

Н. А. Амирханова*, Р. З. Валиев**, И. В. Александров**, А. Г. Балянов*, Ю. Б. Кутнякова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИ М1 НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ОБРАБАТЫВАЕМОСТЬ В СРАВНЕНИИ С КРУПНОЗЕРНИСТЫМ АНАЛОГОМ

* УГАТУ, кафедра общей химии, ул. К. Маркса 12, г. Уфа, Россия, Башкортостан,

** УГАТУ, Институт физики перспективных материалов,
ул. К. Маркса 12, г. Уфа, Россия, Башкортостан

Введение

Медь и сплавы на ее основе обладают рядом ценных механических, электрических и коррозионных свойств. Важное качество меди – высокая пластичность в горячем и холодном состояниях, что позволяет изготавливать из меди сильнодеформированные изделия.

В последние годы развитие методов обработки металлов давлением, позволяющих осуществлять большие пластические деформации, привело к разработке различных методов получения ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов с нанокристаллической и субмикроструктурной структурой [1]. В настоящее время накопилось множество экспериментальных данных, связанных главным образом с изучением термической стабильности [2], микротвердости [3], структурных характеристик [2, 4] и механических свойств [5]. В то же время повышенный интерес представляют коррозионные и электрохимические свойства, в частности, электрохимическая обработка (ЭХО) УМЗ материалов. УМЗ структура очень чувствительна к повышению температуры, поэтому перспективным для получения деталей из УМЗ материалов является ЭХО, при которой не происходит большого нагрева поверхностного слоя, как, например, при резании, фрезеровании и т.д.

Теоретический анализ

Электрохимические свойства металлов и сплавов, подвергнутых пластической деформации, были предметом многочисленных исследований, в результате которых получены весьма противоречивые сведения относительно влияния деформационных воздействий.

Для выяснения причин влияния пластической деформации, Х. Бюхлер и В. Швенк провели исследования по определению влияния деформации на скорость протекания анодных и катодных реакций на электроде. Была установлена прямая связь между увеличением скорости анодной реакции растворения металла и возрастанием плотности дислокаций в нем при пластической деформации [6]. Н.В. Румак [7] исследовал электрохимическое растворение меди в 1% растворе соляной кислоты, содержащем 0,5% пероксида водорода (имитация морской воды), в зависимости от степени деформации, режимов и условий контактного трения при прокате. Показано, что наибольшей коррозионной стойкостью обладает непосредственно контактирующий с деформирующим инструментом поверхностный слой образцов; коррозионная стойкость образцов, прокатанных по дробному режиму деформирования, ниже, чем образцов, прокатанных за один проход. По данным Т.П. Хора [8] растворение металла происходит преимущественно на активных участках поверхности с меньшей энергией активации растворения металла. Пластическая деформация увеличивает плотность активных участков на поверхности металла и приводит, таким образом, к возрастанию скорости его растворения. В работе [9] было экспериментально установлено, что растворение металла происходит преимущественно ступенчато, соответственно в местах выхода дислокаций на поверхность, по границам зерен и блоков

мозаики. Связь скорости растворения железа с плотностью дислокаций была показана З. Фороулисом и Г. Улигом в работе [10], которые установили, что скорость растворения холоднокатаного железа возрастает лишь в случае содержания в нем примесей. Е. Биллинг [11], основываясь на представлениях А. Коттрелла [12] о собирающихся в виде «атмосферы» вокруг дислокаций атомах примеси, приходит к выводу, что селективное растворение пластически деформированного циркония обусловлено не непосредственно влиянием дислокаций, а преимущественной сегрегацией примесей на них. Существует целый ряд предложений относительно причины повышенной реакционной способности металлов в местах нарушений его кристаллической решетки. Г.В. Акимов [13] предполагает, что у деформированного металла более низкая работа выхода иона, так как в этом случае ион металла может легче покинуть кристаллическую решетку по сравнению с недеформированным металлом. Т.П. Хор считает, что атомы металла, находящиеся в кристаллических ступенях, образованных вышедшими на поверхность дислокациями, с одной стороны, менее прочно связаны с решеткой, а с другой, более тесно окружены молекулами растворителя и находятся в полусольватированном состоянии. Свободная энергия активации растворения таких атомов гораздо ниже, чем атомов, входящих в состав плотноупакованной грани [8]. С.Н. Губкин [14] объясняет повышенную склонность деформированного металла к растворению накоплением в нем связанной потенциальной энергии, проявляющейся в виде остаточных напряжений. Относительно причины влияния остаточных напряжений на коррозионное поведение металла существуют две точки зрения: снижается термодинамическая устойчивость металлов и нарушаются защитные свойства оксидных пленок вследствие их растрескивания и изменяются условия роста на напряженной решетке металла. Считается, что на поверхности отожженного металла оксидные пленки образуются в основном по границам зерен, а на деформированном – по всей поверхности [15]. Дефекты дают возможность проникать активирующим ионам к металлу. На дефектных местах прекращается рост оксидной пленки, создается повышенная напряженность поля, происходит активация анода.

Имеющиеся экспериментальные данные в основном относятся к изучению коррозионной стойкости УМЗ материалов, являются немногочисленными и во многом противоречивыми. В работе [16] установлено, что коррозионное поведение УМЗ меди количественно не изменяется по сравнению с поликристаллической медью. Р. Рофага с соавторами [17] показали, что для чистого никеля в нанокристаллическом состоянии коррозионное сопротивление сохраняется неизменным в сравнении с поликристаллическим аналогом. В то же время указанный выше автор исследуя нанокристаллический сплав Ni-P, установил значительное уменьшение коррозионной стойкости этого сплава по сравнению с поликристаллическим аналогом [18]. А.Т. Ауст в работе [19] выявил, что УМЗ материалы могут обладать повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с их кристаллическими аналогами. Поведению УМЗ материалов в условиях ЭХО посвящена единственная работа [20], в которой исследовалась электрохимическая обрабатываемость алюминиевого сплава 1421 с УМЗ структурой в сравнении с крупнозернистым аналогом. Найдено, что УМЗ структура растворяется как в хлоридах, так и нитратах, что обусловлено меньшей локализацией внутриверного растворения и вследствие этого более однородным растворением УМЗ структуры.

Методика эксперимента.

Ультрамелкозернистая структура технически чистой меди М1 с размером зерен около 0,3 мкм была получена с помощью метода равноканального углового прессования [1, 2]. В крупнозернистой меди размер зерен составлял 10–15 мкм.

Для проведения поляризационных измерений применялась установка с вращающимся дисковым электродом. Электрохимическая ячейка с установочными окнами для электрода сравнения и капилляра закреплялась на крестовом столе с микрометрическими винтами, обеспечивающими взаимно-перпендикулярные перемещения ячейки в горизонтальном и вертикальном направлениях, что позволяло осуществить подвод и точную установку капилляра на фиксируемом расстоянии от поверхности исследуемого электрода. Расстояние между капилляром Луггина-Габера и исследуемым электродом контролировалось с помощью микроскопа МБР-1. Поляризация электродов осуществлялась с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с разверткой потенциала 3 В/мин. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Рабочие электроды из исследуемой меди марки М1 с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурами для потенциодинамических поляризационных измерений изготавливались в виде цилиндров диаметром 3 мм, боковые грани которых изолировались тефлоном. Рабочей поверхностью служил только торец образца. Перед каждым опытом поверхности электродов зачищались наждачной бумагой до шестого класса шероховатости и химически полировались в течение 3 минут в электролите состава: 50 мл

азотной кислоты (HNO_3), 25 мл ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH), 25 мл фосфорной кислоты (H_3PO_4), затем подавался потенциал в соответствии с задаваемой программатором ПР-8 разверткой и диапазоном поляризации.

Исследования проводились также в условиях, имитирующих реальный процесс ЭХО. Определяли скорость съема и выход по току в зависимости от напряжения и величины межэлектродного зазора. Применялась специальная установка, представляющая собой ячейку из органического стекла. Между цилиндрическим катодом и анодом с диаметром торца 6 мм с помощью индикатора часового типа устанавливали требуемый зазор (с точностью до 0,01 мм), через который прокачивался электролит методом вытеснения сжатым воздухом. С целью ограничения объемов электролита и количества операций по его заливу и сливу, а также создания наибольшей герметичности в установке с помощью трехпозиционного распределительного крана обеспечивается круговая циркуляция электролита. Изменением давления в системе создавались необходимые скорости прокачки электролита через межэлектродный зазор. Поляризация осуществлялась с помощью источника импульсного тока (длительность импульса – 10 мс, скважность – 2), процесс проходил при постоянном напряжении 6 В, регистрировали изменение тока, фиксировали время обработки каждого образца. Перед ЭХО и после нее образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Перед каждым опытом поверхность электродов защищалась наждачной бумагой с убывающей степенью зернистости, промывалась спиртом.

Высота микронеровностей обработанной поверхности образцов измерялась на приборе «Профилметр 170622». Изучение микроструктуры поверхности образцов осуществлялось с помощью микроскопа ZEISS Axiotech 25HD.

Обсуждение результатов

Поляризационные потенциодинамические исследования меди с УМЗ и крупнозернистой структурой

Общую картину анодного растворения можно получить регистрацией поляризационных потенциодинамических кривых. Для установления влияния природы и концентрации электролита на скорость растворения крупнозернистой и УМЗ меди снимались поляризационные потенциодинамические кривые в растворах хлорида и нитрата натрия.

На рис. 1,а,б представлены поляризационные потенциодинамические кривые для меди с УМЗ и крупнозернистой структурой в хлориде натрия.

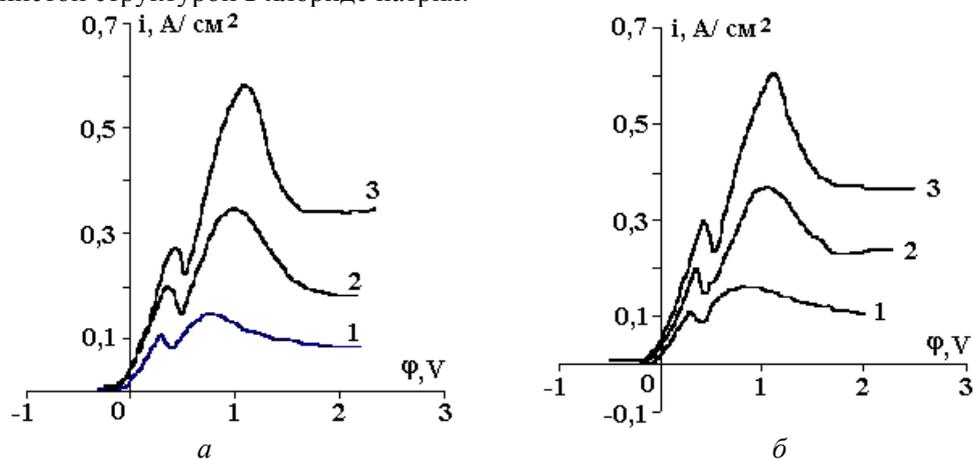


Рис. 1. Поляризационные потенциодинамические кривые для меди: а – с крупнозернистой структурой; б – с УМЗ структурой в растворах хлорида натрия, %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15.

Как видно из рис. 1, растворение начинается в активной области при потенциале $-0,2$ В и характеризуется независимо от концентрации двумя максимумами: первый максимум – при потенциале $0,3-0,4$ В, второй – при потенциале $1,1-1,5$ В. Наличие двух максимумов свидетельствует о том, что при потенциале до $0,4$ В происходит ионизация меди в низковалентной форме, а при втором максимуме – в высоковалентной форме. При потенциале $1,2$ В происходит торможение процесса, что обусловлено, как отмечается в работах [21, 22], образованием на поверхности меди трудно-растворимой соли CuCl .

С повышением концентрации хлорида натрия как для крупнозернистой структуры, так и для УМЗ структуры меди М1, максимумы начинают сдвигаться в область положительных значений, как

показано на рис. 1,а,б. На рис. 2 для сравнения приведены поляризационные кривые для меди с УМЗ и крупнозернистой структурой. Из рисунка, следует, что ход поляризационных кривых практически совпадает, но для УМЗ структуры максимумы характеризуются несколько более высокими плотностями тока.

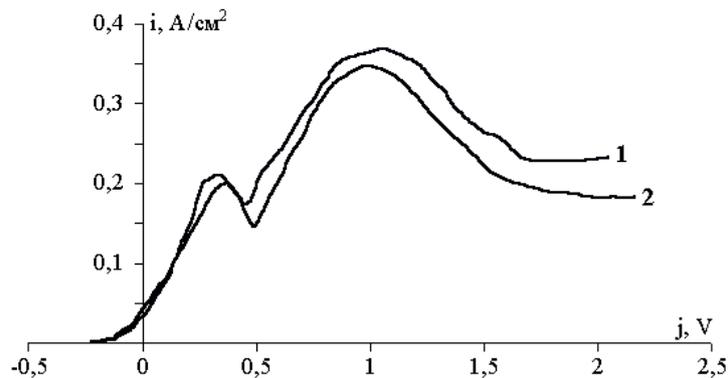


Рис. 2. Поляризационные потенциодинамические кривые в 10% NaCl: 1–медь с УМЗ структурой; 2–медь с крупнозернистой структурой.

На рис. 3 приведены поляризационные потенциодинамические кривые для меди с УМЗ и крупнозернистой структурой в нитрате натрия различной концентрации.

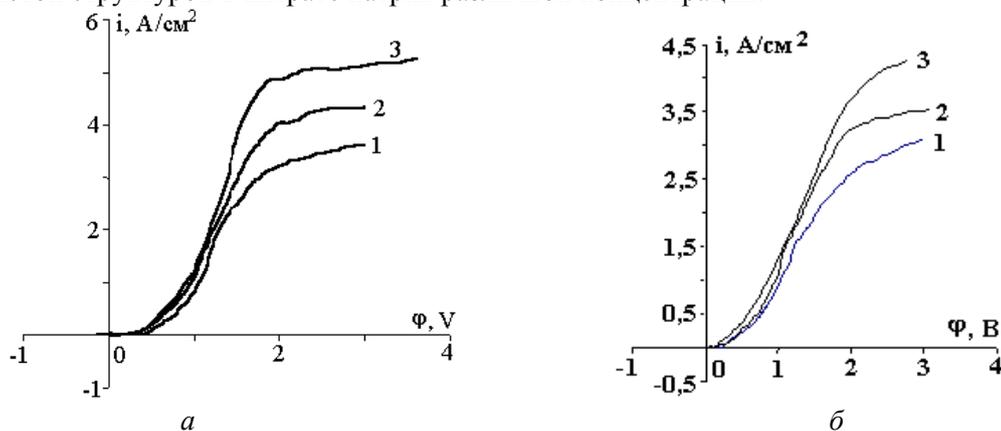


Рис. 3. Поляризационные потенциодинамические кривые для меди: с крупнозернистой структурой (а), с УМЗ структурой в нитрате натрия разной концентрации (б), %: 1–5; 2 – 10; 3–15.

В отличие от растворов хлорида натрия растворение меди начинается в анодно-анионной области с потенциала равного 0,4 В и характеризуется постепенным увеличением плотностей тока при сдвиге потенциалов в область более положительных значений. С ростом концентрации нитрата натрия возрастают значения предельного тока. Аналогичные кривые получены для меди с УМЗ структурой. При сопоставлении хода поляризационных кривых для меди с УМЗ и крупнозернистой структурой (рис. 4) выяснено, что медь с УМЗ структурой растворяется при более низких плотностях тока.

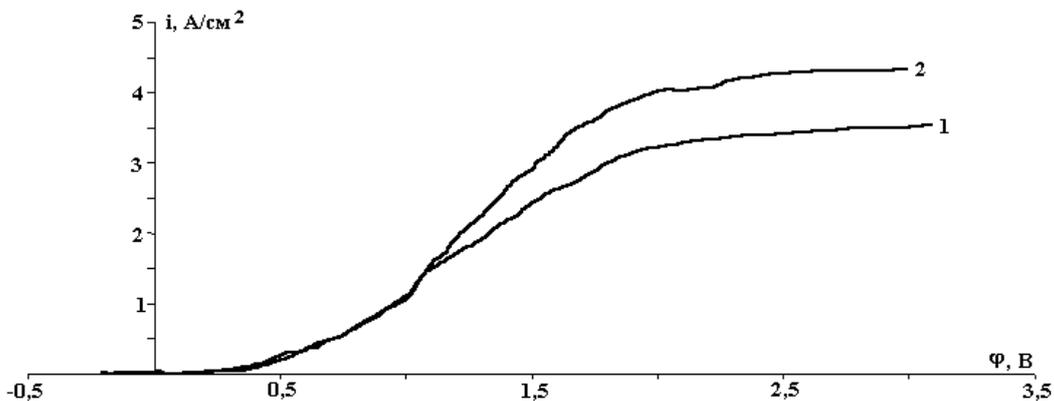


Рис. 4. Поляризационные потенциодинамические кривые в 10% NaNO₃ меди с УМЗ структурой (кривая 1), меди с крупнозернистой структурой (кривая 2).

Для УМЗ материалов, полученных методом интенсивной пластической деформации, характерны высоконеравновесные границы зерен со специфической дефектной структурой, большими свободными объемами и дальнедействующими напряжениями у границ, а также повышенной плотностью дислокаций внутри зерна [23]. Пограничные участки, являющиеся местами скопления дислокаций и примесей, образуют так называемые оксидные центры с повышенной потенциальной энергией. Ионы хлора имеют меньший радиус по сравнению с нитрат ионами и являются более подвижными, следовательно, легко диффундируют в поверхность, вытесняют кислород и взаимодействуют с металлом, переводя его в ионном состоянии в раствор, при этом адсорбция ионов хлора происходит по скоплению дислокаций как по границам, так и внутри зерна. Напротив, нитрат ионы менее активны, чем хлорид ионы и склонны пассивировать поверхность, адсорбируясь на этих же активных центрах.

Влияние концентрации хлорида натрия на основные показатели электрохимической обработки УМЗ и крупнозернистой меди марки М1

На рис. 5 представлены линейные скорости растворения, полученные при ЭХО меди в 5, 10, 15% растворах NaCl.

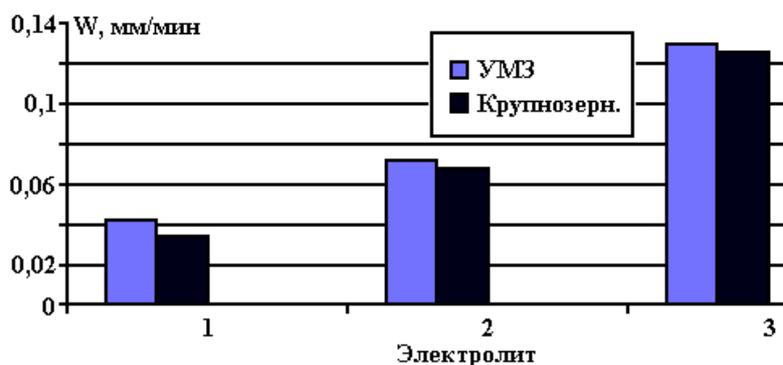


Рис. 5. Линейные скорости растворения ультрамелкозернистой и крупнозернистой меди М1 в хлориде натрия различной концентрации.

Как видно из рис. 5, в связи с увеличением электропроводности наблюдается повышение скорости съема с ростом концентрации хлорида натрия меди с УМЗ и крупнозернистой структурой, при этом медь с УМЗ структурой в электролитах на основе NaCl растворяется с несколько большими скоростями по сравнению с крупнозернистой структурой. В хлориде натрия медь растворяется в активной области, так как у меди с УМЗ структурой протяженность границ зерен значительно выше по сравнению с крупнозернистой структурой, а также вследствие повышенного содержания дефектов структуры, как по границам, так и внутри зерна, скорость растворения для УМЗ структуры несколько выше.

Рассмотрим, как влияет структура меди на выход по току. На рис. 6,а,б представлены значения выхода по току при расчете на двух- и одновалентную медь. Видно, что в расчете на двухвалентную медь выход по току для УМЗ структуры в 5 и в 10% NaCl достигают соответственно 274 и 225%, для крупнозернистой структуры в тех же электролитах выход по току составляет соответственно 232 и 212%. При расчете на одновалентную медь также наблюдаются высокие выходы по току, как для УМЗ структуры в 5 и в 10% NaCl соответственно 139 и 115%, так и для крупнозернистой структуры – 109 и 105%, что, по-видимому, обусловлено химическим окислением меди по реакции диспропорционирования.

Рассмотрим влияние УМЗ структуры меди на точность обработки в растворах хлорида натрия. На рис. 7 представлены значения коэффициентов локализации для меди с УМЗ и крупнозернистой структурой. Из рисунка видно, что наибольшая локализация обработки достигается в электролите 15% NaCl, как для УМЗ, так и для крупнозернистой структуры, однако локализация растворения меди с УМЗ структурой ниже.

Исследовалось влияние УМЗ структуры меди на качество поверхности в хлориде натрия в сравнении с крупнозернистой структурой. Показано (рис. 8), что высота микронеровностей для УМЗ структуры в 5 и в 10% NaCl значительно ниже, чем для крупнозернистой структуры.

Как видно из рис. 8, УМЗ структура меди М1 после ЭХО имеет более равномерную поверхность, что согласуется с данными работы [16] по исследованию коррозии УМЗ структуры меди, где показано, что УМЗ структура имеет более однородные коррозионные повреждения по сравнению с

крупнозернистым аналогом, обусловленные равномерным растворением, как границ зерен, так и тела зерна.

