложки, тем больше плотность поверхностного заряда и сформированной пленки.

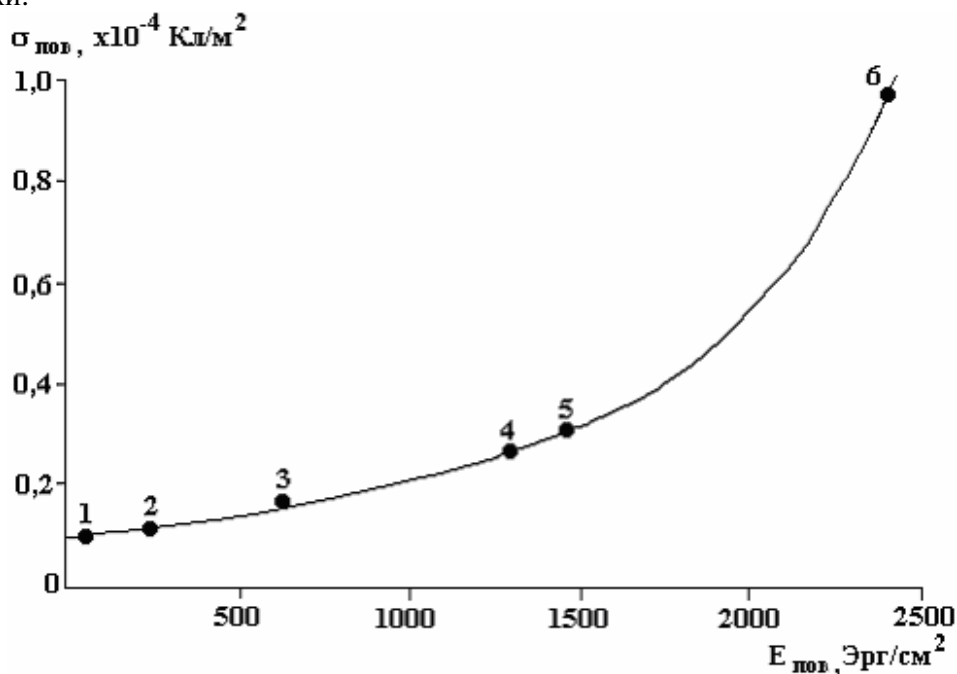


Рис. 4. Зависимость плотности поверхностного заряда σ пленок Ф2МЭ от поверхностной энергии материала подложки E : 1 – Ф4; 2 – стекло оптическое; 3 – KRS-5; 4 – Ge; 5 – Si; 6 – Al

Закключение. Таким образом, существует корреляция между поверхностной энергией подложки и электретным зарядом, а также плотностью сформированной пленки, и в случае тонких полимерных пленок влияние подложки не ограничивается приповерхностным слоем, а распространяется через всю толщину пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stiller B., Geue T., Morawetz K., Saphiannikova M.* Optical patterning in azobenzene polymer films // *Journal of Microscopy*. 2005. Vol. 219. P. 109–114;
2. *F. Ahu Akin, Inkook Jang, Mark L. Schlossman, Susan B. Sinnott, Gerry Zajac, Erick R. Fuoco, Muthu B. J. Wijesundara, O Ming Li, Aleksey Tikhonov, Sai Venkatesh Pingali, Amanda T. Wroble, and Luke Hanley.* Nanostructure of Fluorocarbon Films Deposited on Polystyrene from Hyperthermal C₃F₅ + Ions // *J. Phys. Chem. B*. 2004. 108. 9656–9664.
3. *Гамидов Э.М., Магеррамов А.М., Гаджиева Н.Н., Нуриев М.А.* Роль поверхности при получении тонких полимерных пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом // *Поверхность*, 2005. № 7. С. 83–87.
4. *Ren S.L., Yang S.R., Zhao Y.P.* Derivatization, characterization, and tribological behavior of an amine-terminated polymer surface // *Applied Surface Science*. 2004. 227(1–4). P. 293–299.
5. *Бунаков А.А., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б.* Исследование вольт-амперных характеристик тонких пленок полидифениленфталата / *Журнал технической физики*. 2003. Т. 73 (5). С. 104–108.
6. *Бусыгин В.Б., Чалых А.Е.* Структура и энергетические свойства поверхностных слоев тонких пленок полистирола // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*, 1999. № 2. С. 15.
7. *Дементьева О.В., Рудой В.М., Яминский И.В., Сухов В.М., Корытко М.Е., Шишлова А.В., Огарев В.А.* Новый подход к исследованию поверхностных слоев стеклообразных полимеров // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*, 2001. № 4. С.70.
8. *Кочервинский В.В., Локишин Б.В., Палто С.В., Юдин С.Г.* Влияние состояния поверхности подложки на формирование пленок Ленгмюра-Блуджет поливинилиденфторида // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2000. Т. 42. № 2. С. 245–252.
9. *Goudeau S., Galy J., Gerard J.F., Fulrichon R., Barrat J.L.* Modelling surface properties of linear amorphous polymers // *Mat. Res. Soc. Sump.* 2000. V. 629. P.F. F.9.2.1-F.9.2.6.
10. *Магеррамов А.М.* Электретный эффект в полипарахлорсилелене // *Химическая физика*. 2003. Т. 22. № 3. С. 80–83.
11. *Magerramov A.M., Sherman M.Ya., Lensnykh O.D., Korchagin A.G., Tryshev B.I.* The nature of polarization and piezoelectric properties of a vinylidene-fluoride-tetrafluoroethylene copolymer // *Polymer Science, Ser. A*. 1998. V.40. No 6. P. 590–595.

Поступила 23.05.06

Summary

The influence of different substrates on charge state of thin polymer films of P(VDF + TeFE) and polystyrene is investigated. By methods of IR spectroscopy, TSD and atomic-force microscopy (AFM) is established, that substrate surface changes supermolecular structure and molecular mobility of macromolecules, influences significantly on physical structure, charge state of films, on features of stabilization of electret charges in them. This influence is determined mainly with surface energy of substrate material. The correlation between surface energy, density of films, and also surface electret charge is determined.

М.А. Рамазанов*, С.А. Абасов**, З.Э. Мустафаев**,
С.Дж. Керимли**, Х.С. Ибрагимова**

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, AZ-1148

**Институт физики НАН Азербайджана
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ1143

Композиции на основе полимеров и добавок (пьезокерамических, магнитных и т.д.) широко применяются в различных устройствах (датчиках, преобразователях и т.д.), а также в энергетическом оборудовании [1–4]. При этом важную роль играют их диэлектрические и прочностные свойства [5–9].

В данной статье изложены результаты исследования диэлектрических (ϵ , $\text{tg } \delta$, ρ_v) и прочностных (σ , $E_{пр}$) свойств композиций на основе полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ) и поливинилиденфторида (ПВДФ) с пьезокерамическими, магнитными добавками. Были использованы пьезокерамики типа ПКР5 и ПКР8, которые имеют состав цирконата-титаната-свинца (ЦТС). Пьезокерамике ПКР5 присуща ромбоэдрическая, а ПКР8 – тетрагональная структура. Магнитной добавкой служил NiZnO_2 .

Композиции были получены методом горячего прессования механической смеси из порошков пьезокерамики, магнитной добавки NiZnO_2 и ПП, ПЭ, ПВДФ в отдельности при температуре плавления полимерной матрицы под давлением 15 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением.