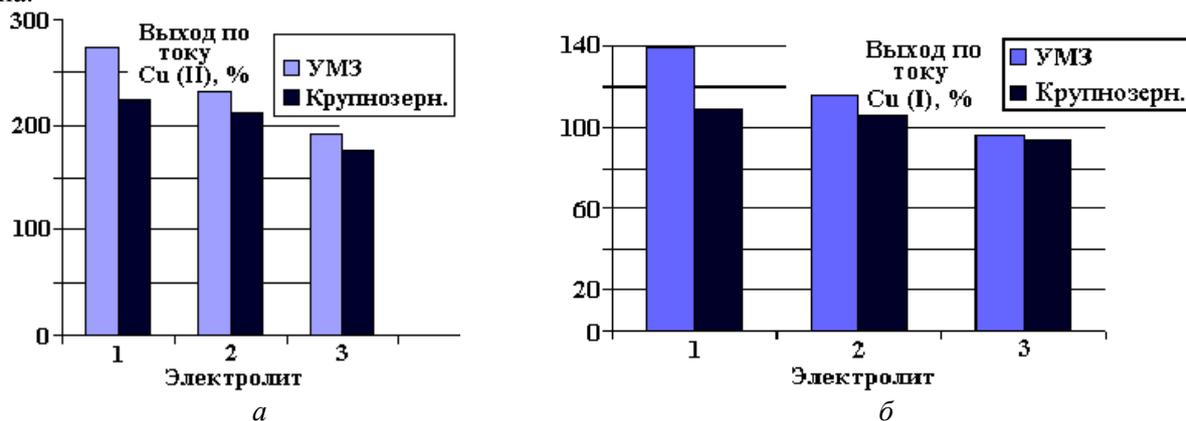


Рис. 6. Выход по току в расчете на двухвалентную медь (а), одновалентную медь при различных концентрациях хлорида натрия (б), %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15.

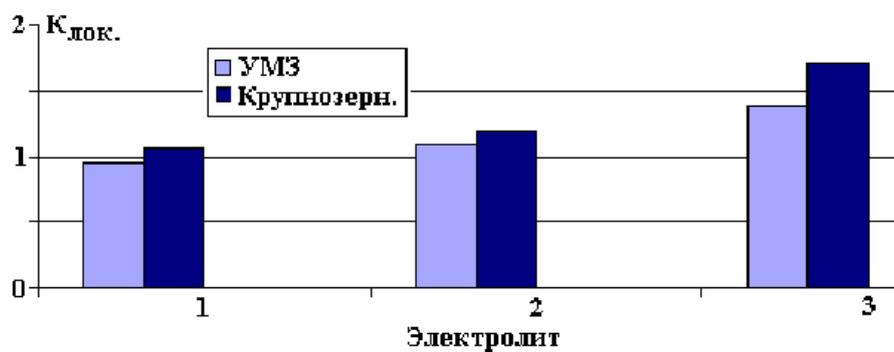


Рис. 7. Коэффициенты локализации при ЭХО меди с УМЗ и крупнозернистой структурами в растворах хлорида натрия различной концентрации: 1–5; 2–10; 3–15.

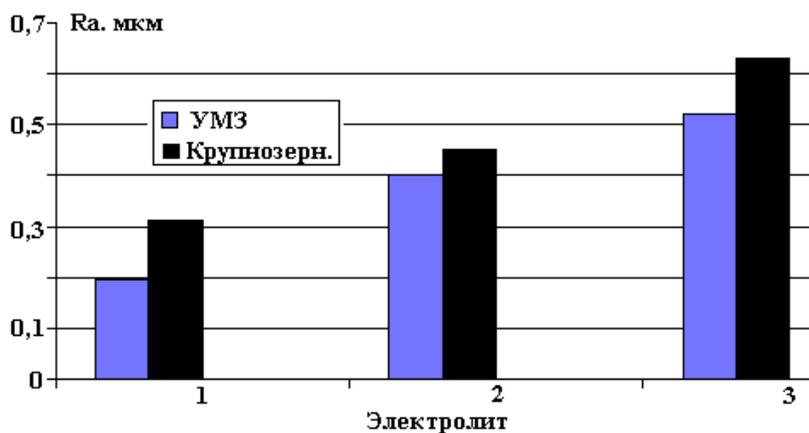


Рис. 8. Высота микронеровности (Ra) после ЭХО в растворах хлорида натрия различной концентрации %: 1–5; 2–10; 3–15.

Влияние концентрации нитрата натрия на основные показатели электрохимической обработки УМЗ и крупнозернистой меди марки М1

Медь растворяется со значительно более высокими скоростями в нитрате натрия по сравнению с хлоридом натрия. В 5% NaNO₃ скорость анодного растворения в 3,5 раза выше, чем в 5% NaCl (ср. рис. 5 и 9).

Как отмечалось выше, в растворах нитрата натрия медь растворяется в области анодно-анионной активации через пассивную пленку. Известно, что скорость растворения в этой области

значительно больше скорости растворения в активном состоянии. Как видно из рис. 9, в этом случае имеет место увеличение скорости растворения меди с крупнозернистой структурой в сравнении с УМЗ структурой. Данное поведение можно объяснить тем, что, как показано в работе [23], УМЗ структура характеризуется повышенным количеством дефектов и дальнедействующими напряжениями у границ, в то же время дефекты распределены равномерно как по границам зерен, так и в теле зерна, и на дефектах идут два конкурирующих процесса – активного растворения и пассивации [15], а склонность нитратов к пассивированию поверхности способствует снижению скорости растворения УМЗ структуры меди М1 в сравнении с крупнозернистым аналогом. Такая же картина наблюдается в 10 и 15% растворах нитрата натрия. С повышением концентрации нитрата натрия, где происходит более глубокая пассивация, различия в скоростях растворения УМЗ и крупнозернистой структуры меди М1 становятся более значительными.

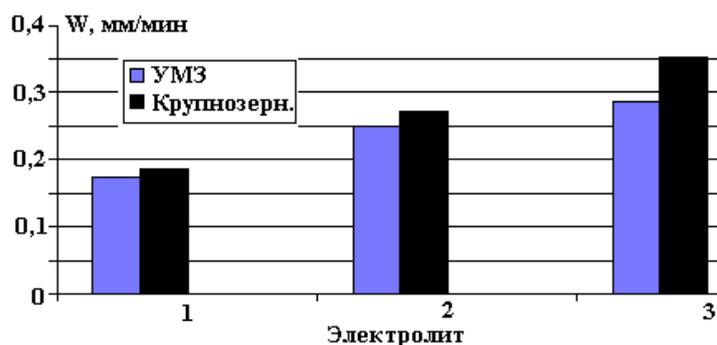


Рис. 9. Скорости анодного растворения УМЗ и крупнозернистой меди в нитрате натрия различной концентрации %: 1–5; 2–10; 3–15.

Рассмотрим влияние УМЗ структуры на выходы по току в нитрате натрия различной концентрации в сравнении с крупнозернистой структурой, которые представлены на рис. 10,а,б. Как видно, выход по току больше для меди с УМЗ структурой в электролитах на основе нитрата натрия. Сопоставляя величины выходов по току для меди в одно- и двухвалентной формах можно сделать вывод, что в отличие от высокоскоростного растворения в хлориде натрия, медь находится преимущественно в двухвалентной форме, так как растворение происходит через пассивную пленку.

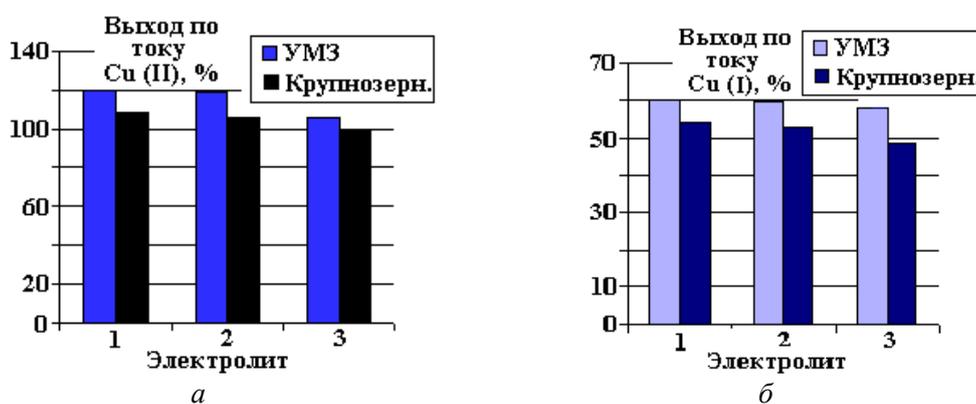


Рис. 10. Выход по току в расчете на двухвалентную медь (а), одновалентную медь в нитрате натрия различной концентрации (б), %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15.

Рассмотрим влияние УМЗ структуры на точность обработки в нитрате натрия в сравнении с крупнозернистой структурой. Из рис. 11 видно, что коэффициент локализации с повышением концентрации нитрата натрия растет, особенно для УМЗ структуры. Так, уже в 5% NaNO_3 на поверхности образуется пленка, при наличии которой локализация обработки значительно выше.

Рассмотрим влияние УМЗ структуры на качество поверхности в нитрате натрия, после ЭХО меди М1, в сравнении с крупнозернистой структурой. Из рис. 12 видно, что медь с УМЗ структурой характеризуется более низкими значениями коэффициента шероховатости по сравнению с крупнозернистой структурой и с увеличением концентрации, Ra для УМЗ структуры закономерно уменьшается, что, по-видимому, обусловлено равномерным ростом оксидных слоев на поверхности в связи

с равномерным распределением дефектов как по границам зерен, так и в теле зерна. Так в 10% нитрате натрия Ра для меди с УМЗ структурой составляет 0,21 мкм, в крупнозернистом состоянии – 0,46 мкм.

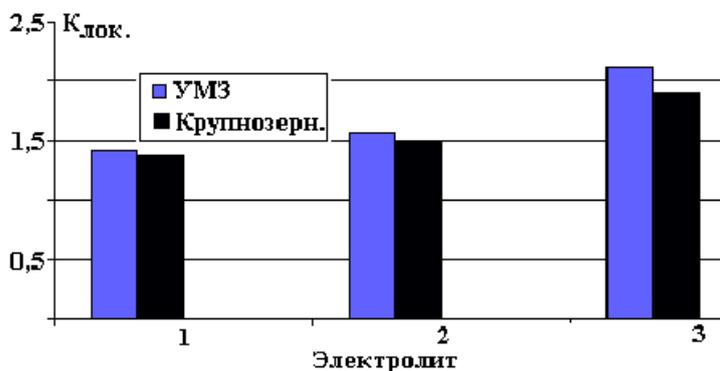


Рис. 11. Коэффициенты локализации при ЭХО меди растворами нитрата натрия различной концентрации, %: 1–5; 2–10; 3–15.

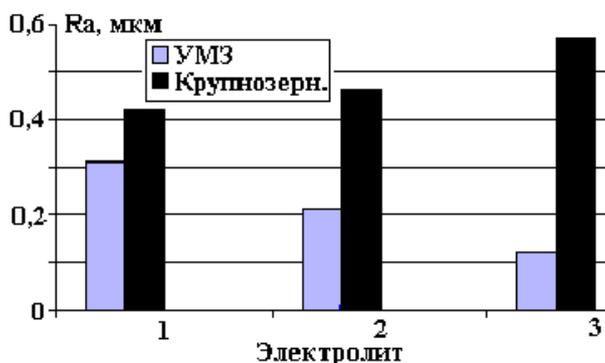


Рис.12. Высота микронеровности (Ra) после ЭХО в растворах нитрата натрия различной концентрации, %: 1–5; 2–10; 3–15.

Выводы

1. Для УМЗ материалов, полученных методом интенсивной пластической деформации, характерны высоконеравновесные границы зерен со специфической дефектной структурой, большими свободными объемами и дальнедействующими напряжениями у границ, а также повышенной плотностью дислокаций внутри зерна [23]. Пограничные участки, являющиеся местами скопления дислокаций и примесей, образуют так называемые оксидные центры с повышенной потенциальной энергией. Ионы хлора имеют меньший радиус по сравнению с нитрат-ионами и являются более подвижными, следовательно, легко диффундируют в поверхность, вытесняют кислород и взаимодействуют с металлом, переводя его в ионном состоянии в раствор. При этом адсорбция ионов хлора происходит по скоплению дислокаций как по границам, так и внутри зерна. Напротив, нитрат ионы менее активны, чем хлорид ионы и склонны пассивировать поверхность, адсорбируясь на этих же активных центрах.

2. Медь с УМЗ структурой в электролитах на основе NaCl растворяется с несколько большими скоростями по сравнению с крупнозернистой структурой. Наибольшая точность обработки достигается в электролите 15% NaCl как для УМЗ, так и для исходной структуры. УМЗ структура меди М1 после ЭХО имеет более равномерную поверхность, что согласуется с данными работы [16] по исследованию коррозии УМЗ структуры меди, где показано, что УМЗ структура имеет более однородные коррозионные повреждения по сравнению с крупнозернистым аналогом, обусловленные равномерным растворением как границ зерен, так и тела зерна.

3. Выявлено увеличение скорости растворения меди с крупнозернистой структурой в сравнении с УМЗ структурой в электролитах на основе нитрата натрия. Данное поведение можно объяснить тем, что, как показано в работе [23], УМЗ структура характеризуется повышенным количеством дефектов и дальнедействующими напряжениями у границ зерен. В то же время дефекты распределены равномерно как по границам зерен, так и в теле зерна, а на дефектах идут два конкури-

рующих процесса – активного растворения и пассивации [15]. Склонность нитратов к пассивированию поверхности способствует снижению скорости растворения УМЗ структуры меди М1 в сравнении с крупнозернистым аналогом. Выход по току больше для меди с УМЗ структурой в электролитах на основе нитрата натрия. Коэффициент локализации с повышением концентрации нитрата натрия растет, особенно для УМЗ структуры. Так, уже в 5% NaNO_3 на поверхности образуется пленка, при наличии которой точность обработки значительно выше. Медь с УМЗ структурой характеризуется более низкими значениями коэффициента шероховатости по сравнению с крупнозернистой структурой и с увеличением концентрации, Ра для УМЗ структуры закономерно уменьшается, что, по-видимому, обусловлено равномерным ростом оксидных слоев на поверхности в связи с равномерным распределением дефектов как по границам зерен, так и в теле зерна, так, в 10% нитрате натрия Ра для меди с УМЗ структурой составляет 0,21 мкм, в крупнозернистом состоянии – 0,46 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Progress in Materials Science 2000. 45. 2. P. 103–189.
2. Амирханов Н.М., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. // Физика металлов и металловедение. 1998. Вып. 86. Т. 3. С. 99–105.
3. Исламгалиев Р.К., Салимоненко В.А., Шестаков Л.О., Валиев Р.З. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1997. 6. С. 52–57.
4. Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. // Физика металлов и металловедение. 1999. Вып. 87. Т. 3. С. 46–52.
5. Валеев Р.З., Исламгалиев Р.К. // Физика металлов и металловедение. 1998. Вып. 85. Т. 3. С. 161–177.
6. Buhler H.-E., Schwenk W. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 24–30.
7. Румак Н.В. Исследование поверхностного слоя пластически деформированных металлов при прокатке // Автореф. дис... канд. техн. наук. Минск, 1970.
8. Хор Т.П. Анодное поведение металлов // Новые проблемы современной электрохимии. Пер. с англ. М., ИЛ. 1962. С. 284–376.
9. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций / Пер. с англ. М., 1968.
10. Foroulis Z.A., Uhlig H.H. Effect of cold work on corrosion of iron and steel in hydrochloric acid // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 5/6. P. 522–527.
11. Billing E. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 1956, v. 235, № 1200. P. 37–54.
12. Котрелл А.Х. Дислокации и пластические течения в кристаллах / Пер. с англ. М., 1958.
13. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М., 1946.
14. Губкин С.Н. Теория обработки металлов давлением. М., 1947.
15. Мовчан Б.А., Ягупольская Л.Н. Влияние примесей на электрохимические свойства некеля // Защита металлов. 1969. Т. 5. № 5.
16. Vinogradov A., Mimaki T., Hashimoto S., Valiev R. Scripta Mater, 1999, 41. P. 319.
17. Rofagha R., Langer R., El-Sherik A.M., Erb U., Palumbo G., Aust K.T. Scripta Metall, 1991, 25. P. 2867.
18. Rofagha R., Erb U., Olander D., Palumbo G., Aust K.T., Nanostruct. Mater, 1993, 2. P. 1.
19. Thorpe S.J., Ramaswami B., Aust A.T. // J. Electrochem. Soc. (1988). 135. P. 2162.
20. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Балянов А.Г., Квятковская А.С. // Электронная обработка материалов, 2000. № 6. С. 16–22.
21. Алтухов В.К., Воронцов Е.С., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 477–480.
22. Vonfiglio C.H., Alvaja H.C., Gobo O.A. // Corros. Sci. 1973. V. 13. № 10. P. 717–724.
23. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., 2000.

Поступила 25.09.2001

После переработки 08.11.2001

Summary

The comparison of characteristics of anodic dissolution of copper M1 with ultra-micro-grained structure in a comparison with its coarse-grained analog under conditions of electrochemical machining of metals (ECM) has been carried out. The influence of material structure on ECM characteristics (machining rate, localization coefficient, surface finishing) in chloride and nitrate solutions with different concentrations is shown. It is shown that the influence of material structure is much higher in passivating electrolytes (nitrate solutions) due to the features of surface oxide films shaping.

А. Д. Верхотуров, В. А. Ким

К ФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ*)

*Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН,
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия*

Введение

Электрическая эрозия, динамика анодного массового потока и образование покрытия при электроискровом легировании (ЭИЛ) происходят в неравновесных условиях воздействия электрического разряда на токопроводящий материал. Межэлектродный массовый поток представляет основное звено в системе ЭИЛ, определяющее свойства упрочненной поверхности. Плотность подводимой мощности и время активного взаимодействия искрового импульса с легирующим электродом (анодом) находится в таком соотношении, при котором формирующиеся тепловые диссипативные потоки не могут полностью уравновесить энергию, подводимую искровым разрядом, и ее несбалансированная часть расходуется на электрическую эрозию анодного материала. Диссипация в этом случае реализуется за счет энергетических затрат на образование общей поверхности всеми микрочастицами анодного потока, размерное распределение которой можно рассматривать как форму организации диссипативной структуры. Необходимо отметить, что фрактальный анализ не умоляет, а дополняет физическую сторону явления, и при раскрытии природы неравновесного процесса их необходимо рассматривать в единстве. Проявление фрактальности позволяет установить рекуррентную закономерность и упрощает методологию моделирования сложной неравновесной системы.

Целью данной работы является описание фрактальных параметров анодного массового потока и упрочненного поверхностного слоя при ЭИЛ.

Фрактальная параметризация ЭИЛ

В зоне воздействия отдельного искрового разряда за счет теплового выброса материала над поверхностью образуется микролокальная область сверхвысокого давления. В результате электрическая эрозия анода осуществляется путем образования продуктов разрушения в твердокристаллическом, жидкокапельном и пароплазменном состоянии [1–3]. При перемещении твердо- и жидкофазных эродированных частиц в межэлектродном пространстве они многократно взрывообразно диспергируют, при этом часть их внутренней энергии расходуется на работу образования новых поверхностей. Процесс диспергирования будет протекать до тех пор, пока внутренняя энергия каждой микрочастицы анодного массового потока не придет в равновесие с ее поверхностной энергией. В ходе диспергирования большая часть твердокристаллических фрагментов перейдет в жидкофазное состояние и в момент осаждения анодный массовый поток будет состоять преимущественно из жидкокапельной фазы. Описанный процесс формирования анодного массового потока обладает всеми признаками самоподобия на разных масштабных уровнях и должен характеризоваться фрактальными свойствами. Таким свойством, в частности, обладает размерное распределение анодного массового потока, которое может быть формализовано фрактальной зависимостью вида [4]

$$N = N_0 \cdot \Delta^{-D}, \quad (1)$$

где N – общее число частиц анодного массового потока, характеристический размер которых превышает Δ ; D – фрактальная размерность; N_0 – const.

Суммарная площадь поверхностей всех частиц анодного массового потока в предположении, что они имеют сферическую форму, составит

*) Печатается в порядке дискуссии

$$F_{\Sigma} = N_0 \int_0^{\Delta} \pi \Delta^2 \left(-\frac{\partial N}{\partial \Delta} \right) d\Delta = \pi N_0 \left(\frac{D}{D-2} \right) \frac{1}{\Delta^{D-2}}. \quad (2)$$

Энергетические затраты на образование такой поверхности определяют диссипативные свойства анодного массового потока и могут быть оценены

$$W = F_{\Sigma} \cdot \varphi, \quad (3)$$

где φ – удельная поверхностная энергия жидкофазного состояния материала.

Из (2) следует, что диссипативная активность эрозионного процесса возрастает с уменьшением размеров микрочастиц Δ и повышением фрактального размера D .

Эрозионные микрочастицы, оседая на упрочняемую поверхность (катод), создают покрытие с мезоструктурой, наследственно связанной со структурой межэлектродного массового потока. Покрытие можно рассматривать как совокупность застывших микрокапель и микрократеров, подвергнутых дополнительному механотермическому воздействию, со своей фрактальной размерностью. Фрактальность структуры покрытия можно определить по интегральному распределению микролунок, описываемому скейлинговой зависимостью (1). Окислительные и плазмохимические реакции, только частичное осаждение эрозионных частиц и электроконтактное взаимодействие электродов изменяют фрактальную размерность структуры покрытия по сравнению с фрактальной размерностью анодного массового потока.

Методика исследования

Размерному анализу продуктов электрической эрозии посвящены работы [5, 6], в основе которых лежит следующая методика. В диэлектрической среде между торцами цилиндрического анода и катода инициировался единичный электрический разряд, вызывающий преимущественно эрозионное разрушение анода. Весовое распределение продуктов эрозии определяли по кинетическим зависимостям привеса микрочастиц, осаждаемых на измерительную чашу аналитических весов, помещенных в жидкую среду (керосин). Исходя из того, что скорость осаждения пропорциональна среднему весу частиц фракции, относительное количество частиц продуктов эрозии, имеющих средний диаметр Δ_i можно определить

$$f_i = \frac{\delta m_i}{M \cdot \delta \Delta_i}, \quad (4)$$

где $\delta \Delta_i$ и δm_i – интервал диаметральных размеров и масса i -й фракции продуктов эрозии; M – суммарная эрозия материала за один разряд.

Для определения размерного распределения микрократеров, возникающих при ЭИЛ, на зеркальную плоскость металлического образца, приготовленную по технологии металлографического шлифа, однопроходно наносили покрытие в виде узкой дорожки. Диаметр лунок и их количество определяли по микрофотографиям упрочненных поверхностей, по которым рассчитывали частоты

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где n_i – число микролунок на i -м интервале со средним диаметральным размером Δ_i .

Фрактальную размерность анодного массового потока и упрочненного покрытия определяли по известной методике [7] как тангенс угла наклона выражений $\Sigma f_i = F(\Delta)$ и $\Sigma P_i = F(\Delta)$, построенных в логарифмических координатах.

Электроискровое легирование осуществляли на установке «ЭЛИТРОН 22А».

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 и 2 в логарифмических координатах представлены интегральные распределения диаметральных размеров продуктов электрической эрозии олова, меди и вольфрама, рассчитанные по экспериментальным данным работы [5], и размеров микролунок, образованных при упрочнении инструментальной стали 9ХС легирующим электродом из ВК6М. Представленные зависимости являются по сути графиками Ричардсона и доказывают самоподобность исследуемого объекта. Структура анодного массового потока самоподобна в широком масштабном интервале и приближена к регулярным фракталам. Структура покрытия самоподобна лишь в ограниченном диапазоне масштабов, и наличие точек излома на графиках Ричардсона с появлением верхних ветвей с меньшей фрактальной размерностью подтверждает это. Расчетные значения фрактальных размерностей сведены в табл. 1 и 2.

Представленные результаты показывают, что с понижением электроэрозионной стойкости электродного материала фрактальная размерность анодного массового потока уменьшается, а диапазон рассеивания продуктов эрозии возрастает и сдвигается в область больших диаметров. С повышением мощности единичного искрового разряда для всех исследованных материалов фрактальная размерность продуктов эрозии возрастает и, как следствие этого, сужается диапазон их диаметрального рассеивания. Высокая чувствительность к изменению фрактального размера проявляется у электродных материалов с более низкой эрозионной стойкостью. Большие значения фрактальных размеров ($D > 2$) указывают на высокую степень неравновесности электроэрозионного процесса.

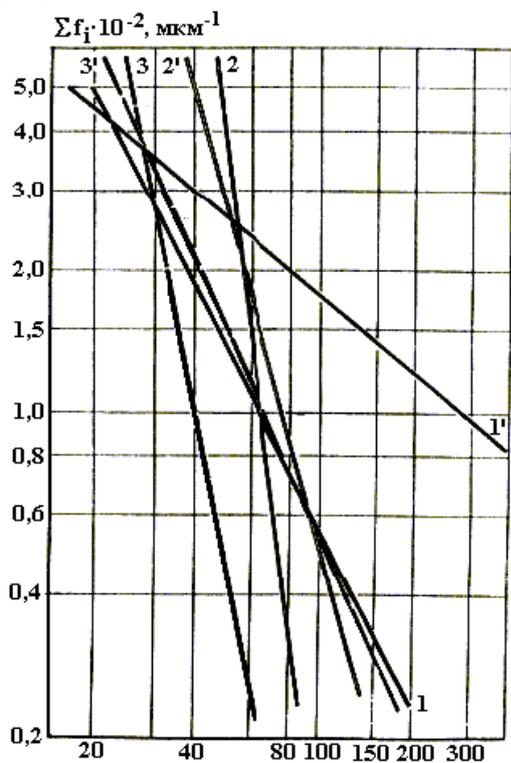


Рис. 1. Интегральное распределение диаметральных размеров продуктов электрической эрозии олова 9 (1), меди (2), и вольфрама (3). 1; 2; 3 – мощность искрового разряда $8 \cdot 10^4$ Вт; 1'; 2'; 3' – мощность искрового разряда 10^4 Вт.

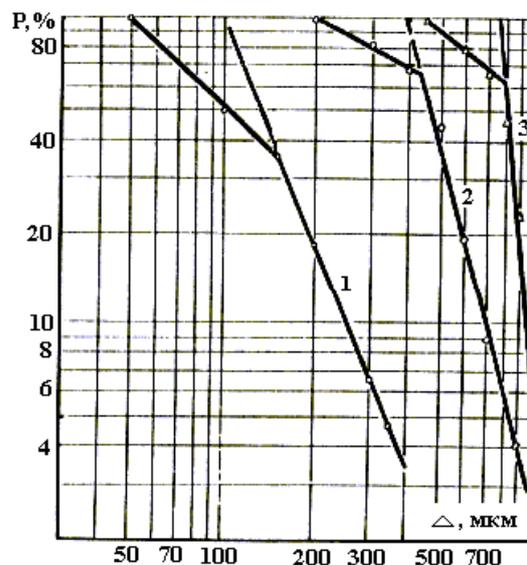


Рис. 2. Интегральное распределение размеров микролунок при ЭИЛ стали 9ХС электродом из ВК6М на воздухе. 1 – энергия разряда 0,02 Дж; 2 – энергия разряда 0,09 Дж; 3 – энергия разряда 0,25 Дж.

Таблица 1. Фрактальная размерность D анодного массового потока

Материал анода	Мощность единичного разряда, Вт	
	$1 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$
Олово	0,574	2,337
Медь	2,554	5,135
Вольфрам	1,521	3,338

Таблица 2. Фрактальная размерность D покрытия, сформированного ЭИЛ при упрочнении стали 9ХС легирующим электродом из ВК6М

Энергия искрового разряда, Дж	Основная ветвь	Верхняя ветвь
0,02	2,404	0,737
0,09	3,641	0,60
0,25	9,484	0,617

С учетом выражений (2) и (3) можно заключить, что повышенная электроэрозионная стойкость меди и вольфрама подкрепляется высокой энергоемкостью процесса формирования анодного массового потока. Традиционно электроэрозионную активность материала оценивают критерием Палатника

$$Pa = H_{пл} T_{пл} \lambda, \quad (6)$$

где $H_{пл}$ – удельная энтальпия плавления; $T_{пл}$ – температура плавления; λ – коэффициент теплопроводности.

Величины $H_{пл}$ и $T_{пл}$, входящие в формулу (6), являются инвариантной удельной внутренней или свободной энергией материала, с повышением которых динамическое равновесие между внутренней и поверхностной энергиями достигается при меньших характеристических размерах частиц, и диспергирование независимо от природы разрушающего воздействия идет по пути производства более мелких фракций. Эта закономерность проявляется и при электрической эрозии материалов.

При повышении энергии искрового разряда развитие эрозионного процесса идет не по пути выброса большего количества эрозионной массы, а в направлении роста фрактальной размерности продуктов эрозии, сужения диапазона их рассеивания и смещения самого диапазона в область меньших диаметров. Формирование анодного массового потока необходимо рассматривать в единстве с процессами вторичных структурных изменений, протекающих в поверхностных слоях электродов и повышающих эрозионную стойкость материала. Перечисленные факторы в совокупности определяют самоорганизацию электроэрозионной системы, эволюция которой в целом направлена на обеспечение большей сопротивляемости анодного материала эрозионному разрушению.

Характер изменения свойств покрытия с увеличением энергии искрового разряда принципиально сохраняет тенденцию роста фрактальности и сужения диапазона размерного рассеивания микролунок. Однако отличительной особенностью интегрального распределения микролунок, как было отмечено выше, является появление верхних ветвей с малой фрактальной размерностью. Учитывая, что структура анодного массового потока по степени самоподобия приближена к регулярным фракталам, трансформацию фрактальных свойств покрытия, включая ограниченность самоподобия, можно объяснить окислительными и плазмохимическими процессами в межэлектродном промежутке. Повышение фрактальной размерности основной ветви указывает на высокую степень неравновесности, а понижение фрактальности верхней ветви – на стремление к равновесности задействованных процессов. В общем случае фрактальность анодного массового потока и покрытия не должны совпадать. Действительно, фрактальные свойства покрытия наследственно связаны с эрозионным процессом, но подвержены сильному изменению за счет взаимодействия продуктов эрозии с упрочняемой поверхностью, представляющего самостоятельный неравновесный процесс. Между размером эрозионной частицы и образованной им лунки не всегда проявляется прямая пропорциональная зависимость. Эрозионные частицы несут в себе тепловую, кинетическую и электрическую энергии, но мелкие фрагменты являются в удельном соотношении более энергоемкими по сравнению с крупными. При осаждении продуктов эрозии анода на поверхность катода возникает тепловой импульс, при этом меньшая эрозионная частица инициирует тепловой источник с большей плотностью мощности. В целом можно заключить, что с понижением масштабного уровня степень неравновесности процесса формирования структуры покрытия падает, и такая закономерность проявляется практически для всех естественных фракталов [7].

Фрактальный анализ ЭИЛ в совокупности с раскрытием физических сторон этого процесса открывает новые перспективы исследования. Самоподобность анодного массового потока в широком масштабном диапазоне делает привлекательным моделирование процесса его развития модифицированными коврами [8]. Раскрытие фрактальных диссипативных каналов эрозионного процесса открывает новые пути повышения массопереноса и эффективности упрочнения.

Заключение

Предложенные характеристики фрактальной параметризации анодного массового потока и упрочненного покрытия количественно отображают степень неравновесности сопутствующих ЭИЛ процессов, раскрывают возможные варианты самоорганизации системы ЭИЛ и открывают, наряду с традиционными подходами, новые перспективы повышения эффективности упрочнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электродинамическая теория искровой электрической эрозии металлов // Проблемы электрической обработки материалов. М., Изд-во АН СССР. 1962. № 2. С. 44–51.

2. *Золотых Б.Н.* О физической природе электроискровой обработки металлов // Электрическая обработка металлов. М., Изд-во АН СССР. 1957. Вып. 1. С. 38–69.
3. *Мик Дж., Кресс Дж.* Электрический пробой в газах. М., 1960.
4. *Фебер Е.* Фракталы. М., 1991.
5. *Головейко А.Г.* Диспергирование металлов при импульсном разряде в жидких диэлектриках // Физические основы электроискровой обработки материалов. М., 1966.
6. *Намитоков К.К.* Электроэрозионные явления. М.: Энергия. 1978.
7. *Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А.* Синергетика и фракталы в материаловедении. М., 1994.
8. *Vstovsky G.V.* A controlled multifractal // Phys. Lett. A. 1992. 165. № 1. P. 41–46.

Поступила 22.08.2000

Summary

In paper is determined fractal dimension of an anode mass flow and hardened surface at electrosark alloying depending on an erosion resistance of a material of the anode and power of discharge. Is fixed, that the structure of an anode mass flow is self-similar in broad scale spacing and approximates to regular fractals, as against structure of a matting, which one is self-similar in the bounded range of scales.

Д. А. Игнатков

К ОБРАЗОВАНИЮ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛАХ. II ЧАСТЬ

*Продолжение статьи, опубликованной в журнале Электронная обработка материалов,
2001, № 5. С. 21 – 31.*

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

Механизм образования остаточных напряжений в электролитически осаждаемых металлах. Механизм образования ОН представляется следующим образом. Пусть в рН-слое или приповерхностной области возникла метастабильная фаза с увеличенным удельным объемом кристаллической решетки. Когда слои осаждаемого металла зарастают в глубь покрытия, то ее превращение в устойчивую фазу сопровождается уменьшением удельного объема решетки. Сокращению объема препятствуют адгезионные связи с подложкой, что приводит к возникновению временных напряжений растяжения. По мере роста толщины покрытия их значения меняются вследствие наложения напряжений от вышележащих осаждаемых слоев. После электролиза временные напряжения растяжения становятся растягивающими ОН. Образование ОН сжатия происходит по обратной схеме: в рН-слое или приповерхностной области возникающая кристаллическая структура стремится сократить свой удельный объем, а в нижележащих слоях обнаруживается стремление их к расширению из-за появления устойчивой кристаллической структуры с большим удельным объемом. Если установление фазового равновесия происходит с запаздыванием, то процесс релаксации приводит к изменению значений временных напряжений в послеелектролизном периоде времени по сравнению с тем уровнем, который был зафиксирован в момент выключения тока. После установления устойчивого фазового равновесия временные напряжения переходят в ОН. Пусть в момент выключения тока в покрытии действуют временные напряжения сжатия, а после

электролиза во множестве локальных объемов осажденного металла создается высокое давление вследствие перераспределения концентрации водорода, которое обуславливает обратное фазовое превращение с сокращением удельного объема решетки. В таком случае в приповерхностных слоях появляются временные напряжения растяжения. Это может приводить или к снижению уровня временных напряжений сжатия, или к полному изменению их знака на противоположный. В момент завершения обратного фазового перехода временные напряжения становятся ОН, знак и величина которых определяется степенью завершенности обратных фазовых превращений. Последняя схема поясняет возможные причины появления ОН того или иного знака из-за обратных неравномерных фазовых превращений в результате перераспределения значений давления водорода во множестве ловушек как во время электролиза, так и в после электролизном периоде времени. Наряду с этим объемные изменения могут происходить в условиях механического нагружения вследствие стока вакансий, выхода дислокаций на поверхность, а также диффузии элементов из-за наличия градиента концентрации элементов и градиента химического потенциала.

Для подтверждения правомочности выдвинутой концепции рассмотрим подробнее механизм образования ОН при электроосаждении покрытий из ряда металлов, которые, согласно критерию знака напряжений, входят в три характерные группы. Хотя для объяснений привлекаются данные о структурах гидридных фаз переходных металлов, полученных при высоких температурах и давлениях газообразного водорода, за исключением Ni и Fe, однако это не означает, что они не могут возникать при температуре ниже 100° , поскольку их синтез при таких условиях ограничивается кинетическими причинами [36].

Образование остаточных напряжений растяжения при осаждении переходных металлов. Хром. В зависимости от условий осаждения Cr кроме устойчивой α -фазы с ОЦК решеткой ($a = 2,8829 \text{ \AA}$; $Z = 2$ [40]) осадки могут содержать несколько метастабильных фаз. Поглощение гомогенной α -фазой водорода до состава $\text{CrH}_{0,04}$ приводит к постепенному увеличению периода решетки от $2,885$ до $2,889 \text{ \AA}$ [11]. В покрытиях наблюдается присутствие устойчивой α -фазы и метастабильной ϵ -фазы с ГПУ решеткой ($a = 2,722$, $c = 4,43 \text{ \AA}$; $Z = 2$), соответствующей составу гидрида CrH [68, 69]. В матовых осадках, получаемых при температурах электролиза до $\sim 40^{\circ} \text{ C}$, содержится в основном ϵ – фаза. Ее образованию способствует высокая концентрация CrO_3 или окисно – гидроксидных соединений, низкое содержание H_2SO_4 и пониженная температура электролиза [68, 71, 72]. При температурах ниже 5° и больших плотностях тока возникает γ -гидрид CrH_2 с ГКЦ решеткой ($a = 3,858 \text{ \AA}$; $Z = 4$) [68, 72, 73]. Предполагается [68], что при низких величинах рН прикатодного слоя (~ 3) происходит осаждение Cr только с ОЦК решеткой, а с ростом рН до 6 существуют промежуточные узкие интервалы значений рН, в пределах которых возможно образование или смеси ϵ - и γ -гидридов, или только их в отдельности. Имеются сведения о существовании неустойчивой модификации с решеткой типа $\alpha - \text{Mn}$ ($a = 8,7351 \text{ \AA}$; $Z = 58$) [21,72], которая, возможно, является промежуточной структурой при превращении $\epsilon \rightarrow \alpha$ [21]. Фазовый переход метастабильных модификаций в устойчивую кубическую форму происходит при 25° со значительным выделением водорода, при этом для ϵ -фазы переход завершается после 40 дней, а для Cr с решеткой $\alpha - \text{Mn}$ – через 230 дней. Он сопровождается уменьшением удельных объемов решетки на $\sim 19\%$ (ГПУ) и $\sim 20\%$ (ГКЦ), а для модификации типа $\alpha - \text{Mn}$ – возрастанием на $\sim 4\%$ ($\Delta V/V = V_{\epsilon,\gamma}/V_{\alpha} - 1$; $V_{\epsilon} = \sqrt{3}a^2c/2Z$; $V_{\gamma} = a^3/4$ ($Z = 4$); $V_{\alpha} = a^3/2$ ($Z = 2$)).

С увеличением плотности тока и уменьшением температуры хромирования возрастает содержание водорода в осадках [9, 68, 70–72, 74–76], причем матовые покрытия наводороживаются в большей мере, чем блестящие (температура осаждения $40 - 60^{\circ}$) и молочные (выше 65°) [68, 71, 75]. При высоком содержании водорода в осадке присутствует преимущественно ϵ – фаза [75]. По мере снижения степени наводороживания появляется двухфазная система $\epsilon + \alpha$ с различными количественными соотношениями между фазами [68, 70–72, 74–76]. Стадия перехода от смешанной структуры к чисто кубической начинается с образования гомогенной α -фазы состава $\text{CrH}_{0,04}$ [11].

При давлении 2,2 ГПа газообразного водорода и температуре 150° синтезирован гидрид состава $\text{CrH}_{0,95}$ с ГПУ решеткой [36, 37, 77]. Его разложение при 25° происходит при давлении порядка 70 МПа. Граница области образования гидрида при температурах ниже 100° смещается к давлениям $> 2,2$ ГПа с увеличением гистерезиса превращения $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ (разница между величинами давлений образования и разложения). Выделение водорода из ϵ -фазы высокого давления при нормальных условиях приводит к скачкообразному уменьшению удельного объема решетки на $\sim 19\%$. Гидрид CrH_2 пока не синтезирован в условиях даже более высоких давлений водорода [35, 36, 77].

Значительное влияние на величину ОН и тип образующейся структуры оказывает температура электролиза [9, 24, 25, 28, 68, 70–72, 74, 75, 78]. В работе [78] показано, что после достижения максимума при 50° ОН растяжения уменьшаются с ростом температуры до 72° , а затем снова несколько увеличиваются, достигая второго максимума при $\sim 80^{\circ}$. Низкие по величине ОН возникают в случае наличия в растворе электролита высокой концентрации CrO_3 [25] с соотношением $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 15:1$ [79]. Как упоминалось выше, такие условия при электролизе приводят к образованию ϵ -фазы. Добавка в электролит селеновой кислоты вызывает снижение ОН [80], которое связывается [81, 82] с образованием в осадке микротрещин. Повышению уровня ОН растяжения способствует введение в раствор электролита As [25]. С учетом таких особенностей механизм образования ОН представляется следующим образом.

В движущемся поверхностном слое в результате действия высокого давления происходит образование метастабильной ϵ -фазы (рис. 1,а). Возникновение в начальный момент осаждения временных напряжений сжатия с переходом их в растягивающие при достижении осадком толщины $\sim 100 \text{ \AA}$ [57] может служить подтверждением существования ϵ -фазы. По мере прорастания поверхностных слоев в глубь растущего осадка протекает полиморфное превращение с зарождением и ростом зародышей устойчивой α -фазы. Переход к устойчивой кристаллической структуре с меньшим удельным объемом ОЦК решетки ($11,98 \text{ \AA}^3/\text{атом}$), чем для ГПУ модификации ($14,21 \text{ \AA}^3/\text{атом}$) вызывает появление временных напряжений растяжения, которые после электролиза становятся ОН растяжения. В случае, когда в покрытии возникает двухфазная система, то их величина, вообще говоря, определяется результирующей величиной объемного изменения, которая зависит от количественного соотношения фаз в конечной смешанной структуре. Таким образом, особенности фазового перехода из метастабильного в устойчивое состояние накладывают отпечаток на уровень образующихся ОН.