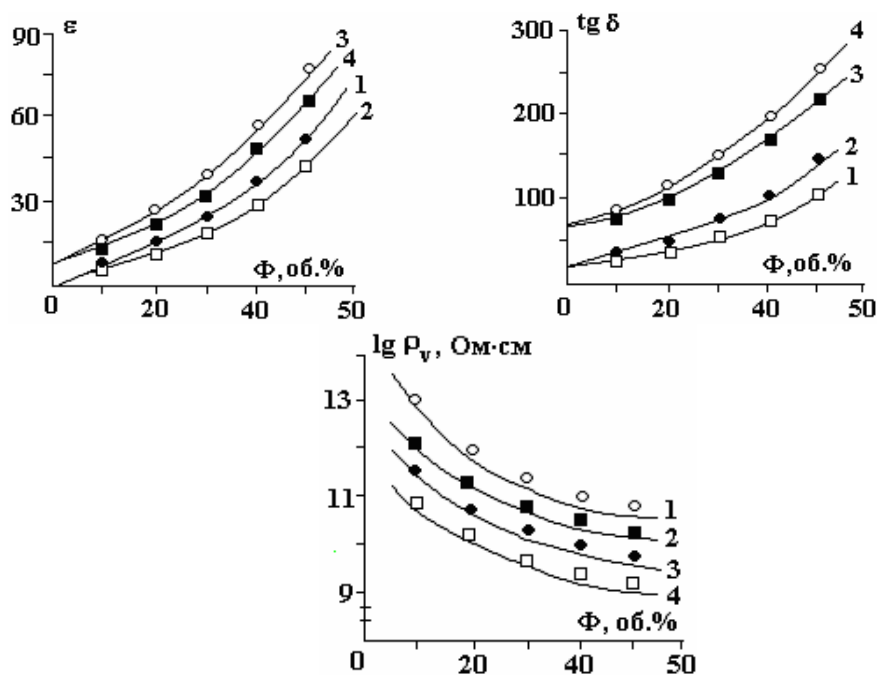


Рис. 1. Зависимости ϵ , $\text{tg } \delta$ и ρ_v композиций ПЭ+ПКР5 (1), ПЭ+ПКР8 (2) ПВДФ+ПКР5(3) и ПВДФ+ПКР8 (4) от объемного содержания пьезокерамики

На рис. 1 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрической потери $\text{tg } \delta$ и удельного объемного сопротивления ρ_v композиций ПЭ+ПКР5, ПЭ+ПКР8, ПВДФ+ПКР5 и ПВДФ+ПКР8 от объемного содержания пьезокерамики,

причем увеличению количества пьезокерамики соответствует такое же уменьшение количества полимерной матрицы. Из рис. 1 видно, что с ростом объемного содержания пьезокерамики наблюдается увеличение диэлектрических характеристик ϵ и $\text{tg } \delta$, и уменьшение величины ρ_v , причем при данном объемном содержании пьезокерамики значения ϵ , $\text{tg } \delta$ и ρ_v зависят как от природы полимерной матрицы, так и от типа пьезокерамики.

На рис. 2 показаны зависимости механической прочности σ и электрической прочности $E_{\text{пр}}$ композиции ПЭ+ПКР5 от объемного содержания пьезокерамики. Как видно из рисунка, с ростом объемного содержания пьезокерамики значения σ и $E_{\text{пр}}$ композиции уменьшаются. Это связано с обволакиванием частицами пьезокерамики полимерной матрицы, в результате чего ослабляется взаимодействие на границе между полимерной матрицей и пьезокерамикой.

Сравнение экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 и 2, показывает, что росту величин ϵ и $\text{tg } \delta$ композиций соответствует уменьшение значения σ и $E_{\text{пр}}$ в зависимости от объемного содержания пьезокерамики.

На рис. 3 приведены зависимости ϵ , $\text{tg } \delta$ и $\lg \rho_v$ композиции ПЭ+ПКР5 в соотношении компонентов 70+30 об.% от напряженности переменного электрического поля, под действием которого осуществлялась электрообработка [10]. Видно, что ϵ и $\lg \rho_v$ с ростом напряженности до $11 \cdot 10^6$ В/м увеличиваются, после чего они уменьшаются, однако значение $\text{tg } \delta$ с увеличением напряженности до $11 \cdot 10^6$ В/м уменьшается, после чего наблюдается ее небольшой рост.

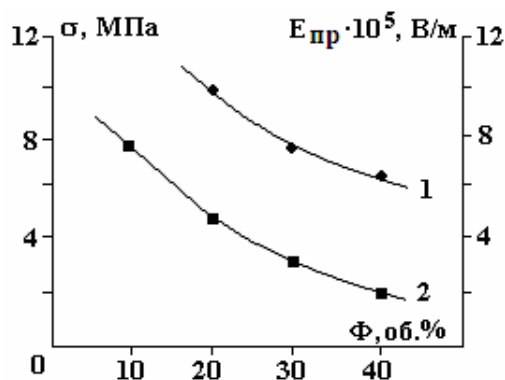


Рис. 2. Зависимости электрической (2) и механической (1) и прочности композиции ПЭ+ПКР5 от объемного содержания