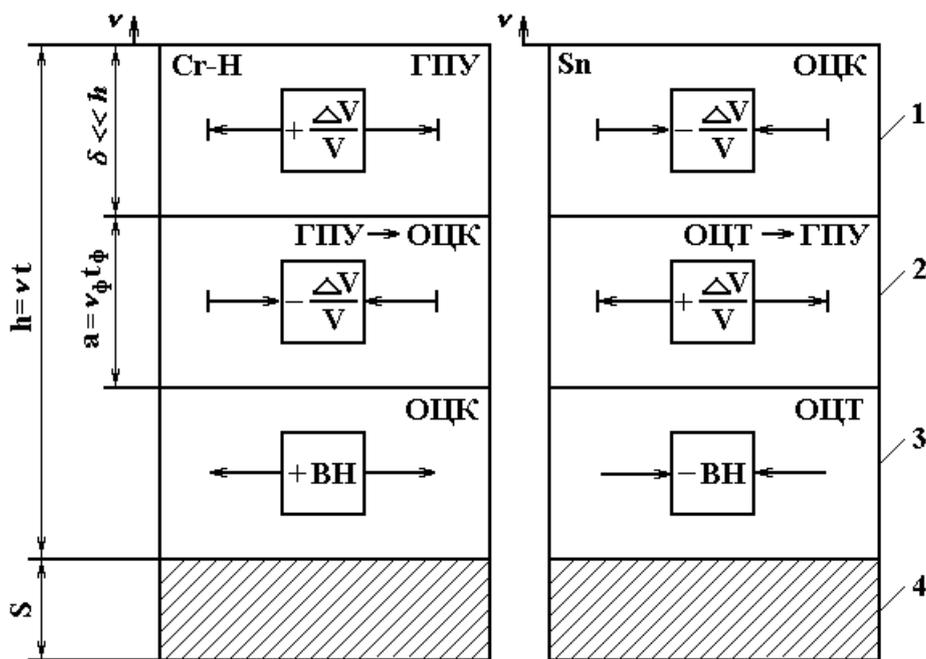


Рис. 1. Схема образования растягивающих (а) и сжимающих (б) ОН соответственно в электролитических покрытиях Cr и Sn. ВН – временные напряжения. 1 – рН-слой; 2 – область фазового перехода (ФП); 3 – зона завершившегося ФП; 4 – подложка; v – скорость роста покрытия; t – время; V – объем.

В зависимости от условий и режимов электролиза Cr фазово-структурные превращения от исходного квазижидкого состояния к конечному устойчивому могут происходить как в очень короткие промежутки времени, так и более замедленно с конечной скоростью v_{ϕ} в течение некоторого времени t_{ϕ} в зоне $a = v_{\phi} t_{\phi}$ фазового перехода (рис. 1,а). Об этом свидетельствуют данные работы [76], где установлено, что после электролиза Cr на поверхности осадков с ОЦК решеткой существует тонкая аморфоподобная окисно-гидроксидная пленка толщиной в несколько ангстрем, в то время как в случае присутствия в них смеси фаз с ГПУ и ОЦК решетками или только ϵ -фазы ее толщина

составляет более 100 Å. Поскольку предполагается, что рН-слой находится в сильновозбужденном квазижидком состоянии, то тем самым обеспечиваются условия для образования аморфной фазы в момент выключения тока. Полагают [76], что окисно-гидрооксидная пленка на поверхности обуславливает устойчивость ε-гидрида CrH, поскольку препятствует выходу водорода из покрытия. Действительно, такая плотная пленка может служить барьером, обеспечивающим не только поддержание существующего уровня давления в ловушках, но и его рост, предотвращая тем самым разложение метастабильной ε-фазы. Это связано с тем, что фаза может получать дополнительную стабильность в случае наличия высокого давления за счет третьего фактора в термодинамическом потенциале Гиббса $G = E - TS + PV$ (E – внутренняя энергия; T – температура; S – энтропия; P – давление; V – объем) [83], а если упорядочение происходит по механизму фазового перехода I рода, то скачкообразное изменение объема зависит от градиента давления [84]. Поскольку для блестящих и молочных осадков Cr, осаждаемых при повышенных температурах, характерны высокая дисперсность зерен, кристаллическая структура с ОЦК решеткой, не столь значительное содержание водорода, как у матовых, получаемых при меньших температурах, и наличие разреженной сетки крупных и средних по длине трещин [9, 70, 72, 74, 75, 78], то это может означать, что их формирование происходит в условиях интенсивного ударно-волнового нагружения в приповерхностной области движущегося поверхностного слоя, а в толще осаждаемого металла происходит фазовый переход $\epsilon \rightarrow \alpha$, сопровождающийся уменьшением удельного объема на ~ 19%. В результате такого резкого фазового превращения возникают пороговые по величине растягивающие напряжения, достигающие значений предела прочности осаждаемого металла, которые приводят к растрескиванию осадка в виде разреженной сетки трещин, пронизывающих все его сечение. Несколько иная ситуация складывается при меньших температурах электролиза, когда осаждаются двухфазные покрытия, содержащие зародыши α-фазы в матрице исходной ε-фазы. Тот факт, что осаждение при низких температурах электролиза матовых осадков приводит к высокому содержанию в них водорода [75], формированию крупнокристаллической структуры, содержащей кристаллы гексагонального Cr [75], и образование сравнительно небольших по величине ОН растяжения [25], свидетельствует в пользу влияния высокого давления водорода на задержку фазового перехода $\epsilon \rightarrow \alpha$. Таким образом, в зависимости от концентрированного содержания водорода возникает различный спектр количественных соотношений между исходной ε-фазой и вновь образующейся α-фазой. С ростом давления количество зародышей α-фазы уменьшается при увеличении концентрации водорода. Это, в частности, находит свое отражение в специфике разрушения осаждаемого Cr при низких температурах электролиза. Вполне очевидно, что появление множества мелких трещин [9, 70, 72, 74, 75, 78] связано с возникновением в многочисленных локальных объемах пороговых растягивающих напряжений за счет разности удельных объемов решеток зарождающейся α-фазы в матрице исходной ε-фазы. В случае действия еще более высоких давлений водорода ограничивается зарождение и рост множества кристаллов α-фазы. Как следствие, это приводит к формированию осадков преимущественно с кристаллической структурой гексагонального Cr, что обуславливает получение бестрещиноватых покрытий с низким уровнем ОН растяжения.

М.Н. Полукаровым было установлено, что такие элементы, как As, Se, Te, S и другие, оказывают стимулирующее влияние на наводороживание металлов. Это обстоятельство может приводить к изменению уровня давления водорода в ловушках. При введении в электролит хромирования соединений Se его содержание в осадках составляет 25 – 55% [61]. При атмосферном давлении Se имеет гексагональную структуру с $a = 4,3656$ и $c = 4,9590$ Å; $Z = 3$ [40]. В Se при изменении давления до 7 ГПа происходит уменьшение объема решетки на ~ 23% ($a = 3,75$, $c = 5,14$ Å). Исходя из принципа суперпозиции, допустим, что в движущемся поверхностном слое происходят противоположные по направлению действия эффекты: метастабильная ε-фаза стремится увеличить свой объем, а кристаллическая структура Se, наоборот, – сократить свой объем. Когда слой осажденной композиции оказывается в глубине осадка, то при переходе в устойчивое состояние при низком давлении такие эффекты протекают уже в обратном направлении, вследствие чего результирующее изменение объема меньше, чем в случае осаждения Cr без Se. Следствием является снижение уровня ОН растяжения, что отмечается в исследованиях [80]. При давлении 6,5 ГПа и температуре 1200⁰ образуется соединение Cr₅Se₈ с моноклинной решеткой [ASTM 22 – 579]. Для ряда соединений Cr с Se объемы решеток, приходящихся на одну формульную единицу, составляют: CrSe – 35,3 [ASTM 21 – 242]; Cr_{0,68}Se – 32,6 [ASTM 23 – 931]; Cr₂Se₃ – 32,1 Å³ [ASTM 23 – 930]. Таким образом, если в процессе осаждения Cr с Se образуются такие соединения с увеличенными объемами решеток, то этим можно объяснить и уменьшение уровня ОН растяжения. Поскольку плотность гексагонального Se 4,8 г/см³,

а стеклообразного – $4,28 \text{ г/см}^3$ [85], то появление на поверхности осадка аморфной пленки Se обуславливает понижение растягивающих ОН, так как ее образование происходит с увеличением объема. Если такая аморфная пленка является барьером для выхода водорода из осадка, то, предотвращая спад давления, ею обеспечивается устойчивость метастабильной ϵ -фазы и, как следствие, более низкий уровень ОН растяжения.

При атмосферном давлении As имеет ромбоэдрическую структуру ($a = 4,132 \text{ \AA}$; $\alpha = 54,13^\circ$; $Z = 2$) [40] с удельным объемом $21,5 \text{ \AA}^3/\text{атом}$. При давлении 12 – 15 ГПа возникает метастабильная фаза AsIII, с $a = 8,691$ и $c = 6,363 \text{ \AA}$ [86]. Таким образом, если повышение давления водорода в ловушках приводит к уменьшению удельного объема решетки As при наличии его в осадке, то это может явиться причиной роста ОН растяжений, что отмечается в [25]. Только при высоком давлении происходит образование соединения CrAs₂ (6,5 ГПа, 800 – 1200⁰) [86]. Если допустить, что при хромировании с добавкой стимулятора As возникает соединение CrAs₂ с моноклинной ($a = 8,893$, $b = 3,273$, $c = 7,389 \text{ \AA}$; $\alpha = 119,88^\circ$; $Z = 4$), то в таком случае должны появляться ОН сжатия, поскольку объем, приходящийся на одну формульную единицу, $46,6 \text{ \AA}^3$ значительно больше, чем у α - и ϵ -модификаций Cr. В связи с тем, что этого не наблюдается [25], то рост ОН растяжения, по-видимому, связан с объемными изменениями в структуре As из-за высокого давления водорода.

Никель. Взаимодействие водорода с Ni приводит к образованию твердого γ_1 -раствора ($\text{H/Ni} \leq 0,1$) и γ_2 -гидрида NiH_n ($n = 0,1-0,9$) [11, 13, 36, 37]. Период ГЦК решетки γ_1 -фазы практически тот же, что и у чистого Ni ($a = 3,5238 \text{ \AA}$; $Z = 4$) [40]. При изменении атомной концентрации n водорода от 0,1 до 0,85 сосуществуют одновременно фазы γ_1 и γ_2 , причем в системе Ni – H изменений периодов их решеток не происходит. В обогащенной водородом γ_2 -фазе период решетки ($a = 3,73 \text{ \AA}$) на 6% больше, чем у γ_1 -фазы, что соответствует скачкообразному увеличению ее объема при изоморфном превращении на ~ 18%. В работе [60] установлено существование только двух гидридов Ni: γ_2 -гидрид, который неустойчив при нормальных условиях и ϵ -гидрид состава Ni₂H с ГПУ решеткой ($a = 2,66$, $c = 4,33 \text{ \AA}$; $Z = 2$), стабильный при нагреве до 350⁰. Образование ϵ -фазы сопровождается увеличением объема решетки на ~ 21%.

При давлении ~ 630 МПа газообразного водорода и температуре 25⁰ возникает γ_2 -гидрид, который разлагается при давлении около 340 МПа [13, 36 37, 87]; значения давлений его образования и разложения при 65⁰ несколько выше. Однако в обоих случаях наблюдается гистерезис ~ 300 МПа. Гидрид нестехиометрического состава γ_2 образуется путем изоморфного перехода $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ со скачкообразным увеличением объема решетки на ~ 18% [36, 37].

По мере возрастания концентрации водорода приращение ее объема $\Delta V(n)$ увеличивается по линейной зависимости и при $n \cong 0,7$ составляет 8 \AA^3 [37]. Гидрид предельного состава NiH_{1,11}, синтезированный при $P = 2 \text{ ГПа}$ и $T = 523 \text{ К}$, имеет ГЦК решетку с $a = 3,74 \text{ \AA}$, причем не исключается возможность наличия в ней примесей пока неизвестных мелкодисперсных или аморфных гидридов с $\text{H/Ni} > 1$ [88]. При температурах близких к комнатной процессы образования и распада насыщенного твердого γ_1 -раствора и γ_2 -гидрида растягиваются на многие часы.

К важной особенности процесса никелирования относится наличие существенного изменения ОН при критическом значении $\text{pH} \sim 5,0 - 5,6$ [89 – 91]. Этим величинам соответствует начало возникновения коллоидных частиц, которые, включаясь в осадок, повышают в нем содержание водорода [89]. С увеличением pH от 2,5 до ~ 5,0 – 5,6 рост растягивающих ОН незначителен, однако при больших pH наблюдается резкое возрастание их величин. Наряду с этим происходит аналогичное изменение содержания водорода, зависящее от кислотности электролита. При осаждении покрытий из растворов с $\text{pH} 2,6 - 5,6$ количество водорода в них значительно меньше (0,1 – 0,3 ат.%), чем в случае их получения из растворов электролитов с $\text{pH} 6,1$ (~ 4 ат.% [91]). Предполагают [91], что водород находится в решетке в виде пересыщенного твердого раствора внедрения, а его распад является одной из основных причин возникновения ОН. Рассмотрим механизм их образования в случае изоморфного превращения в покрытиях из Ni.

В движущемся поверхностном слое в результате действия высокого давления возникает неустойчивый γ_2 -гидрид состава NiH_n. После включения тока стремление к увеличению объема решетки γ_2 -фазы вызывает появление временных напряжений сжатия. В процессе зарастания слоев в глубь осадка происходит превращение $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$, сопровождаемое уменьшением содержания водорода в ГЦК решетке. Стремление к сокращению объема решетки $\Delta V = V(0) - V(n)$ приводит к образованию временных напряжений растяжения, которые после выключения тока становятся ОН. Если в ловушках покрытия действует давление водорода, препятствующее протеканию превращения $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$,

то уровень ОН будет меньше, чем в случае, когда оно полностью завершается при давлении 340 МПа и ниже. Таким образом, полное разложение γ_2 – гидроида вследствие спада давления водорода является причиной значительного роста ОН растяжения в покрытиях, получаемых из растворов электролитов с низкой кислотностью. Сохранению или изменению их уровня после выключения тока может способствовать плотная аморфоподобная пленка с включениями гексагональной гидроокиси никеля, которая образуется на поверхности блестящих покрытий Ni [73, 92], по-видимому, в результате неравновесной кристаллизации вещества сильновозбужденного рН–слоя. Если она выполняет роль поверхностного барьера для выхода водорода наружу, то это возможно за счет предотвращения полного разложения γ_2 –фазы и даже снижения ОН растяжения вследствие обратного перехода $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ из-за роста давления по мере накопления водорода в ловушках.

Введение в растворы электролитов различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) оказывает значительное влияние на знак и величину ОН в никелевых покрытиях [8, 9, 11, 16, 24, 27, 28, 74, 89–95]. По своему воздействию на структуру осадков и ОН ПАВ условно подразделяются на две группы [8, 94]. В первую группу входят вещества, не испытывающие химических превращений на катоде. Вследствие физической адсорбции по границам зерен они выполняют роль “барьеров”, способствуя измельчению структуры. Ко второй группе причисляются ПАВ, содержащие в основном S. Изменение их концентрации в растворах электролитов может приводить к повышению или понижению ОН, а также вызывать перемену их знака [8, 94], например, при увеличении концентрации сахарина [95] и тиомочевины [93]. П.М. Мельник полагает, что захват осадком сульфидов является причиной снижения ОН растяжения и перехода их в сжимающие. Хемосорбция серосодержащих ПАВ на поверхности в процессе электрокристаллизации металлов группы Fe завершается полным разрывом связи S с исходной молекулой и включением ее в решетку [96]. В осадках Ni содержание S может быть выше 6% [96]. При наличии в покрытиях до 30% S они имеют ГКЦ решетку, а свыше 30% S – появляются рефлексы фазы Ni_3S_3 [61]. Важно отметить, что влияние органических ПАВ на ОН мало зависит от того, имеет ли место физическая адсорбция молекул или хемосорбция [8].

Возможно, что отщепление S от молекул серосодержащих ПАВ происходит в результате действия ударно-волновых нагрузок в движущемся поверхностном слое. Поскольку S является сильным стимулятором наводороживания, то ее наличие может оказывать дополнительное влияние на рост давления водорода в ловушках. Получение различного характера остаточного напряженного состояния в покрытиях Ni при введении серосодержащих добавок в растворы никелирования, по-видимому, связано с эффектами объемных изменений в процессе многообразных полиморфных превращений S под воздействием высокого давления [40]. Наряду с этим существенное влияние может оказывать включение разнообразных по составу сульфидов никеля. Так, объем, приходящийся на одну формульную единицу, у соединения $Ni_3 S_2$ $67,9 \text{ \AA}^3$ (гексагональная решетка; $a=5,741$, $c=7,139 \text{ \AA}$; $Z=3$ [ASTM 8 – 126]) значительно больше, чем у γ_2 – гидроида ($12,97 \text{ \AA}^3$ / атом) и чистого Ni ($10,94 \text{ \AA}^3$ / атом). Таким образом, его образование должно приводить не только к снижению ОН растяжения, но и при определенных количественных соотношениях между фазами – к появлению ОН сжатия.

Марганец. При атмосферном давлении Mn имеет четыре полиморфные модификации [40], из которых фаза α – Mn с кубической структурой ($a = 8,9136 \text{ \AA}$; $Z = 58$) стабильна при 20^0 , а неустойчивая высокотемпературная фаза γ –Mn обладает ГЦК решеткой ($a = 3,8623 \text{ \AA}$; $Z = 2$). Имеются сведения [ASTM 17 – 910], что она относится к тетрагональной сингонии ($a = 2,672$, $c = 3,35 \text{ \AA}$; $Z = 2$). При электролизе происходит образование как пластичной γ –фазы, так и хрупкой α –фазы, причем возможно наличие в осадке одновременно обеих фаз [97, 98]. По данным [97] фаза γ – Mn имеет тетрагональную гранецентрированную решетку. Неустойчивая γ –фаза при 25^0 в течение 6 – 10 час превращается в α –фазу, причем незначительное количество примесей в растворе электролита ускоряют этот переход и даже совершенно подавляют образование γ –фазы. Авторы [98] склонны считать, что Mn тетрагональной модификации является нестойкой гидридной фазой системы Mn – H, а кинетическим фактором, замедляющим ее разложение, может быть гидроксид марганца, который при включении в растущий осадок уменьшает свободу передвижения водорода и “капсулирует” фазу. С повышением рН раствора электролита от 2,5 до 7,5 увеличивается содержание водорода в осадке [98]. Его растворение в фазе α –Mn вызывает рост периода решетки на 0,1 – 0,9% [62, 97]. После электроосаждения Mn на поверхности покрытий существует частично аморфная плотная пленка с включениями гидроксида марганца [98].

В результате взаимодействия Mn с водородом при давлениях 1 – 2 ГПа и повышенных температурах происходит синтез ε – гидрида с ГПУ решеткой ($a = 2,68, c = 4,35 \text{ \AA}$ (H/Mn=0,80); $a = 2,692, c = 4,361 \text{ \AA}$ (H/Mn=0,82); $a = 2,697, c = 4,368 \text{ \AA}$ (H/Mn = 0,94)) [99, 100]. При изменении атомной концентрации H/Mn от 0,65 до 1,0 гидрид MnH_y находится в однофазном состоянии, причем параметры решетки линейно возрастают с увеличением концентрации водорода. С уменьшением атомной концентрации от 0,65 до нуля происходит двухфазный распад MnH_y → α MnH_y + $\beta\alpha$ – Mn, причем средний состав по водороду снижается за счет увеличения количества α – Mn, а параметры ГПУ решетки не изменяются ($a = 2,668, c = 4,330 \text{ \AA}$). По мере увеличения концентрации водорода объем решетки возрастает по линейной зависимости. Гидрид Mn при нормальных условиях метастабильно устойчив. Поскольку в работах [13, 99, 100] не отмечено образования γ –модификации, как при электроосаждении Mn [97], то можно предположить, что она является промежуточной структурой при фазовых переходах в процессе электролиза Mn.

Механизм образования ОН в покрытиях из Mn представляется следующим образом. Очевидно, что при осаждении Mn в движущемся поверхностном слое в результате действия высокого давления происходит образование метастабильной ε –фазы, а по мере зарастания слоев в глубь осадка протекает фазовое превращение ε –Mn → α – Mn, сопровождающееся уменьшением удельного объема решетки, что вызывает появление ОН растяжения. Возникновение частично аморфной плотной пленки с включением гидроксида марганца может служить косвенным подтверждением существования при электролизе Mn сильновозбужденного состояния в движущемся поверхностном слое. Поскольку такая пленка может являться барьером для выхода водорода наружу, то ею предотвращается спад давления водорода в ловушках, что обуславливает задержку разложения метастабильных гидридных фаз Mn. Благодаря этому обстоятельству может обеспечиваться пониженный уровень ОН растяжения в послеелектролизном периоде времени. Однако существенные изменения ОН происходят при введении в раствор электролита Se.

В случае осаждения Mn из раствора электролита, содержащего селенистую кислоту или селенат аммония, в покрытии присутствует интерметаллическая фаза MnSe, а Se в элементарном виде имеется в незначительном количестве [101]. Подчеркнем, что введение в раствор электролита селенита или селената резко снижает уровень растягивающих ОН вплоть до изменения их знака на противоположный [102]. Вновь обратим внимание на тот факт, что соединение MnSe образуется при давлении 9 ГПа и температуре 25⁰ с гексагональной решеткой ($a = 3,63, c = 5,91 \text{ \AA}$; $Z = 2$) [ASTM 26 – 1247]. Поскольку ее объем 33,7 $\text{\AA}^3/\text{атом}$ значительно больше, чем у α –Mn (12,2 $\text{\AA}^3/\text{атом}$) и ε –гидрида MnH_{0,94} (13,8 $\text{\AA}^3/\text{атом}$), то это обстоятельство, очевидно, является одной из основных причин не только снижения уровня ОН растяжения, но и возникновения ОН сжатия, причем за счет образования фазы высокого давления.