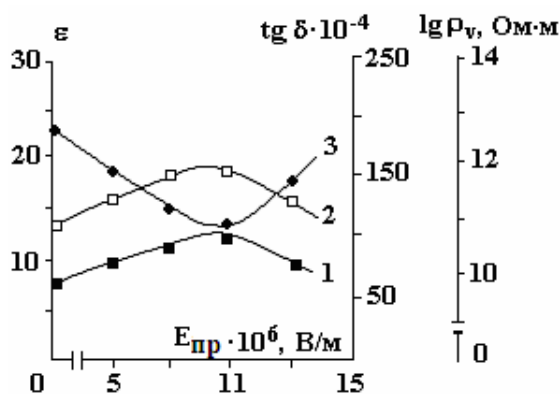


Рис. 3. Зависимости ϵ (1), $\lg \rho_v$ (2) и $\text{tg } \delta$ (3) композиции ПЭ+ПКР5 от напряженности электрического поля при электрообработке в течение 1 ч

На рис. 4 построены зависимости электрической (σ) и механической ($E_{\text{пр}}$) прочности композиции ПЭ+ПКР5 в соотношении компонентов 70+30 об.% от напряженности переменного поля электрообработки. Как видно, и здесь наблюдается максимальное увеличение $E_{\text{пр}}$ и σ после обработки в электрическом поле напряженностью 10^7 В/м.

В то же время и здесь обработка в электрическом поле под действием более высокого напряжения приводит к уменьшению как электрической, так и механической прочности композиции.

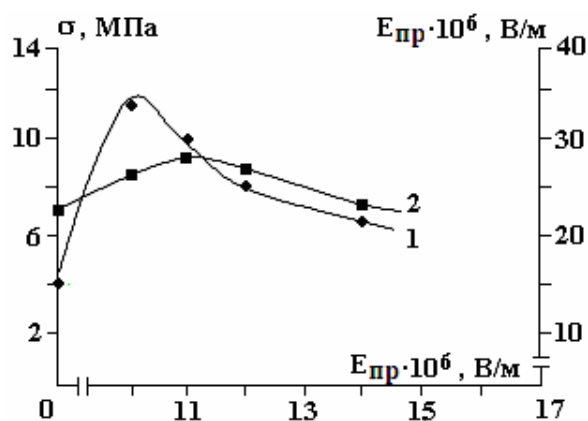


Рис. 4. Зависимости электрической (1) и механической (2) прочности композиции ПЭ+ПКР5 от напряженности электрического поля при электрообработке в течение 1 ч

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 3 и 4, видно, что росту σ и $E_{пр}$ соответствуют увеличение ϵ , $\lg \rho_v$ и уменьшение $\text{tg} \delta$ в зависимости от напряженности электрического поля электрообработки. Из вышеприведенных экспериментальных результатов следует, что увеличение σ и $E_{пр}$ композиции после обработки в электрическом поле связано с процессом термического прогрева полимерной матрицы и изменением структуры приграничного слоя. Дальнейшее уменьшение σ и $E_{пр}$ в зависимости от $E_{об}$, по нашему мнению, связано с разрушением полимера и увеличением объемного заряда. Увеличение объемного заряда приводит к росту проводимости, а это уменьшает электрические прочности композиции. Таким образом, наблюдаемые изменения прочностных и диэлектрических свойств полимерных композиций объясняются изменением физической структуры приграничного слоя композиции под действием зарядов, образующихся в процессе электрообработки. На рис. 5 представлены зависимости механической прочности σ композиций ПЭ+NiZnO₂ и ПВДФ+NiZnO₂ от объемного содержания магнитной добавки NiZnO₂ до и после обработки в магнитном поле напряженностью 2,4 кЭ в течение 0,5 ч. Видно, что с увеличением количества магнитной добавки (соответственно с уменьшением количества полимерной матрицы) механическая прочность σ уменьшается. Такой ход зависимости σ от объемного содержания магнитной добавки NiZnO₂ связан с увеличением удельной поверхностной площади наполнителя и уменьшением доли полимерной матрицы композиции, так как полимерная матрица играет роль связующего. Из рисунка также видно, что действие магнитного поля приводит к уменьшению механической прочности композиций ПЭ+ NiZnO₂ и ПВДФ+NiZnO₂. Изменение механической прочности после обработки композиции в постоянном магнитном поле, по нашему мнению, связано с поляризацией магнитной частицы, в результате чего происходит разупорядочивание структуры (возбуждение макромолекул, локальная поляризация).

В таблице приведены значения удельного объемного сопротивления ρ_v полимерных композиций ПЭ+NiZnO₂ и ПВДФ+NiZnO₂ в зависимости от объемного содержания магнитной добавки NiZnO₂. Видно, что и здесь значение ρ_v уменьшается, что соответствует уменьшению механической прочности σ (рис. 5).

Материал	Ф, об. %	10	20	30	40	50
ПЭ+ NiZnO ₂	$\rho_v, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$8,8 \cdot 10^{11}$	$4,7 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{11}$
ПВДФ+ NiZnO ₂	$\rho_v, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$3,8 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$8,8 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^{11}$

Таким образом, из вышеприведенных экспериментальных данных следует, что между изменениями диэлектрических и прочностных свойств полимерных композиций в зависимости от объемного содержания вводимых добавок существует корреляция, а именно увеличению диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса диэлектрической потери $\text{tg} \delta$ соответствует уменьшение удельного сопротивления ρ_v , механической прочности σ и электрической прочности $E_{пр}$. Однако наблюдаемое увеличение значения ϵ в зависимости от напряженности поля при электрообработке и ее корреляцию со значениями ρ_v , σ и $E_{пр}$ можно объяснить, как нам кажется, действием зарядов во время электрообработки.

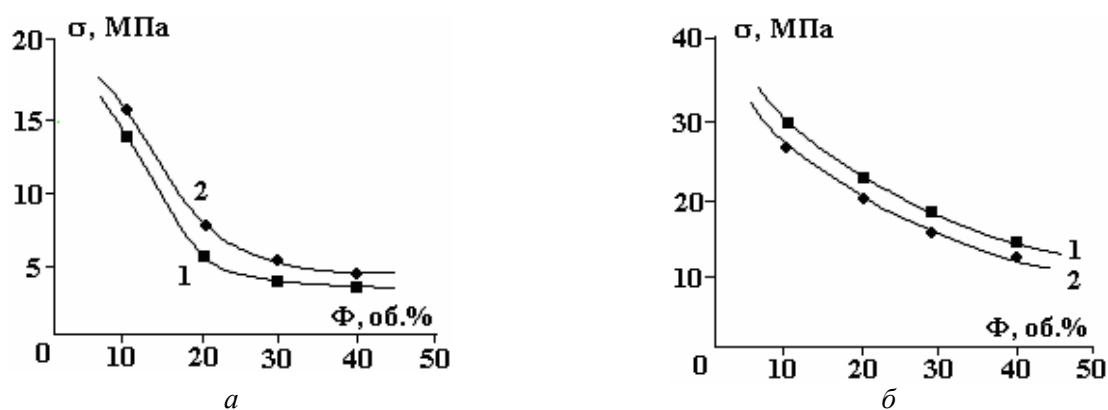


Рис. 5. Зависимости механической прочности композиций ПЭ+ NiZnO₂ (а) и ПВДФ+NiZnO₂ (б) от объемного содержания добавки NiZnO₂ до (1) и после (2) обработки в магнитном поле напряженностью 2,4 кЭ в течение 0,5 ч

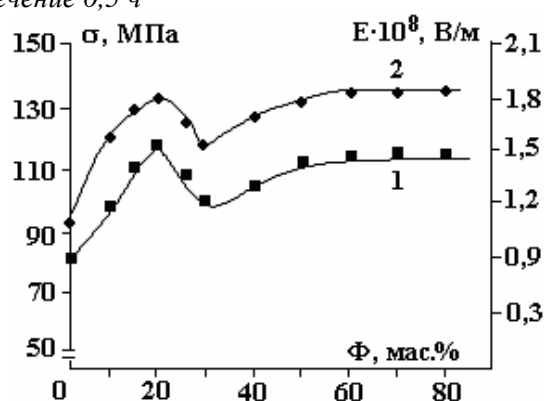


Рис. 6. Зависимости механической (1) и электрической (2) прочности композиции ПП + ПЭ от количества ПЭ