Кобальт. Осаждение Co из раствора электролита с высокой кислотностью pH ~ 2 приводит к возникновению неустойчивой модификации γ – Co с ГЦК решеткой, при этом ОН растяжения имеют наибольшее значение ~ 310 МПа [103]. С повышением pH от 2,0 до 2,6 в осадках создается уже двухфазная система, состоящая из γ – Co и устойчивого при нормальных условиях ε – Co с ГПУ решеткой. В этом интервале значений pH наблюдается спад ОН растяжения по линейной зависимости до ~ 150 МПа. При увеличении pH до ~ 5,6 их значения остаются на этом уровне. Осаждение при pH 2,6 – 5,6 приводит к появлению только устойчивой ε –фазы.

Осаждение Co при pH ~ 1,0 – 2,5 происходит в условиях сильного выделения на катоде водорода [104]. Установлено [103], что покрытия, полученные при низких значениях pH 1,3 – 1,9, содержат значительно меньшее количество водорода, чем в случае осаждения при высоких pH 2,6 – 6,2. Водород, образуя твердый раствор внедрения с обеими модификациями Co, увеличивает параметры их решеток [62]. Период a решетки ε – Co возрастает от 2,501 до 2,512 \AA , а c – от 4,066 до 4,072 \AA . Параметр a решетки для γ – Co увеличивается от 3,548 до 3,557 \AA . Водород является стабилизатором γ –модификации [62]. Плотные покрытия с мелкокристаллической структурой осаждаются при pH ~ 2, а при переходе к значениям pH выше 3 наблюдается образование более крупных кристаллов с развитой внутренней поверхностью, доступной для проникновения ионов иода [105]. Это обстоятельство может означать то, что хотя в покрытиях Co, осаждаемых при повышенных значениях pH, содержится большое количество водорода [103], однако не имеются эффективные барьеры для его выхода наружу. В таком случае, по-видимому, следует ожидать снижения уровня давления в ловушках.

В работе [106] показано, что в среде водорода при высоких давлениях и температурах происходит фазовый переход ε → γ с гистерезисом. С ростом давления водорода повышается его концен-

трация в твердом растворе внедрения, а с увеличением температуры – уменьшается. При $P = 6,5$ ГПа и $T = 225^0$ он имеет состав $\text{CoH}_{0,51}$. Процесс образования раствора Co – H определяется поверхностными эффектами, а не скоростью диффузии водорода. В системе Co – H при температурах выше 150^0 и давлениях до 6,5 ГПа не наблюдается расслоения твердого раствора на две фазы, то есть рост давления не сопровождается изоморфным превращением. Увеличение объема решетки, приходящегося на один атом Co в ϵ -решетке, линейно растет с увеличением содержания водорода $\Delta V_\epsilon/n = 1,65 \text{ \AA}^3$. Важная особенность состоит в том, что распад раствора Co – H при нормальных условиях носит двухфазный характер, причем одной фазе соответствует структура с параметрами решетки твердого раствора с концентрацией водорода n , а второй – структура Co без водорода.

Механизм образования ОН при осаждении Co представляется следующим образом. Вследствие действия высокого давления возникают метастабильные гидридные γ - и ϵ - фазы. По мере зарастания слоев в глубь растущего осадка фазовые переходы сопровождаются уменьшением удельного объема, что вызывает появление ОН растяжения. Образование двухфазной системы связано с тем обстоятельством, что превращение $\gamma - \text{Co} - \text{H} \rightarrow \gamma - \text{Co}$ запаздывает относительно перехода $\epsilon - \text{Co} - \text{H} \rightarrow \epsilon - \text{Co}$ из-за стабилизации фазы γ -Co водородом. Учитывая особенности разложения твердых растворов Co, суммарное уменьшение объема составляет $\Delta V = \Delta V_\gamma + \Delta V_\epsilon$, где $\Delta V_\gamma = V_\gamma(0) - V_\gamma(n)$; $\Delta V_\epsilon = \Delta V_\epsilon(0) - \Delta V_\epsilon(n)$. Из этого соотношения следует, что уменьшение содержания водорода в осадке обуславливает снижение растягивающих ОН в случае изменения рН раствора электролита от ~ 2 до $\sim 2,6$. Возможно, что при осаждении покрытий с рН раствора электролита больше 2,6 в движущемся поверхностном слое не происходит образования γ -фазы, а возникает только гидридная фаза ϵ -Co. Тогда из такого допущения вытекает, что в результате спада давления из-за отсутствия эффективных барьеров для выхода водорода наружу протекает фазовый переход $\epsilon - \text{Co} - \text{H} \rightarrow \epsilon - \text{Co}$. Поскольку в этом случае величина ΔV меньше, чем при совместном распаде твердых растворов γ и ϵ , то образуются ОН растяжения с более низкими значениями.

Не останавливаясь далее подробно на других примерах, подтверждающих обоснованность предложенной концепции образования ОН в электролитических покрытиях, отметим только условия, при которых происходит возникновение гидридных фаз переходных металлов.

Железо. Хотя возможность образования твердого раствора внедрения водорода в Fe подвергается сомнению [107], не исключается вероятность возникновения его метастабильных гидридов, или, скорее всего, его гидридоподобных комплексов [108].

В работе [109] при давлении 6,7 ГПа газообразного водорода и температуре 250^0 получены сплавы системы Fe – H с содержанием водорода $n \sim 0,65 - 0,81$. ϵ - гидрид имеет ГПУ решетку с $a = 2,686$ и $c = 4,380 \text{ \AA}$. Скачок при изменении объема решетки при полиморфном превращении устойчивой α -фазы с ОЦК решеткой в метастабильную ϵ -фазу гидрида состава $\text{FeH}_{0,8}$ составляет $\sim 16\%$, а для стехиометрии $\text{FeH} - \sim 20\%$. Исследования [109] показали, что гидрид Fe крайне неустойчив и при нормальных условиях практически полностью разлагается. Очевидно, это обстоятельство не позволяет установить его наличие в электролитических осадках Fe. Следует отметить, что при совместном сжатии Fe и водорода в ячейке высокого давления при комнатной температуре авторы работы [110] визуально наблюдали макроскопическое расширение железного образца, начинающееся при гидростатическом давлении в 3,5 ГПа. Рентгеноструктурные исследования показали, что при P выше 3,5 ГПа в расширяющемся образце появляются дополнительные линии, которые очень хорошо могут быть приписаны двойной гексагональной плотной упаковке атомов (*double – hexagonal close – packed, dhcp*) в кристаллической структуре Fe, появляющиеся помимо линий ОЦК решетки $\alpha - \text{Fe}$ в спектре. Линии $\alpha - \text{Fe}$ постепенно исчезают между 9,45 и 14,7 ГПа, в то время как линии *dhcp* структуры не изменяются вплоть до максимально приложенного давления в 62 ГПа. Установлено, что структурные изменения обратимы и при циклическом нагружении повторяются. Увеличение объема решетки при 3,5 ГПа объясняется образованием почти стехиометрического соединения $\text{FeH}_{0,94}$.

Родий. Показано [111], что содержание водорода при давлениях 4 – 6,0 ГПа в Rh составляет $n \sim 0,4 - 0,65$. При давлении 4 ГПа и температуре 250^0 происходит изоморфное превращение. Система Rh – H с содержанием водорода $n \sim 0,4 - 0,5$ двухфазна и состоит из Rh с исходной ГЦК решеткой ($a = 3,803 \text{ \AA}$) и гидридной фазы с той же решеткой, период ($a = 4,02 \text{ \AA}$) которой на 6% больше, чем у чистого Rh. Параметр решетки не зависит ни от величины давления, ни от суммарного состава по водороду двухфазной смеси. Выделение водорода при 25^0 прекращается через несколько минут.

В осадках Rh возникают различные ОН растяжения, но введение Se способствует снижению их до нулевого уровня [74, 112, 113]. Ю.А. Величко и В.И. Лайнером показано, что содержание Se в покрытиях может достигать 6 – 9%. Влияние Se на ОН можно объяснить аналогичным образом, так как в случае осаждения Cr с Se, а также за счет образования селенидов родия с большим объемом решетки [ASTM 19 – 1047; 19 – 1048; 19 – 1050; 19 – 1051; 19 – 1053]. Также значимую роль может играть образование на поверхности аморфной стеклообразной пленки при осаждении Rh с Se. Поскольку ее возникновение в момент выключения тока сопровождается увеличением удельного объема [85], то это должно приводить к снижению ОН растяжения. Сам факт ее появления говорит в пользу того, что при электролизе движущийся поверхностный слой находится в сильновозбужденном состоянии.

Палладий. Увеличение давления водорода при 25⁰ приводит к образованию γ_1 -фазы в системе Pd – h с содержанием водорода $n \sim 0,008$ [37], у которой период ГЦК решетки близок к параметру чистого Pd ($a = 3,8902 \text{ \AA}$ [40]) [114]. При давлении $\sim 6,7$ кПа происходит фазовый переход с образованием γ_2 -гидрида со скачкообразным увеличением содержания водорода до $n \sim 0,6$. С ростом давления растворимость водорода в γ_2 -фазе монотонно повышается до $n \rightarrow 1$ [37]. Фазы γ_1 и γ_2 имеют решетки одной и той же симметрии, но с большими значениями периодов [13, 37, 114]. С возрастанием содержания водорода до $n \sim 0,7$ увеличение объема решетки, приходящегося на один атом Pd, составляет $\Delta V_\gamma/n = 2,9 \text{ \AA}^3$ [13].

Рений. В работе [115] показано, что при температуре 250⁰ растворимость водорода в Re монотонно увеличивается с ростом давления, достигая $n = 0,06$ при давлении 7 ГПа и $n = 1,13$ при давлении 9 ГПа. Включение водорода в решетку не изменяет ее симметрии, а лишь приводит к возрастанию параметров ГПУ решетки по линейной зависимости. Увеличение объема, приходящегося на один атом Re, составляет $\partial V/\partial n \sim 2,5 \text{ \AA}^3$. Для гидрида с составом ReH_{0,23} параметры решетки имеют значения $a=2,801$ $c=4,465 \text{ \AA}$, и после выхода водорода они возвращаются к исходным величинам.

Образование в покрытиях остаточных напряжений различного знака. В группу металлов, которые при электроосаждении проявляют двойственность в знаке ОН, входят такие элементы, как Cu, Ag, Au, Ga и Sb. Очевидно, что такое явление обусловлено различным знаком объемных изменений при осаждении этих переходных и непереходных металлов. Выше выяснились возможные причины разного характера объемных изменений на основе учета неоднородных структурно-фазовых превращений в переходных металлах под действием того или иного уровня давления. Однако наличие двойственности знака ОН при осаждении таких полуметаллов, как Ga и Sb, указывает на необходимость рассмотрения объемных изменений не только в связи с давлением, но и с изменением электронного строения атомов в процессе электрокристаллизации. Поскольку нами предполагается, что движущийся поверхностный рН-слой находится в сильновозбужденном квазиджидком агрегатном состоянии, то при электрокристаллизации в первую очередь должно происходить восстановление нарушенных стабильных электронных конфигураций атомов. Известно, что величина объемных изменений при кристаллизации расплавленных металлов непосредственно связывается с электронным строением атомов и определяется вероятностью нарушения и возникновения при изменении агрегатного состояния атомов энергетически устойчивых (стабильных) электронных конфигураций атомов [83, 116, 117]. Поэтому проведем сопоставление знаков и величин объемных изменений при кристаллизации ряда металлов и полуметаллов, для которых характерен тот или иной знак ОН в зависимости от условий и режимов осаждения. В табл. 1 приведены значения изменения объема при кристаллизации некоторых элементов, заимствованные из работы [117].

Таблица 1. Изменение объема при кристаллизации элементов

Элемент	Электронная конфигурация	$\Delta V/V, \%$
<i>sd</i> -элементы, переходные металлы		
Cu	$3d^{10} 4s^1$	- 4,33
Ag	$4d^{10} 5s^1$	- 5,40
Au	$5f^{10} 6s^1$	- 5,67
<i>sp</i> -элементы, полуметаллы		
Ga	$4s^2 4p^1$	+3,33
In	$5s^2 5p^1$	- 1,98
Tl	$6s^2 6p^1$	- 3,23
Ge	$4s^2 4p^2$	+5,10
Sn	$5s^2 5p^2$	- 3,00
Pb	$6s^2 6p^2$	- 3,56
Sb	$5s^2 5p^3$	+0,95
Bi	$6s^2 6p^3$	+2,90

Видно, что для элементов группы меди (Cu, Ag, Au) характерна усадка, то есть уменьшение объема жидкого металла при его затвердевании, которая отражает изменение характера межатомной связи и взаимного расположения атомов при изменении агрегатного состояния. Поскольку стремление слоев кристаллизующегося металла к уменьшению объема порождает появление ОН растяжения, которые наблюдаются при определенных условиях и режимах осаждения Cu, Ag и Au, то это обстоятельство может служить косвенным подтверждением высказанного предположения, что состояние поверхностного слоя при электроосаждении действительно является квазижидким. Последнее хорошо согласуется с известным фактом возникновения ОН сжатия при осаждении Ga и Sb, формирование которых возможно вследствие увеличения объема при их кристаллизации, о чем свидетельствуют данные табл.1. Интересно отметить, что хотя при кристаллизации Bi происходит также увеличение объема, однако в его покрытиях всегда возникают только ОН сжатия в отличие от осадков Ga и Sb. Поэтому можно предположить, что появление при определенных условиях электролиза ОН растяжения в осадках Ga и Sb, а также ОН сжатия в покрытиях Cu, Ag и Au обусловлено превалированием объемных изменений от структурно-фазовых превращений под действием давления в приповерхностной области и толще осаждаемого покрытия над объемными изменениями от перестроек электронных конфигураций атомов при электрокристаллизации в приповерхностном слое. Зависимость изменения удельного объема кристаллических структур ряда переходных металлов и полуметаллов от величины давления представлена в табл. 2 [118], а степень изменения их объемов при различных видах полиморфных превращений указана в табл. 3.

Таким образом, если в приповерхностной области удельный объем кристаллической структуры осаждаемого металла уменьшается вследствие действия высокого давления, то по мере зарастания слоев в глубь осадка стремление к увеличению объема из-за спада давления вызывает появление ОН сжатия.

Если в дальнейшем в покрытии возрастает давление водорода в ловушках, то это может повлечь за собой или снижение их величины, или возникновение ОН растяжения за счет обратного фазового перехода. Вполне возможно, что этим обстоятельством обусловлена двойственность знака ОН при осаждении Cu, Ag, Au, Ga и Sb. Помимо того, поскольку Cu, Ag и Au относятся к группе металлов, на которых водород адсорбируется, то рассмотрим также возможность изменения знака ОН вследствие фазовых гидридных превращений, а также фазовых переходов в образующихся при электролизе соединениях.

Таблица 2. Коэффициенты зависимости $\Delta V/V = -aP + bP^2 - cP^3$, описывающей изменение объема V от давления P (бар) ($1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$)

Элемент	Пределы изменения давления	$a \cdot 10^7, \text{ Па}$	$b \cdot 10^{12}, \text{ Па}^2$
Cu	0 – 45000	6,6211	1,0985
Ag	0 – 45000	9,0310	2,3167
Zn	0 – 45000	16,2710	5,6443
Cd	0 – 45000	21,1400	11,3580
In	0 – 45000	25,7090	20,1430
Sn	0 – 45000	18,1550	6,1227
Tl	0 – 35000	26,6460	14,6230
Pb	0 – 35000	23,6110	13,2220
Bi	0 – 25000	32,2860	26,5290
Для In $c = 1,2498 \cdot 10^{-16}$			

Таблица 3. Кристаллическая структура, вид и условия превращения некоторых полуметаллов при высоком давлении и температуре 25° [39 – 41, 86]

Кристаллическая структура	Вид превращения	$P, \text{ ГПа}$	$\Delta V/V, \%$
GaI, орторомбическая GaII, тетрагональная	GaI → GaII	>2,0	-10,0
SbI, ромбоэдрическая SbII, кубическая	SbI → SbII	7,0	-12,0
SbIII, моноклинная SbIII, тетрагональная	SbII → SbIII	13 – 16 8,5	-22,0 -20,4

	SbII → SbIII		
BiI, ромбоэдрическая	BiI → BiII	2,5 – 2,7	–11,0
BiII, моноклинная	BiII → BiIII	3,55	–17,0
BiIII, моноклинная	BiIII → BiIII	2,7	–11,3
BiIII, тетрагональная	BiIII → BiIII	2,9	–13,0
BiIII, орторомбическая	BiIII → BiIII	9,0	–23,0
BiIV, кубическая	→ BiIV		
TIII, гексагональная	TIII → TIII	6,0	–5,0
TIII, кубическая	TIII → TIII		
PbI, кубическая	PbI → PbII	13,0	–18,0
PbII, кубическая	PbI → PbII		

Медь. В системе Cu – H существует неустойчивый ϵ -гидрид CuH [62, 69, 107] с гексагональной решеткой типа вюрцита ($a = 2,89$, $c = 4,63$ Å; $Z = 2$), а также γ -гидрид с ГЦК решеткой [69]. При возникновении ϵ -гидрида объем решетки возрастает на $\sim 40\%$ [62, 107]. Следовательно, фазовое превращение ϵ - и γ -гидридов в γ -фазу с ГЦК решеткой для чистой меди ($a = 3,6148$ Å; $Z = 4$ [40]) должно приводить к образованию ОН растяжения. Действительно, данные работы [24] свидетельствуют о том, что в начальные моменты осаждения Cu из сульфатного раствора электролита на подложку из чистого Ni вначале возникают временные напряжения сжатия, которые по мере роста осадка переходят в растягивающие в глубине слоя ~ 5 мкм. Также обратим внимание на следующее обстоятельство.

В случае электролиза при низких значениях кислотности сернокислого раствора электролита в осадок внедряется закись меди Cu_2O [101]. Исследования [119] полиморфизма Cu_2O (кубическая структура типа куприта, $a = 4,27$ Å) при 25° и давлениях до 24 ГПа показывают, что с ростом давления происходит монотонное уменьшение объема решетки по линейной зависимости. Исходная кубическая структура I при давлении 10 ГПа переходит в модификацию II с гексагональной решеткой типа CdCl_2 ($a = 2,90$, $c = 19,31$ Å) со скачкообразным уменьшением объема на 3,7%. Изменение объема со скачком на 11,1% имеет место при переходе модификации II в структуру III с решеткой того же типа, но с уменьшенными параметрами. При давлениях вплоть до 24 ГПа не происходит разложения Cu_2O на CuO и Cu, а при его снижении до нуля наблюдается возврат к исходной структуре. Таким образом, если в процессе электролиза захватывается Cu_2O и при этом действует высокое давление водорода, о чем свидетельствуют упомянутые выше данные работы [47], то стремление решетки к уменьшению объема вызывает появление временных напряжений растяжения. Его спад может обусловить не только снижение их уровня, но и создание сжимающих ОН. Появление на поверхности после осаждения Cu квазиаморфной пленки [120] указывает на наличие при электролизе меди сильновозбужденного состояния в поверхностном слое.

Введение сульфатного раствора электролита меднения 0,13 г/л сегментовой соли приводит к образованию ОН сжатия, при меньшем ее содержании – растяжения [121]. Подобная закономерность отмечается в [122], причем не наблюдаются различия в поведении ионов K и Na на формирование ОН [123]. Это обстоятельство, возможно, связано с влиянием давления на различный характер изменений объема интерметаллических соединений, возникающих в результате внедрения щелочных металлов в электроды [32], а также при образовании и разложении их гидридов [124] и протекания в них фазовых превращений [125, 126].

Серебро. Взаимодействие водорода с Ag приводит к образованию гидридов [40, 107], причем отмечается существование кристаллической структуры с ГЦК решеткой. При электроосаждении Ag появляется устойчивая γ -модификация с ГЦК решеткой и метастабильная ϵ -фаза с ГПУ решеткой ($a = 2,86$ Å; $c/a = 1,63$) [11, 127, 128]. Предполагают [127], что существование ϵ -фазы возможно только в виде тонких нитевидных кристаллов. В процессе осаждения с ростом толщины осадка происходит постепенный переход $\epsilon \rightarrow \gamma$ [128]. После выключения тока ϵ -фаза быстро исчезает, при этом наблюдается растворение тонких дендритов черного Ag и рост более крупных. По мнению авторов [11, 127, 128], структура кристаллов Ag определяется не кинетическими параметрами осаждения (перенапряжение катода, скорость процесса), а термодинамическими условиями зарождения и роста кристаллов ϵ -фазы, причем в тонких слоях, по-видимому, термодинамически более выгодно образование ϵ -модификации, чем кубической. При электролизе остаток Ag чернеет и увеличивается в объеме [107]. Если исходить из данных [128], то при превращении ϵ -фазы в устойчивую γ -фазу ($a = 4,086$ Å; $Z = 4$ [40]) объем решетки возрастает на $\sim 3\%$. Следовательно, такой

переход должен сопровождаться появлением ОН сжатия. Обратим также внимание на следующее обстоятельство.

Важным фактором, влияющим на кинетику катодного восстановления Ag, является природа вводимой в раствор электролита серебряной соли [101]. Так, при введении Ag₂O происходит постепенное и равномерное снабжение Ag прикатодного слоя за счет растворения Ag₂O. Авторами работ [129, 130] показано, что в черных кристаллах Ag₂O помимо нитевидной кристаллизации протекает процесс рекристаллизации с образованием бесцветных или желто-коричневых кристаллов Ag₂O. Они допускают, что это связано с протеканием фазового перехода в условиях всестороннего сжатия давлением кристаллов состава Ag₂O, приводящего к образованию твердого молекулярного Ag в гексагональной решетке AgO. При действии высоких давлений (до 29 ГПа) в кристаллах Ag₂O происходит структурный фазовый переход решетки типа куприта ($a = 1,736 \text{ \AA}$; $Z = 2$) в гексагональную [119; 131]. Гексагональной структуре отвечают бесцветные кристаллы [129, 131]. Исследования [119] полиморфизма Ag₂O свидетельствуют, что при давлении 0,4 ГПа протекает фазовый переход, сопровождающийся уменьшением объема решетки на ~ 6,5%. При давлении 1,17 ГПа объем предположительно гексагональной решетки ($a = 3,220$; $c = 21,728 \text{ \AA}$) уменьшается на ~ 6%. Существует еще одна фаза высокого давления с гексагональной решеткой ($a = 4,71$, $c = 7,86 \text{ \AA}$; $Z = 3$), образование которой при давлении 0,4 ГПа сопровождается уменьшением объема на ~ 4,4% [131]. Итак, если допустить, что в осадок внедряется Ag₂O, то действие высокого давления водорода из-за его накопления в ловушках Ag [13] может приводить к фазовым превращениям, сопровождающимся уменьшением объема решетки. Это обстоятельство может явиться одной из причин возникновения ОН растяжения, а его спад породить ОН сжатия.

Золото. В работе [132] синтезирован гидрид Au при высоком давлении водорода. После выдержки при $28 \leq P_{H_2} \leq 65$ кбар и $T \geq 350^0$ поверхность Au всегда покрывается слоем гидроксида. При нормальных условиях гидрид Au имеет кристаллическую структуру с ромбической решеткой с $a = 6,80$, $b = 9,61$ и $c = 7,85 \text{ \AA}$.

Образование сжимающих остаточных напряжений при осаждении полуметаллов.

В полуметаллах Ga, Zn, Cd, In, Sn, Tl и Pb, обладающих кристаллическими структурами, промежуточными между структурами металлов и ковалентных кристаллов, а также в Sb и Bi с ковалентной связью, разрушение их направленных связей при высоком давлении приводит к уменьшению объемов их решеток [40, 41, 118] (см. 2 и 3). В Ga, Sb, Zn, Cd, Sn, Tl, Bi реакция выделения водорода идет без хемосорбции, но в процессе формирования покрытий возможно его адсорбирование по границам зерен [45]. Образование водородных пузырей и разрушение покрытий из Zn, Cd, Sn и Pb в виде вспучивания [16, 44] свидетельствует о постепенном его накоплении в ловушках с высоким давлением. Показано [44, 45], что причиной эффекта самопроизвольной генерации диффузионно-подвижного водорода в блестящих цинковых покрытиях является деструкция органических включений. Рассмотрим механизм формирования ОН сжатия в покрытиях из элементов этой группы, иллюстрируя его на примере осаждения Sn.

Следует отметить, что если при электрокристаллизации происходила только усадка осаждаемого Sn на 3% (см. табл. 1), но тогда возникли бы ОН растяжения, что экспериментально не подтверждается. Это указывает на то, что образование ОН сжатия обусловлено объемными изменениями вследствие фазовых переходов. Превращение $\beta - \text{Sn} \rightleftharpoons \gamma - \text{Sn}$ при температуре 300 К и давлении ~ 11 ГПа сопровождается изменением объема решетки на $\pm 19\%$ [39]. Устойчивая фаза $\beta - \text{Sn}$ при нормальных условиях имеет ОЦТ структуру с $a = 5,8317$ и $c = 3,1813 \text{ \AA}$; $Z = 4$ [40]. Модификация высокого давления $\gamma - \text{Sn}$ при 300 К обладает ОЦК решеткой [39]. Если при электролизе в движущемся поверхностном слое возникает неустойчивая γ -фаза с ОЦТ решеткой, то фазовое превращение к устойчивой ОЦТ модификации обуславливает стремление нижележащих от подвижной поверхности слоев к расширению, что является причиной образования ОН сжатия (рис.3,б). Аналогичным образом объясняется возникновение ОН сжатия в покрытиях из других полуметаллов.

Коснемся кратко вопроса послеелектролизных изменений ОН. Как уже упоминалось выше, после окончания электролиза в покрытиях независимо от природы осаждаемого металла и знака ОН происходит их изменение, при этом, как правило, наблюдается сжатие осадка [8, 9, 11, 12, 22–24, 26–28, 95] и Pd [22] после выключения тока в течение нескольких минут отмечается рост ОН растяжения, а в осадках Zn, Cd, Sn и Bi обнаруживается существенное уменьшение во времени ОН сжатия, причем нередко со сменой знака на противоположный [8, 9, 24]. Отсюда вытекает вывод, что в послеелектролизном периоде времени осажденный металл находится в метастабильном состоянии. Последнее означает, что в осадках существует внутреннее нагружающее воздействие, приводящее к

протеканию в осадках неравновесных термодинамических процессов. Очевидно, что причинами периодического динамического характера механического нагружения являются изменения давления водорода в ловушках, а также спонтанные фазовые превращения.

Рост растягивающих ОН после выключения тока, например, в покрытиях Ni и Pd можно объяснить тем, что в процессе замедленного спада давления некоторое время продолжается разложение метастабильных гидридов Ni и Pd, сопровождающееся уменьшением удельного объема решеток. О возможности протекания фазовых превращений после электролиза также свидетельствует образование на поверхности осадков Zn, Cd, Ag, Sn и других металлов нитевидных кристаллов, инкубационный период появления которых находится в пределах от нескольких недель до нескольких лет [64]. Рассмотрим влияние возможных обратных фазовых переходов на изменение ОН, например, в осадках Sn. В момент выключения тока в покрытии действуют временные сжимающие напряжения, которые, как показано выше, обусловлены возникновением при фазовом переходе устойчивой β -фазы. Очевидно, что после выключения тока рост давления водорода в ловушках, например, вследствие эффекта генерации диффузионно-подвижного водорода [45], вызывает обратный фазовый переход $\beta - \text{Sn} \rightarrow \gamma - \text{Sn}$ с сокращением объема. Таким образом, процесс обратного фазового перехода обуславливает снижение первоначальных сжимающих напряжений, что отмечено в исследованиях [8]. В дальнейшем спад высокого давления водорода в течение определенного времени опять может вызвать обратное фазовое превращение, при котором уже осуществляется переход вида $\gamma - \text{Sn} \rightarrow \beta - \text{Sn}$. Очевидно, что результатом таких циклических структурно-фазовых переходов $\gamma - \text{Sn} \rightleftharpoons \beta - \text{Sn}$ в условиях сильного обогащения межфазных границ водородом является не только изменение остаточного напряженного состояния, но и образование на поверхности нитевидных кристаллов. Поскольку они представляют собой монокристаллы $\beta - \text{Sn}$ [64], то представляется, что на межфазных границах появляются квазижидкие H-слои и по механизму $\gamma - \text{Sn} \rightarrow \text{H} \rightarrow \beta - \text{Sn}$, подобному [56], но при комнатной температуре и действии градиента давления происходит экструдирование нитевидных кристаллов. Изменение ОН в послеелектролизном периоде времени и появление нитевидных кристаллов на поверхности покрытий Zn, Cd, Ag и других металлов, по-видимому, связано с протеканием подобных процессов.

Анализ предложенного нового подхода к исследованию природы и механизма образования ОН в электролитических покрытиях на основе экспериментальных данных литературы свидетельствует об удовлетворительной качественной трактовке наблюдаемых закономерностей. Из проделанной работы можно сделать вывод, что учет внешних и внутренних нагрузочных воздействий при электролизе металлов и рассмотрение движущегося поверхностного слоя в условиях механического нагружения как системы сильно возбужденных кристаллов, далекой от состояния равновесия, позволяет с единых позиций объяснить сложное взаимодействие различных явлений и процессов, происходящих в осаждаемых материалах. Поэтому проведенный анализ обоснованности выдвинутой концепции может явиться основой для создания расчетных моделей для определения и регулирования ОН в электролитических покрытиях. Однако этим дело не ограничивается. Как нам представляется, основные положения высказанной концепции в виде гипотезы могут быть использованы для объяснений ряда аномальных явлений, имеющих место в электрохимических процессах анодного и катодного растворения, катодного осаждения и электролитного нагрева металлов [29–32]. В этой связи предложена гипотеза [6, 7], что при анодном растворении металлов в движущемся поверхностном слое возникает сильновозбужденное сдвижгонеустойчивое состояние, обусловленное действием ударно-волновой нагрузки на атомнокристаллических структурных уровнях, появление которой связано с импульсивным характером перераспределения электронной плотности в каждые моменты времени ионизации атомов при их взрыве с поверхности. В зависимости от условий и режимов анодного растворения состояние поверхностного слоя может быть упругим, упругопластическим, вязкопластическим, вязким и т.д. Такой слой впервые назван P-слоем [6]. Обсудим кратко этот вопрос.

Действительно, в рамках только электрохимических представлений невозможно объяснить такие явления, как отделение от растворяемой поверхности анода микро- и макроскопических частиц металла с размерами 10^{-4} – 10^{-1} мм, их взрывной выброс в виде пылевидных облаков, отрыв анодных пленок от поверхности с частицами металла, распыление частиц металла при катодной поляризации, ускоренный массоперенос щелочных металлов в глубь катода и легирующих элементов при анодной электролитной химико-термической обработке, эмиссия высокой энергии (эффект Флейшмана – Понса), появление периодических и стохастических осцилляций потенциала и (или) тока, развитие неустойчивости их колебаний и др. При их анализе нетрудно заметить специфический характер

деформации и разрушения в процессе электрохимического анодного растворения материалов. Проведем некоторые аналогии. Так, П. Бриджменом [133] обнаружен эффект “взрывной эмиссии”, состоящий во взрывообразном выбросе вещества из зоны действия больших сдвиговых напряжений при образовании тангенциального разрыва движения среды, которые создавались в поворотной накопительной при давлении ≈ 5 ГПа (50 кбар). Если считать, что отделение анодных пленок происходит по откольному механизму, то следует учитывать ударно-волновой характер нагружения приповерхностной области растворяемого металла. Очевидно, что появление при анодном растворении отдельных частиц металла в шламах электролита связано с протеканием в приповерхностной области анода процесса разрушения по схеме “сдвиг–поворот–отрыв”, которая реализуется при периодическом воздействии механического поля [134]. Известно, что достаточно интенсивные механические воздействия, приводящие к созданию сдвиговых деформаций, сопровождаются излучениями электромагнитных волн в диапазоне от радиочастот до рентгеновских лучей, тепловых и β -электронов, электризацией поверхности и др. [135], а также эмиссией нейтронов из гетероструктур Ag/ Pd/ PdO, насыщенных водородом (дейтерием) электрохимическим путем [136]. Сопоставление только этих фактов уже говорит в пользу предположения о существовании ударно-волновых нагрузок в поверхностном слое при реализации электрохимических процессов. Вполне очевидно, их действие определяет не только напряженно-деформированное состояние материала поверхностного слоя, но и состояние тонкого приэлектродного пограничного слоя раствора электролита, поскольку механическое воздействие играет свою роль, как отмечается в [137], в образовании катодной пленки при хромировании. Возникает закономерный вопрос, какую роль, кроме отмеченных выше эффектов, могут играть сильновозбужденные рН- и Р-слои в электрохимической системе? Если их учитывать, то ее можно представить как автоколебательную систему, поскольку в таком случае в ней появляется один важный элемент. Как известно [138], необходимыми элементами автоколебательной системы являются: 1) собственно колебательная система; 2) источник постоянной энергии; 3) регулирующий (клапанный) элемент, управляющий поступлением энергии в колебательную систему; 4) цепь обратной связи между колебательной системой и регулирующим устройством. Поскольку полагается, что рН – и Р-слои находятся в сильновозбужденном состоянии, характеризуемое [49, 50] изменением числа степеней свободы и коллективными колебательными движениями атомов, то это обстоятельство приводит к появлению электрических полей, которые влияют на условия прохождения электронов через решетку, а также возникновению в электронной подсистеме возбужденных короткоживущих электронных состояний, связанных с беспорядком и поддерживаемые внешним воздействием [50]. Другими словами, в этих сильновозбужденных слоях электроны могут переходить из состояний, где их подвижность была велика, в состояния, где их подвижность много меньше. Этим обстоятельством, по-видимому, может быть объяснен эффект отрицательной дифференциальной проводимости, имеющий место при прохождении тока через систему раствор электролита – металл, например, при электролитном нагреве [29], поскольку падающая ветвь на вольт-амперной характеристике возникает в силу определенных особенностей или энергетического спектра носителей тока – электронов и (или) дырок, либо их взаимодействия с колебаниями решетки [139]. Таким образом, возможно, что рН- и Р-слои выполняют функции регулирующих (клапанных) механизмов в автоколебательной электрохимической системе, с чем, по-видимому, связано появление периодических и стохастических осцилляций потенциала и (или) тока, а также развитие их неустойчивости.

В данной статье развит концептуальный подход к рассмотрению проблемы образования ОН при ЭОМ и ряда явлений, происходящих в электрохимических процессах, многие доказательства которого носят пока еще качественный характер. Он может быть весьма полезным для понимания физической природы явлений, а также создания физических и расчетных моделей процессов, происходящих при электрохимическом осаждении, растворении и нагреве металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатков Д.А.* Механизм образования остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Письма в ЖТФ. 1993. Т.19. Вып. 1. С. 70–74.
2. *Игнатков Д.А.* О механизме возникновения остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Изв. АН РМ. Физика и техника. 1993. № 1. С. 83–94.
3. *Игнатков Д.А.* Остаточные напряжения в электролитических покрытиях // Электронная обработка материалов. 1993. № 2. С. 45–53.

4. *Игнатков Д.А.* О происхождении остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 1. С. 113–123.
5. *Игнатков Д.А.* О природе остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Электронная обработка материалов. 1994. № 2. С. 18–37.
6. *Игнатков Д.А.* О природе некоторых явлений, происходящих в электрохимических процессах катодного осаждения и анодного растворения металлов // Тез. докл. междунар. науч.-техн. симпозиума, посвященного 75-летию со дня рождения акад. Ю.Н. Петрова. Кишинев, 1996. С. 35–36.
7. *Игнатков Д.А.* О моделировании некоторых явлений, происходящих в электрохимических процессах осаждения, растворения и нагрева металлов // Математические методы в образовании, науке и промышленности. Тез. докл. науч.-практ. конф. Тирасполь, 1999. С. 111.
8. *Поперека М.Я.* Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. Новосибирск, 1966.
9. *Ваграмян А.Т., Петрова Ю.С.* Физико-механические свойства электролитических осадков. М., 1960.
10. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* О природе внутренних напряжений в электролитических осадках // Журнал прикладной химии. 1989. № 1. С. 37–44.
11. *Полукаров Ю.М.* Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах // Итоги науки. Электрохимия. 1966. М., 1968. С. 72–113.
12. *Гамбург Ю.Д.* Структура и свойства электролитически осажженных металлов // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 30. М., ВИНТИ. 1989. С. 118–169.
13. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Ч. 1., Ч. 2. М., 1981.
14. *Дехтярь Л.И., Игнатков Д.А., Андрейчук В.К.* Выносимость валов с покрытиями. Кишинев, 1983.
15. *Игнатков Д.А.* Остаточные напряжения в неоднородных деталях. Кишинев, 1992.
16. *Иоффе В.С.* Внутренние напряжения в электролитических осадках металлов // Успехи химии. Т. 13. М.-Л., 1944. С. 48–63.
17. *Kohlschutter V.* About the Nature of Spontaneous Structural Changes in Nickel Deposits // Helvetica Chim. Acta. 1920. V. 3. P. 614–618.
18. *Kohlschutter V., Jacober F.* Formation and Properties of Coherent Metal Layers // Z. Electrochem. 1927. Bd.33. S. 290–300.
19. *Soderberg K.G., Graham A.K.* Stress in Electrodeposits – Its Significance // Proc. Am. Electroplat. Soc. 1947. V. 34. P. 74–79.
20. *Wyllie M.R.J.* The Influence of Internal Stress on the Structure of Electro-Deposits // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 52–55.
21. *Немнонов С.А.* Природа гексагонального хрома и структура электролитических хромовых осадков // Журнал технической физики. 1948. Т.18. № 2. С. 239–246.
22. *Остроумов В.В.* Механические напряжения в электролитических осадках палладия // Журнал физической химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1812–1819.
23. *Noar T.P., Arrowsmith D.J.* Stress in Nickel Electrodeposits // Trans. Inst. Metal Finishing. 1958. V. 36. P. 1–6.
24. *Kushner J.B.* Factors Affecting Residual Stress in Electrodeposited Metals – A Critical Evaluation // Metal Finishing. 1958. V. 56. N. 4. P. 47. N 5. P. 82. N 6. P. 56. N 7. P. 52.
25. *Gabe D.R., West J.M.* Internal Stress and Cracking in Electrodeposited Chromium // Trans. Inst. Metal Finishing. 1963. V. 40. P. 197–204.
26. *Полукаров Ю.М.* Влияние катодной поляризации на процессы упорядочивания кристаллической решетки меди // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 8. С. 937–941.
27. *Walker R.* Internal Stress in Electrodeposited Metallic Coatings. A Metal Finishing Journal Monograph. London, Industrial Newspapers Ltd. 1968. 39 p.
28. *Weil R.* The Origins of Stress in Electrodeposits // Plating. 1970. V. 57. N12. P. 1231–1237. 1971. V. 58. N1. P. 50–56. N 2. P. 137–146.
29. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Процессы, возникающие на электродах при прохождении электрического тока через электролит // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 3–10.
30. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Прохождение электрического тока через электролиты // Электронная обработка материалов. 1978. № 1. С. 5–9.
31. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. Т. 7. М., 1971. С. 5–64.

32. Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Кисилева И.Г. Внедрение – новое направление в изучении кинетики электрохимического выделения и растворения металлов // Кинетика сложных электрохимических реакций / Отв. ред. В.Е. Казаринов. М., 1981. С. 200–239.
33. Биргер И.А. Остаточные напряжения. М., 1963.
34. Поздеев А.А., Няшин Ю.И., Трусов П.В. Остаточные напряжения: теория и приложения. М., 1982.
35. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.Н. и др. Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. М., 1987.
36. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. Переходные металлы VI–VIII групп при высоком давлении водорода // Неорганические материалы. 1978. Т.14. № 9. С. 1570–1580.
37. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород // Успехи физических наук. 1982. № 4. С. 663–705.
38. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск, 1990.
39. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. М., 1976.
40. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979.
41. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение атомов. М., 1966.
42. Гельд П.В., Рябов П.В., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М., 1985.
43. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М., 1966.
44. Ляхов Б.Ф., Педан К.С., Лоскутов А.И., Кудрявцев В.Н. Влияние нестационарных форм тока на наводороживание стальной основы и цинковых покрытий при цинковании из цинкатного электролита с блескообразующими добавками // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1–2. С. 24–27.
45. Ляхов Б.Ф., Педан К.С., Лоскутов А.И., Кудрявцев В.Н. Об эффекте самопроизвольной генерации диффузионно-подвижного водорода в блестящих гальванических цинковых покрытиях // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1–2. С. 19–23.
46. Sabramanian P.K. Comprehensive Treatise of Electrochemistry / New York: Plenum Press. 1981. V. 4. P. 411–413.
47. Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф. Аномальное поглощение тепловых нейтронов в меди в присутствии сильных механических напряжений // Физика твердого тела. 1998. Т.40. № 2. С. 254–259.
48. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. Квантовая физика твердого тела. М., 1983.
49. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А., Елсукова Т.Ф. Атом-вакансионные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1982. № 12. С. 5–28.
50. Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В., Хон Ю.А. Сильновозбужденные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1987. № 1. С. 9–33.
51. В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, П.В. Макаров и др. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. Т.1. Новосибирск, 1995.
52. Хон Ю.А., Панин В.Е. Об аномальном переносе в деформируемых материалах в условиях “давление + сдвиг” // Физика твердого тела. 1996. Т.38. № 12. С. 3614–3618.
53. Канель Г.И., Фортвов В.Е. Механические свойства конденсированных сред при интенсивных импульсных воздействиях // Успехи механики (Adv. mech.). 1987. Т. 10. № 3. С. 3–82.
54. Черепанов Г.В. Механика хрупкого разрушения. М., 1974.
55. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1963.
56. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. О природе аномальной спонтанной деформации квазижидкого состояния некоторых систем металл-водород // Физика металлов и металловедение. 1983. Т. 55. № 4. С.805–811.
57. Cleghorn W.H., West J.W. Stress in Very Thin Chromium Electrodeposits // Trans. Inst. Metal. Finishing. 1966. V. 44. P. 105–108. 1967. V. 45. P. 43–47.
58. Памфилов А.В., Мельник П.М. Влияние присадок на внутренние напряжения электролитических осадков никеля // Журнал прикладной химии. 1962. Т. 35. № 9. С. 2272–2275.
59. Потанов Г.К., Санжаровский А.Т. Электрический метод определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 6. С. 1416–1419.
60. Баранова Р.В., Ходырев Ю.П., Семилетов С.А. О гидридах, нитридах и карбидах никеля // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 5. С. 923–927.

61. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки. Электрохимия. Т.16. М., 1980.
62. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 1, 2. М., 1962.
63. Брехаря Г.П., Гертуц Е.Ю., Немошкаленко В.В. и др. Влияние состава электролита и условий осаждения на аморфизацию хромовых покрытий // Металлофизика и новейшие технологии. 1997. Т.19. № 9. С. 74–79.
64. Горбунова Л.М., Глазунова В.К. Современное состояние проблемы самопроизвольного роста нитевидных кристаллов на электролитических покрытиях // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 342–358.
65. Скоров Д.М., Дашковский А.И., Маскалец В.Н., Хижный В.К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М., 1973.
66. Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. М., 1975.
67. Поздняков П.Г. Периодические напряжения как стимулятор роста нитевидных кристаллов // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 141–144.
68. Snavelly C.A. Theory for the Mechanism of Chromium Plating // Trans. Electrochem. Soc. 1947. V. 92. P. 537–542.
69. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов. Киев, 1975.
70. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М., 1961.
71. Проскурников А.А., Крылов Е.И. Получение и свойства гидроксида хрома // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 5. С. 1017–1021. 1967. Т. 12. № 4. С. 867–872.
72. Салли А., Брондз З. Хром. М., 1971.
73. Горбунова К.М., Шишакова Н.А. Структура и механизм образования блестящих электролитических осадков // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1953. Т. 17. № 2. С. 242–245.
74. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М., 1974.
75. Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. Киев, 1979.
76. Аджиев Б.У., Соловьева З.А. О механизме электрокристаллизации хрома разной фазовой структуры // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 116–118.
77. Понятовский Е.Г., Белаш И.Т. Образование и разложение гидроксида хрома при температурах до 400⁰ и давлениях водорода до 20 кбар // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1171–1173.
78. Hume-Rothery W., Wyllie M.R.J. The Structure of Electrodeposited Chromium // Proc. Roy. Soc. 1943. V. 181A. P. 331–334.
79. Brown H., Weinberg M., Claus R.J. Corrosion Studies with Nickel-Chromium Plate // Plating. V. 45. P. 144–147.
80. Konishi S. Stress and Other Properties of Chromium Deposits. II. Stress in Chromium Deposits // J. Met. Finishing Soc. (Japan). 1962. V. 13. P. 339–343.
81. Safranec W.H., Hardy R.W. Use of Selenic Acid for Plating Microcracked, Protective and Decorative Chromium Plate // Plating. 1960. V. 47. P. 1027–1030.
82. Chessin H., Seyb Jr.E. Microcracking in Decorative Chromium Deposits // Plating. 1968. V. 55. P. 821–824.
83. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М., 1976.
84. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М., 1988.
85. Косевич В.М., Сокол А.А., Бортник Б.И. и др. Релаксационные процессы, развивающиеся при кристаллизации аморфных пленок селена // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 1045–1050.
86. Duggin M.J. A High-Pressure phase in arsenic and its relation to pressure-induced phase changes in group 5B elements // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. № 6. P. 1267–1271.
87. Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. Фазовые Т-Р диаграммы систем Ni-D и Ni-H при температурах до 375⁰С и давлениях до 20 кбар // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1114–1117.
88. Иродова А.В., Глазков В.П., Семенов В.А. и др. Нейтроннографическое исследование структуры гидридов молибдена, родия и никеля // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 769–771.
89. Ротинян А.Л., Иоффе Э.Ш., Козич Ю.С., Носова Ю.И. О влиянии водорода на механические свойства электролитического никеля // Докл. АН СССР. 1955. Т. 104. № 5. С. 753–755.
90. Полукаров Ю.М. Исследование строения и магнитных характеристик электролитических осадков ферромагнитных металлов и сплавов в зависимости от условий их получения. I. Никель // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 5. С. 1008–1015.

91. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. О состоянии водорода в электроосажденных слоях никеля по данным магнитных и рентгенографических исследований // Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М., 1969. С. 73–77.
92. Горбунова К.М., Ивановская Т.В., Шишаков Н.А. Структура и механизм образования блестящих электролитических осадков // Журнал физической химии. 1951. Т.125. № 8. С. 981–987.
93. Ильюшенко Л.Я. Электролитически осаждаемые магнитные пленки. Минск, 1972.
94. Kendrick R.J. The Effects of Aromatic Sulphonic Acid on the Stress, Structure and Composition of Electrodeposited Nickel // Trans. Inst. Metal Finishing. 1963. V. 40. N 1. P. 19–24.
95. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю.Ю. Матулиса. Вильнюс, 1969.
96. Сутягина А.А., Горбунова К.М. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии добавок поверхностноактивных веществ, содержащих серу // Журнал физической химии. 1961. Т. 35. № 8. С. 1769–1773. № 11. С. 2514–2523.
97. Мусеев В.П., Попова О.С. Рентгенографическое исследование электролитических осадков марганца // Журнал физической химии. 1959. Т. 33. № 10. С. 2183–2189.
98. Агладзе Р.И., Гофман Н.Т., Кабзнадзе Э.В. Влияние водорода на модификацию электролитического марганца // Изв. АН ГССР. 1986. Т. 12. № 2. С. 126–132.
99. Понятовский Е.Г., Белаиш И.Т. Получение и свойства гидрида марганца // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 3. С. 607–608.
100. Белаиш И.Т., Пономарев Б.К., Тиссен В.Г. и др. Ферромагнетизм в системах Mn-H и Mn-D // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 2. С. 422–427.
101. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М., 1979.
102. Шулякас А.К., Яницкий И.В., Беленавичене Н.С. Внутренние напряжения марганцевых катодных осадков / Всесоюзная конференция по электрохимии. Тбилиси, 1969. С. 729–730.
103. Полукаров Ю.М. Исследование строения и магнитных характеристик электролитических осадков ферромагнитных металлов и сплавов в зависимости от условий их получения. II. Зависимость строения и коэрцитивной силы осадков кобальта от электрохимических условий их получения // Журнал физической химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 150–156.
104. Соловьева З.А., Абраров О.А. Влияние кислотности раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля // Журнал физической химии. 1956. Т. 30. № 7. С. 1572–1578.
105. Балашова Н.А., Раишков С.Т. Влияние кислотности электролита на свойства электролитических осадков кобальта // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 4. С. 896–898.
106. Белаиш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. Система Co-H при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 1. С. 128–131.
107. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М., 1967.
108. Wallace J. Ordering of Hydrogen in α -iron // Scripta Met. 1978. V. 8. № 9. P. 791–794.
109. Антонов В.Е., Белаиш И.Т., Дегтярева В.Ф. и др. Получение гидрида железа при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1980. Т. 256. № 6. С. 1384–1387.
110. Badding J.V., Hemley R.J., Mao H.K. High-Pressure Chemistry of Hydrogen in Metals: In Situ Study of Iron Hydride // Science. 1991. V. 253. N 5018. P. 421–424.
111. Антонов В.Е., Белаиш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. Получение гидрида родия при высоком давлении водорода / Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 342–343.
112. Wiesner H.J., Meers H.A. Further Studies in Heavy Rhodium Plating // Plating. 1956. V. 43. P. 347–350.
113. Reid F.H. Some Experimental observations on the Effect of Addition Agents on Stress and Cracking in Rhodium Deposits // Trans. Inst. Metal Finishing. 1959. V. 36. P. 74–76.
114. Маккей К. Водородные соединения металлов. М., 1968.
115. Антонов В.Е., Белаиш И.Т., Малышев В.Ю. и др. Растворимость водорода в рении при давлениях до 90 кбар // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 617–619.
116. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М., 1978.
117. Самсонов Г.В. Физико-химическая природа объемных изменений при затвердевании расплавленных веществ // Физика и химия обработки материалов. 1975. № 6. С. 48–52.
118. Vaidya S.N., Kennedy G.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. № 10. P. 2329–2345.
119. Werner A., Hochheimer H.D. High-pressure x-ray study of Cu₂O and Ag₂O // Physical Review. B. 1982. V. 25. № 9. P. 5929–5934.

120. Федотьев Н.П., Хоникиевич А.А. Влияние плотности тока и концентрации серной кислоты на величину внутренних напряжений в электролитических осадках меди // Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32. № 11. С. 2497–2502.
121. Федотьев Н.П., Круглова Е.Г. Защита серебряных зеркал меднением // Журнал прикладной химии. 1955. Т. 28. № 3. С. 275–284.
122. Newell T.L. Stress in Electrodeposited Metals // Metal Finishing. 1960. V. 58. № 10. P. 56–62.
123. Naemura T. Comparative Experiments with Potassium and Sodium Cyanide Baths for Copper Plating // J. Metal Finishing Soc. Jap. 1964. V. 15. P. 441–444.
124. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л., 1969.
125. Bashkin I.O., Dymova T.N., Ponyatovskii E.G. On the Structural Transition from NaCl to CsCl Type in Alkali Hydrides // Phys. Stat. Sol. (b). 1980. V. 110. N 1. P. 87–92.
126. Ponyatovskii E.G., Bashkin I.O. New Phase Transitions in Hydrides of the I-A, III-A and IV-A Group Metals // Z. Phys. Chem. N.F. 1985. Bd. 146. S. 137–157.
127. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. Исследование структуры электролитических осадков серебра, полученных при больших плотностях тока // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 1. С. 79–84.
128. Полукаров Ю.М., Феклистов Г.А. Исследование начальной стадии электрокристаллизации серебра // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 3. С. 323–328.
129. Волл В.А., Струц А.В. Структурный фазовый переход в микрокристаллах окиси серебра // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 6. С. 35–40.
130. Волл В.А., Струц А.В. Фоторекристаллизация в окиси серебра // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 6. С. 41–45.
131. Серебрянная Н.Р. Полиморфизм Ag_2O при высоких давлениях // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 1034–1036.
132. Антонов В.Е., Антонова Т.Е., Белаиш И.Т. и др. Получение гидрида золота при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 376–380.
133. Bridgman P.W. Studies in Large Plastic Flow and Fracture. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press. 1964. Ch. 16. P. 279–292.
134. Панин В.Е., Плешанов В.С., Кибиткин В.В. Эволюция деформационных доменов и кинетика усталостного разрушения поликристаллов дуралюмина на мезоуровне // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 24. С. 51–57.
135. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М., 1973.
136. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М. Электрофизические свойства примесной фазы дейтерия (водорода) и эмиссия нейтронов в гетероструктуре Pd/PdO // Журнал технической физики. 1996. Т. 66. № 4. С. 174–185.
137. Матулис Ю.Ю. О теории электроосаждения Cr из хромовой кислоты // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1986. Т. 3. № 154. С. 3–15.
138. Ланда П.С. Автоколебания в системах с конечным числом степеней свободы. М., 1980.
139. Волков А.Ф., Коган Ш.М. Физические явления в полупроводниках с отрицательной дифференциальной проводимостью // Успехи физических наук. 1968. Т. 96. № 4. С. 633–672.

Поступила 16.10.2000

Summary

The hypothesis is expounded that at electrolytic precipitation of metals in the moving surface layer, a highly excited shift-unstable state analogous to the supercooled liquid takes place. Such layer is called pH-layer. General and common mechanism of residual stresses formation in electrolytical coating is offered on the base of this hypothesis.

Ф. П. Гросу, М. К. Болога, И. А. Кожухарь, В. И. Леу

К ТЕОРИИ ОЧИСТКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

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

1. Вводные замечания. Физический механизм электроочистки жидких диэлектриков во внешнем электрическом поле в общих чертах понятен. Примесные частицы под воздействием поля поляризуются, приобретая дипольный момент P , и кроме того, могут электролизироваться определенным зарядом q . Более того, микронные диэлектрические частицы, например в коллоидных системах [1], сами по себе обладают электрическим зарядом (ξ -потенциал), безотносительно к наличию или отсутствию внешнего поля. Будучи подвержены действию электростатической силы

$$\vec{f} = \begin{cases} (\vec{P} \cdot \nabla) \vec{E}; \\ q\vec{E}; \\ (\vec{P} \cdot \nabla) \vec{E} + q\vec{E}, \end{cases} \quad (1)$$

частицы мигрируют к электродам, где и оседают, осуществляя тем самым очистительный процесс, который, как показывают исследования [2–6], носит релаксационный характер:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где φ_0 – начальная концентрация частиц в очищаемой жидкости; τ – характерное время, называемое временем релаксации, зависящее от ряда факторов, в частности, свойств среды, характеристик поля, конструктивных особенностей электрофильтра и т.п. (см., например, [6]).

Однако, как показали экспериментальные исследования [6] по электроочистке в проточном “загрязненном” масле при $t \rightarrow \infty$ концентрация $\varphi(t)$ стремится не к нулю, как того требует зависимость (1), а к некоторой постоянной (рис. 1) φ_∞ . Чтобы учесть этот факт в целях обобщения экспериментальных данных, была предложена модификация формулы (1) :

$$\frac{\varphi - \varphi_\infty}{\varphi_0 - \varphi_\infty} = e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

которая удовлетворяет не только начальному условию, но и условию на бесконечности. К сожалению, и эта зависимость не отражает полностью сути рассматриваемого процесса. Это видно при более внимательном рассмотрении кривых $\varphi(t)$ (рис. 1), которые скорее являются “усеченными” экспонентами, связанными с почти внезапным прекращением процесса очистки при некотором $t = t_0$, что представляется правдоподобным, поскольку при достаточно быстром движении жидкости (большой расход) она может и вовсе не успеть пройти “обработку”. Но при этом предположении (3) не вполне удовлетворительно отражает спад $\varphi(t)$ со временем. С нашей точки зрения дело в том, что при получении формул типа (2), (3) не было принято во внимание одно существенное обстоятельство. А именно не учтено, что по мере осаждения примесных заряженных частиц и утолщения

утолщения образуемого ими слоя происходит постепенная экранизация поля, что приводит к более медленному спаду концентрации со временем.

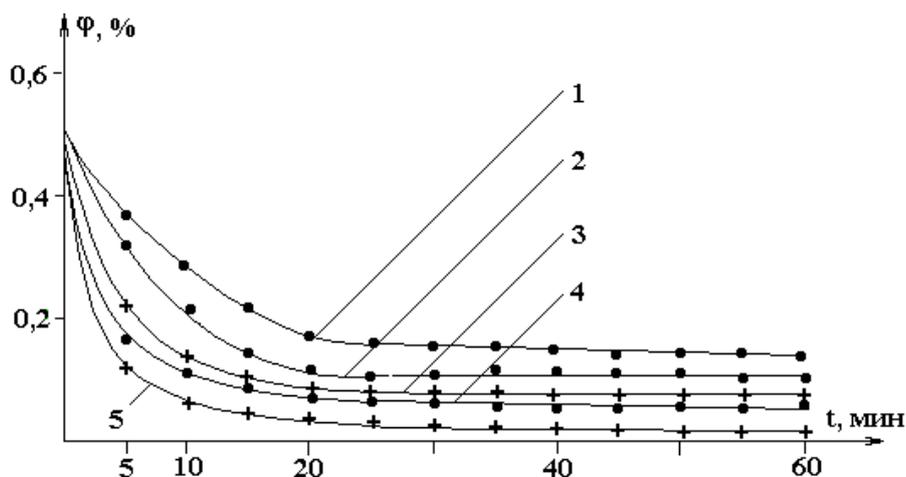


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации от времени обработки для суспензии подсолнечное масло-воски (0,5%)
 $U, 10^3 \text{ В}$: 1 – 9; 2 – 15; 3 – 18; 4 – 20; 5 – 23.

Ниже рассматриваются несколько теоретических аспектов (при некоторых ограничениях) возникших вопросов.

2. Модель электроочистки с учетом роста со временем толщины слоя осаждаемых на электроде примесных частиц. Ограничимся случаем неподвижной жидкости в поле плоскопараллельного конденсатора (рис. 2).

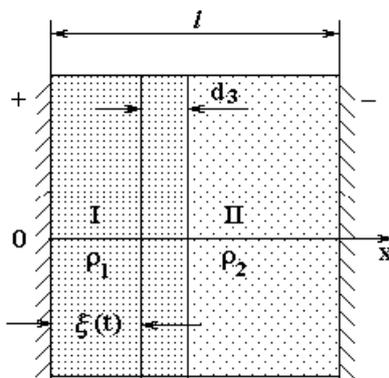


Рис. 2. Расчетная модель электрофильтра. $\xi(t)$ – толщина осажденного слоя I примеси, как функция времени t ; II – слой жидкости.

Под действием электрической силы, определяемой по одной из формул (1), частицы мигрируют к левому электроду, образуя слой толщиной $\xi(t)$, (назовем его ξ -слоем), зависящей от времени t . Задача состоит в нахождении концентрации как функции от времени (вне слоя I) с учетом перемещения границы фаз. Эта задача типа Стефана [7], имеющая “электрическую” специфику; решать ее будем, исходя из физических соображений о балансе осаждаемой на электроде массы примесей

$$dm_1 = isdt, \quad (4)$$

с одной стороны, и ее убылью из жидкости, с другой

$$dm_1 = - \gamma V d\varphi, \quad (5)$$

где

$$i = \gamma \varphi u, \quad (6)$$

– плотность потока массы, γ – плотность жидкости; V – объем жидкости; s – площадь поверхности электрода; u – скорость миграции частиц:

$$u = bf, \quad (7)$$

f – действующая на частицу сила, b – подвижность, определяемая по закону Стокса:

$$b = \frac{1}{6\pi\eta a}, \quad (8)$$

где η – динамическая вязкость, a – радиус частиц (предполагаемый одинаковый для всех частиц).

Та же элементарная масса может быть определена и формулой

$$dm_1 = \gamma_1 dV_1 = \gamma_1 S \cdot d\xi, \quad (9)$$

Приравнивая правые части (5) и (9) с учетом $V = (l - \xi) \cdot S$, где l – длина ячейки, получим простое уравнение связи $\varphi(\xi)$:

$$d\varphi = -\frac{\gamma_1}{\gamma} \cdot \frac{d\xi}{l - \xi}, \quad (10)$$

где γ_1 – плотность ξ – слоя.

Интегрируя (10) при начальном условии $\varphi(0) \equiv \varphi_0$, находим

$$\varphi = \varphi_0 + \gamma_1^* \ln(1 - \xi^*), \quad (11)$$

где введены безразмерные величины

$$\gamma_1^* \equiv \gamma_1 / \gamma; \quad \xi^* \equiv \xi / l. \quad (12)$$

Положив в (11) $\varphi = 0$, найдем максимальную толщину ξ_m^* –слоя

$$\xi_m^* = 1 - e^{-\varphi_0 / \gamma_1^*}. \quad (13)$$

При малых концентрациях получим естественный результат

$$\xi_m \cong \frac{\varphi_0 l}{\gamma_1^*} \quad (14)$$

Примечательно, что эти формулы не зависят от природы сил, действующих на частицы и выражают собой “закон сохранения массы” примесей.

Приравнивая правые части (4) и (5) с учетом (11), получим уравнение для $\xi^*(t)$:

$$\frac{\gamma_1^* l}{b} \cdot \frac{d\xi^*}{\left[\varphi_0 + \gamma_1^* \ln(1 - \xi^*) \right] f} = dt, \quad (15)$$

где f – сила, действующая на частицу в окрестности границы ξ – слоя, то есть $f = f(\xi)$.

Интегрируя (15) с учетом этого, найдем $\xi^*(t)$, а затем согласно (11) и конечную зависимость $\varphi(t)$. Так в общем виде решается поставленная исходная задача.

Рассмотрим частные случаи (1).

а) Незаряженные частицы. В этом случае, ввиду $q = 0 \Rightarrow \rho = 0 \Rightarrow \frac{dE}{dX} = 0 \Rightarrow E = \text{const} \Rightarrow$

$f \equiv 0$, то есть электроочистка в однородном поле при электронейтральности частиц невозможна.

б) Заряженные частицы. Пусть $q \neq 0$, тогда ξ – слой зарядится противоположно знаку электрода, на который оседают частицы. В межэлектродном пространстве возникает двухслойная структура: твердая фаза (при твердых примесях) – I, и жидкая – II с плотностью зарядов – ρ_1 и ρ_2 соответственно.

Помимо объемных зарядов на границе раздела фаз из-за разности времен электрической релаксации фаз $\tau_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / \sigma_1$, и $\tau_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 / \sigma_2$ появится и поверхностный заряд (см. ниже).

Находим напряженности $E_I(x)$, $E_{II}(x)$ и $E(\xi)$ в слоях и на их границе.

Очевидно,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}^{(1)},$$

где \vec{E}_0 – напряженность в отсутствие ξ –слоя, $\vec{E}^{(1)}$ – поправка, обусловленная его появлением.