На рис. 6 приведены зависимости механической σ и электрической $E_{пр}$ прочности композиций полимер-полимер, а именно полипропилен-полиэтилен (ПП+ПЭ) от количества ПЭ (соответственно и от ПП). Как видно, при соотношении компонентов 80+20 % мас. σ и E максимально увеличиваются, а при больших содержаниях ПЭ (соответственно при меньших содержаниях ПП) σ и $E_{пр}$ уменьшаются, приближаясь к насыщению. Максимальные значения величин σ и $E_{пр}$ при соотношении компонентов 80+20 % мас. объясняются, с одной стороны, увеличением доли аморфной части, а с другой – образованием мелкосферолитных структур [11]. Известно, что с увеличением количества аморфной доли прочностные свойства возрастают, так как часть полимерных цепей, проходящих в аморфной области, являются основными несущими нагрузки. Также известно, что образование мелкосферолитных структур приводит к более равномерному распределению внешних нагрузок. В результате этого наблюдаются увеличения прочностных свойств композиции ПП+ПЭ при соотношении компонентов 80+20 % мас. [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахтахтинский М.Г., Гусейнов Б.А., Курбанов М.А., Кулиев А.О. Пироэлектрические свойства полимерных композиций на основе ПВДФ-ЦТС-19 // ФТТ. 1983. Т. 25. В.12. С. 3722–3723.
2. Шахтахтинский М.Г., Гусейнов Б.А., Курбанов М.А. Пьезоэлектрические свойства полимерных композиций с сегнетоэлектрическим наполнителем // Электронная техника, сер. 6. Материалы, 1984. В.8 (193). С. 76–78.
3. Ramazanov M.A., Panakhova Z.G. Piezocomposite sensor for registration artery pulse wave" // Instruments and Experimental Techniques. 1997. V.40. № 5. P. 708–709.
4. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: изд. РГУ, 1983, с.154.
5. Абасов С.А., Рамазанов М.А. Влияние термообработки на прочностные и диэлектрические свойства полимерных композиций // Fizika, 1999. В.5. № 2. С. 11–13.

6. *Рамазанов М.А., Абасов С.А.* Электрические прочностные свойства на основе полимеров и пьезокерамик. Проблемы энергетики. 2001. № 2. С. 86–89.
7. *Abasov S.A., Ramazanov M.A., Mustafaev Z.E.* The mechanical and electric durabilities of polymer compositions on the base of polyvinilidenftoride and piezoceramics // *Fizika*. 2001. V. 7. P. 24–26.
8. *Ramazanov M.A., Абасов С.А., Мустафаев З.Е.* Influence of electrothermopolarisation on the strength characteristics of polymer-piezoelectricfase compositions // *New technologies for the 21st century*. 2001. № 6. P. 26–28.
9. *Мустафаев З.Э., Рамазанов М.А., Абасов С.А.* Влияние зарядового состояния на электрическую и механическую долговечности композиций на основе поливинилиденфторида и пьезокерамики // *Известия НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук*. 2002. № 2. С. 26–29.
10. *Абасов С.А., Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Мустафаев З.Э.* Влияние предварительной обработки под действием электрического поля на прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамики // *Физика и химия обработки материалов*. 2003. № 5. С. 87–88.
11. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. Москва: Наука, 1974. 560 с. (см.с.284).
12. *Абасов С.А., Мамедов Ш.В., Алекперов В.А., Велиев Т.М.* Исследование прочностных свойств и структуры композиции на основе полипропилена и полиэтилена // *Fizika*, 1995. В.1. № 1. С. 50–55.

Поступила 28.03.06

Summary

Are investigated dielectrics (dielectric permeability of ϵ , tangents of a corner of dielectric loss $\text{tag}\delta$, specific volumetric resistance ρ_v) and strengths (mechanical strengths σ and electrical strength E) properties of compositions on the basis of polymers (of polypropylene, polyethylene and polyvinylidentflouride) and piezoceramics, magnetic additives. The mechanisms of change dielectrics (ϵ , $\text{tag}\delta$, ρ_v) and strength (σ , E) properties of polymeric compositions are given depending on the volumetric contents of the entered additives.

ИНФОРМАЦИЯ

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

Донецк, 21-25 мая 2007 г.

Организаторы:

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

*

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

*

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

*

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

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

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

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

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

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

Адрес для переписки:

Гольцов Виктор Алексеевич

Котельва Раиса Васильевна

Председатель Оргкомитета ВОМ-2007

Главный ученый секретарь Оргкомитета

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

E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

VII Международная научная школа-семинар

“Импульсные процессы в механике сплошных сред”.

XIII Международная научная школа-семинар

“Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”.

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

Научные направления школ-семинаров.

VII школа-семинар:

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

XIII школа-семинар:

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

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

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

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

Адрес оргкомитета:

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины

просп.Октябрьский, 43а

г.Николаев, Украина, 54018

тел.(0512) 22-41-19; (0512) 49-62-09; (0512) 49-62-26

e-mail: iipt@iipt.com.ua

Рабочий оргкомитет.