Зона I.

$$\frac{dD_I^{(1)}}{dx} = \rho_1 \Rightarrow D_I^{(1)} = \rho_1 x + c', \quad x \in [0; \xi],$$

$$D_I^{(1)} \Big|_{x=0} = 0 \Rightarrow c' = 0 \Rightarrow D_I^{(1)} = \rho_1 x.$$

Зона II.

$$\frac{dD_{II}^{(1)}}{dx} = \rho_2 \Rightarrow D_{II}^{(1)} = \rho_2 \cdot x + c'', \quad x \in (\xi; l).$$

На границе раздела имеем

$$\begin{aligned} D_{II}(\xi) - D_I(\xi) &= j(\tau_2 - \tau_1) = \sigma_q \Rightarrow \\ \Rightarrow \rho_2 \xi + c'' - \rho_1 \xi &= \sigma_q \Rightarrow c'' = \rho_1 \xi - \rho_2 \xi + \sigma_q \Rightarrow \\ D_{II}^{(1)} &= \rho_1 \xi + \rho_2 (x - \xi) + \sigma_q \Rightarrow \\ E_{II}^{(1)}(x) &= \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} [\rho_1 \xi + \rho_2 (x - \xi) + \sigma_q], \quad x \in [\xi, e]. \end{aligned} \quad (16)$$

Отсюда следует

$$E(\xi) = E_0 + \frac{\rho_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \xi, \quad (17)$$

где

$$E_0 = \frac{U}{l} + \frac{\sigma_q}{\varepsilon_0 \varepsilon_2}, \quad (18)$$

где U – разность потенциалов. Поляризационная сила (1)

$$f_p = P \frac{dE_{II}(x)}{dx} \Big|_{x=\xi} = \frac{P}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \cdot \rho_2.$$

Учитывая, что дипольный момент $P \sim E$, а плотность $\rho_2 \sim q\varphi$, для полной силы получим

$$f = (1 + \alpha) \cdot qE(\xi). \quad (19)$$

Если речь идет о плоском конденсаторе при малых концентрациях примесей в (19) α – можно пренебречь.

Подставив (19) в (15) с учетом (17), получим

$$\frac{\gamma_1^* l}{qb} \cdot \frac{d\xi^*}{\left[\varphi_0 + \gamma_1^* \ln(1 - \xi^*) \right] (E_0 - A\xi^*)} = dt, \quad (20)$$

где обозначено

$$A = -\frac{\rho_1 l}{\varepsilon_0 \varepsilon_2}. \quad (21)$$

Развиваемые здесь теоретические представления пригодны и при больших концентрациях, однако на практике концентрации очищаемых жидкостей составляют проценты и меньше. Поэтому с большей точностью до $\varphi \sim 10\%$ в (20) $\ln(1 - \xi^*) \cong -\xi^*$, что сильно упрощает интегрирование уравнения (20). Окончательный результат таков:

$$\xi(t) = \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 - \nu e^{-\lambda t}} \cdot \xi_m, \quad (22)$$

где ξ_m – максимальная толщина слоя, то есть $\xi_m = \xi \Big|_{t \rightarrow \infty}$, что совпадает с полученным выше значением (14), в котором $\gamma_1^* \approx 1$, так как по плотности $\gamma_1 \cong \gamma$. Кроме того, обозначено

$$\nu \equiv \frac{A\varphi_0}{E_0}; \quad \lambda \equiv \frac{bqE_0(1 - \nu)}{l}. \quad (23)$$

Далее, согласно (11)

$$\varphi^* = \frac{(1-\nu)e^{-\lambda t}}{1-\nu e^{-\lambda t}}, \quad (24)$$

где введена нормированная на φ_0 концентрация

$$\varphi^* \equiv \varphi / \varphi_0. \quad (25)$$

Отсюда видно, что в области спада $\varphi^*(t)$ зависимость (24) отличается от традиционной (2), (3). С учетом сделанных в п.1 предположений можно ожидать

$$\varphi^* = \begin{cases} \frac{(1-\nu)e^{-\lambda t}}{1-\nu e^{-\lambda t}}, & 0 \leq t \leq t_0, \\ \frac{(1-\nu)e^{-\lambda t_0}}{1-\nu e^{-\lambda t_0}}, & t \geq t_0, \end{cases} \quad (26)$$

где время t_0 , как отмечалось характерно для случая очистки в протоке. Его можно оценить по времени, за которое концентрация (по формуле (2)) падает в e раз, или экспериментально по времени наступления $\varphi(t) = \text{const}$. Время прохождения жидкости через электрофильтр не должно быть меньше t_0 . Кроме того, хотя нами нигде это не учтено, следует иметь в виду, что параметры и при проточной очистке должны также зависеть от расхода жидкости Q , но при данном Q характер зависимости (24) должен сохраниться. Поэтому представляет интерес сопоставление этой зависимости с экспериментальными, например, рис. 1, кривая 1. При этом нет смысла находить теоретически параметры ν и λ . Для этого потребовались бы некоторые чисто физические эксперименты. Однако правильность хода кривой $\varphi(t)$ можно надежно установить методом наименьших квадратов.

3. Сравнение с экспериментом. Разрешив (24) относительно $e^{-\lambda t}$ и прологарифмировав, получим:

$$\lambda t - \ln[1 - \nu(1 - \varphi^*)] + \ln \varphi^* = 0. \quad (27)$$

Возводя (27) в квадрат, затем усреднив по экспериментальным параметрам t и φ^* , ставим задачу об отыскании минимума функции

$$\overline{(\lambda t - \ln[1 - \nu(1 - \varphi^*)] + \ln \varphi^*)^2} = \min(\lambda, \nu).$$

Продифференцировав это выражение по λ и ν составим систему метода наименьших квадратов:

$$\begin{cases} \lambda \cdot \overline{t^2} + \nu \cdot \overline{t(1 - \varphi^*)} = \overline{-t \ln \varphi^*} \\ \overline{\lambda t(1 - \varphi^*)} + \nu \overline{(1 - \varphi^*)^2} = \overline{-(1 - \varphi^*) \ln \varphi^*}. \end{cases} \quad (28)$$

По данным графика (рис.1, кривая 1) составим табл. 1.

Таблица 1. Данные нормированной на φ_0 концентрации примеси φ^* при различных временах обработки t

№	t , мин	φ^*
1	5	0,72
2	10	0,58
3	15	0,42
4	20	0,32

Средние значения находим по общим формулам типа

$$\bar{A} = \frac{\sum A_i}{n}, \quad (n = 4)$$

Система (28) принимает вид

$$\begin{cases} 187,5\lambda + 6,975\nu = 10,6875 \\ 6,975\lambda + 0,2634\nu = 0,3983 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \lambda = -0,0501 \\ \nu = 0,1845 \end{cases}$$

Формула (24) принимает вид

$$\varphi_{теор}^* = \frac{0,815 \cdot e^{-0,0501t}}{1 - 0,1845e^{-0,0501t}} \quad (29)$$

В табл. 2 приведены значения $\varphi_{теор}^*$, вычисленные по этой формуле и экспериментальные (кривая 1).

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений φ^* при различных временах t обработки жидкости в электрофильтре

$t, \text{мин}$	5	10	15	20	25	30	35
$\varphi_{экс}^*$	0,72	0,58	0,42	0,32	0,30	0,30	0,35
$\varphi_{теор}^*$	0,74	0,57	0,42	0,32	0,25	0,19	0,15

Из табл. 2 видно, что до $t = t_0 = (20 - 25)$ мин теоретическая кривая (29) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Расхождения начинаются при $t \geq 22$ мин, в то время как по (29) экспонента

$$e^{-0,05t} = e^{-\frac{t}{t_0}} \Rightarrow t_0 = \frac{1}{0,05} = 20 \text{ (мин)},$$

что хорошо согласуется с трактовкой t_0 .

Таким образом, окончательно в соответствии с (26) и (29):

$$\varphi^* = \begin{cases} 0,815e^{-0,0501t/(1-0,1845e^{-0,0501t})}, & t \leq 20 \text{ мин} \\ 0,32, & t \geq 20 \text{ мин} \end{cases}$$

4. Заключение. Предлагаемая теоретическая модель электроочистки даже в простейшем варианте качественно хорошо согласуется с опытными данными. Есть основания полагать, что дальнейшее ее усовершенствование (учет движения жидкости) позволит успешно обобщить обширный экспериментальный материал по электрофильтрам в целях их более эффективного практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. М., 1968.
2. Верецагин И.П. и др. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М., 1974.
3. Левитов В.И. и др. Дымовые электрофильтры. М., 1980.
4. Болога М.К., Берил И.И., Циуляну К.И. Электросепарация восков из подсолнечного масла // Электронная обработка материалов. 1995. № 2. С. 59–61.
5. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Релаксационные процессы в электрофильтрах. Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей // Сб. докладов VI Международной научной конференции, июнь 2000 г. С-Петербург, 2000. С. 210–213.
6. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2001. № 5. С. 34–39.
7. Тихонов Л.И., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М., 1972.

Поступила 29.05.2001

Summary

The model of dielectric liquid purification in an electric field from mechanical impurities taking into account the thickness of precipitated layer of impurities at the electrodes is considered. The calculating dependencies which are in a good agreement with the experimental data are obtained. These dependencies can be used for a practical design.

РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД НА ДНЕ ОКЕАНА. ЧАСТЬ I (ПРОБЛЕМЫ ГЛУБОКОВОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА)

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

Введение

В связи с открытием донных месторождений железо-марганцевых конкреций (ЖМК), а затем – глубоководных сульфидных руд (ГСР), возник большой интерес к разработке средств и методов их добычи с больших глубин (2000–6000 м) океана. Для развитых стран может стать реальностью добыча в глубоководных районах океана ЖМК, комплексных руд на никель-кобальт-медь. Особый интерес представляет создание метода разработки рудных тел ГСР, хотя это и наиболее сложная проблема.

Природные явления, в результате которых на дне океана формируются отложения сульфидных руд, связаны с геотермальной конвекцией (ГТК) под морским дном [1–4]. ГТК данного типа вызывается циркуляцией морской воды, проникающей сквозь трещиноватые породы океанической коры, и осуществляется за счет тепла, сопровождающего образование новой литосферы в спрединговых центрах. Рудообразующие гидротермальные системы резко локализованы там, где значения термоградиентов аномально высоки, а проницаемость коренной породы увеличивает гидротермальную активность от низкоинтенсивного начального уровня ($< 200^{\circ}\text{C}$) до высокоинтенсивного, характеризующегося большими температурами (> 200 до 400°C), и где скорость и мощность потока достаточны для поддержания химических реакций, которые продуцируют кислоту, создающую металло-содержащие первичные гидротермальные растворы. Серии минеральных фаз с сульфидами и оксидами в качестве высоко- и низкотемпературных кратных членов соответственно осаждаются на глубинах 4000–6000 м вдоль линии аквеллинга и в зоне разгрузки однофазных систем по мере разбавления растворов нормальной морской водой. Эти осаднения формируются в виде отдельных башен, холмистых полей, корковых (толщиной 50–300 мм) отложений на коренных базальтах.

По химическому составу выявлены 4 минеральные ассоциации:

- 1) свежие полиметаллические массивные сульфиды, включающие (по сухому весу) около 50% сульфидов железа (пирит и марказит);
- 2) благородные металлы, включая серебро и золото, ассоциирующие с фазами сульфидных минералов;
- 3) сульфаты, включающие хлоратные смеси меди, железа и цинка в качестве главных компонентов;
- 4) гидратированные окислы железа, образующиеся при низкотемпературном изменении первичных сульфидных фаз.

Там, где находятся основные запасы сульфидных руд, придонный слой содержит много сероводорода, горячая вода, извергаемая из недр дна, содержит большое количество темного взвешенного вещества, концентрация которого достигает 200 мг/л.

Часто в рифтовых зонах, к которым приурочены сульфидные постройки, велика и скорость накопления осадков (терригенный материал) из тонкозернистых глинистых алевроитов, обогащенных органическим веществом. Под воздействием горячих гидротерм в этих осадках резко ускоряются процессы нефте- и газообразования, происходит термолиз рассеянного органического вещества.

По данным [2], куски сульфитной руды, отломанные от выступов подводных башен, часто пропитаны нефтеподобными субстанциями. Они загораются от спички и горят дымным пламенем. На дне рифтовых долин наблюдаются мощные газовые факелы.

Таким образом, и для механического горнодобывающего оборудования, и для электро-взрывного оборудования, обеспечивающего использование при добыче разрядно-импульсные технологии, условия работы весьма неблагоприятны. Следовательно, поиск средств, позволяющих осуществлять эффективную добычу богатых металлами сульфидных руд на дне океана, должен проводиться. Он актуален.

Физические ограничения для электрических взрывов.

Выделим физические ограничения для эффективного воспроизводства электрических взрывов на дне океана в зонах рудных проявлений:

- химически активная (агрессивная) геотермальная вода, содержащая значительное количество углеводородов, отличающаяся повышенной электропроводностью, затрудняющей начальную стадию электрического разряда в жидкости, ограничивающая также круг доступных для использования в аппаратуре материалов;

- высокое гидростатическое давление (50–60 МПа), также осложняющее воспроизводство разрядов, уменьшающее эффективность электровзрывного преобразования энергии [5], потенциально снижающее также надежность техники больших токов и высоких напряжений;

- высокая вероятность попадания в зону с повышенной температурой ($> 150^{\circ}\text{C}$), что приведет к дополнительным осложнениям в обеспечении изоляции по высокому напряжению;

- чрезвычайно затрудненная связь с поверхностью, требующая обеспечения высокой автоматизации процессов преобразования, накопления и выделения энергии в заданном (постоянно изменяющемся в пространстве) месте, а также изменения параметров воздействия на объект обработки (добываемую руду) в зависимости от хода конкретного технологического процесса;

- высокая вероятность попадания добывающей системы или ее элементов в сильные разнонаправленные на различных глубинах течения, что усложняет задачу создания кабельных и трубопроводных линий, связывающих донные и придонные агрегаты с базовым судном.

Перечисленные выше неблагоприятные условия первичны. Вторичными, но столь же серьезными, необходимо назвать, во-первых, неизбежно возникающие условия ограниченного объема герметичных отсеков, в которых можно разместить высоковольтную технику, где электроизоляция – самостоятельная проблема; во-вторых, ограничения уровня мощности, передаваемой с базового судна на дно к агрегатам-потребителям электроэнергии по кабель-тросам, противостоящим вредному воздействию воды, течений, веса технологических агрегатов при погружении и собственному.

Пути преодоления ограничений.

Высокое гидростатическое давление у дна океана, как и соленость морской воды идентично влияют на предпробойную стадию электрических разрядов, поскольку прямо либо косвенно увеличивают электропроводность среды. Среда с высокой электропроводностью существенно затрудняет пробой и конденсатор может разряжаться через среду без возникновения электрического пробоя, что приводит к не взрывному характеру трансформации электрической энергии в механическую и другие ее виды. Однако отделение и дробление ГСР на дне океана возможно только при взрывном режиме электрических разрядов. В то же время на дне океана невозможно разместить электрооборудование, несущее в своем составе большие конденсаторные батареи-накопители энергии и соответственно мощные и громоздкие зарядные устройства для них.

Следовательно, необходимо применить дополнительные источники энергии с более высокими по плотности запасаемой (потенциальной) энергии параметрами.

К таким дополнительным источникам энергии можно отнести взрывающиеся проволочки и “не боевые” химические взрывчатые вещества (ХВВ), которые должны удовлетворять таким требованиям:

- 1) плотность энергии не меньше 4000 Дж/г;
- 2) взрывное выделение их энергии должно инициироваться даже беспробойным электрическим разрядом конденсатора умеренной (“разумной” – для условий дна океана) емкости, которая может обеспечить частоту посылок импульсов 1–5 Гц, заряжаясь от зарядного блока соответствующего вышеприведенным ограничениям;

3) быть жидкотекучими, но не разрушаемыми морской водой, соответствующей зоне добычи ГСР;

4) как исходные ХВВ, так и продукты их взрыва с электроразрядным инициированием должны быть не токсичными, экологически безопасными;

5) ХВВ и их компоненты должны быть безопасными в хранении на борту судна и при транспортировке к добывающим агрегатам, а взрыв их инициироваться только мощными электрическими разрядами со строго определенными параметрами в узкой зоне варьирования ими, то есть это должна быть некая новая форма взрыва – электроразрядно-химический взрыв (ЭРХВ);

6) газовыделение таких ХВВ и ЭРХВ должно быть максимальным, выполняющим заметную долю работы по подъему добытых на дне ГСР на океаническую поверхность.

Взрывающиеся проволочки не соответствуют даже условию 1), хотя проблему инициирования разряда в соленой воде в принципе позволяют решать. И тогда под эти перечисленные требования пришлось разрабатывать составы (рецепты) химических компонентов в смесях активных, но инертных по отношению к процессу быстрого выделения энергии веществ. При этом должно было обеспечиваться общее требование к составам ХВВ – после инициирования электрическим разрядом должна происходить в целом экзотермическая реакция.

Таким образом, последовательно рассмотрим особенности свободного электрического разряда; электрического разряда, инициируемого взрывом проволочки и разряда с добавлением в канал ХВВ.

Влияние гидростатического давления. Свободный электрический разряд.

Электрический разряд моделировался в соответствии с моделью [6–8], причем использовались зависимости, влияющие непосредственно на скорость расширения канала. А затем – через радиус канала и газокINETическое давление – проявлялось влияние внешнего давления на остальные разрядные характеристики.

Для “чистоты” вычислительного эксперимента по выявлению степени влияния внешнего давления именно на разрядные характеристики (а не на предпробойные явления) в данном анализе начальные параметры канала оставались неизменными. Это связано еще и с тем, что в случае возможной высокой эффективности преобразования энергии возникнет частичная задача обеспечения заданных значений начальных параметров канала другими средствами. Либо наоборот – при недостаточной эффективности работы генератора – ввести в канал дополнительную энергию от иного источника.

С целью ориентировочного учета свойств среды – наличие в воде углеводов (условно такая среда была названа “маслянистой жидкостью” (МЖ), несколько изменялась зависимость электропроводности плазмы от температуры. В маслянистой жидкости с содержанием углерода эффективный потенциал ионизации вещества должен быть ниже по сравнению с чисто водяной плазмой, так как $I_C = 11,26$ эВ, $I_H = 13,95$ эВ, $I_O = 13,61$ эВ. Поэтому в знаменателе соответствующего уравнения показатель степени экспоненциального слагаемого принимался для маслянистой жидкости равным $(6,1/T)$ вместо $(7,1/T)$ – для воды. В остальные уравнения входят иные параметры среды: плотность, скорость звука, теплоемкость, “окно прозрачности” вещества по тепловому излучению и др. В данных исследованиях они не изменялись и принимались такими же, как для воды.

Моделировался разряд емкостного накопителя энергии с параметрами: $U_0 = 30$ кВ, $C = 1$ мкФ, $L = 2,5$ мкГ, $I_p = 0,5; 1,0$ и $3,0$ см в воде и в маслянистой жидкости. Внешнее (гидростатическое) давление принималось равным $0,1; 1,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0$ МПа. Результаты расчетов обобщены в табл. 1 и 2, где приведены максимальные значения давления в канале, температуры, скорости расширения, мощностей электрической и механической, тока, длительности первого полупериода колебаний тока, эффективность преобразования запасенной конденсатором энергии в электрическую и механическую за первый полупериод, а также времена наступления указанных максимумов.

Сразу же следует обратить внимание на следующее.

С повышением гидростатического давления для обеспечения заданной точности необходимо постоянно подстраивать режим интегрирования, несмотря на использование алгоритма автоматического выбора режима. Анализ показывает, что эта сложность связана с повышением скорости обменных процессов, а это в свою очередь приводит к пульсации температуры, давления, скорости и радиуса канала.

Из рассмотрения табл. 1 следует, что при $p_{ec} = 0,1$ МПа практически отсутствует различие характеристик разрядов в воде и в маслянистой жидкости.

При повышении гидростатического давления развитие разряда затрудняется и появляется вначале незначительное различие характеристик разряда в воде и маслянистой жидкости, которое

постепенно становится очень заметным. Так, время наступления максимумов температуры при повышении внешнего давления до 50 МПа увеличивается от значения 0,5 мкс до 9,0 мкс для воды и до 7,3 мкс для МЖ; от значения 5,25 мкс соответственно до 12,3 и 10,5 мкс увеличивается длительность первого полупериода колебаний тока. А как следует из рассмотрения данных табл. 2, различие наблюдается в основном по времени достижения экстремальных значений характеристик.

Представляет интерес “провал” в максимумах давления и температуры при $p_{ec} \sim 30$ МПа с одновременным появлением пульсаций канала при $p_{ec} > 300$ МПа.

Имеется особенность во влиянии длины канала разряда на разрядные характеристики при $p_{ec} = 50$ МПа (табл. 2). Так, при разряде в воде с увеличением длины канала разряда наблюдается “ожидаемое” снижение максимума давления в канале. При разряде в МЖ наблюдается вначале неожиданное увеличение давления на 30%, а затем уменьшение – на 20%. Аналогично изменяется и максимум осевой температуры в канале. Такие изменения давления и температуры сопровождаются пульсациями канала разряда, которые были обнаружены и ранее [10].

Необходимо подчеркнуть, что все варианты рассчитывались при одинаковых параметрах единичного канала разряда: $r_0 = 10^{-4}$ м и $T_0 = 10^4$ К, а число частиц в канале N_0 задавалось пропорциональным внешнему давлению p_{ec} . Поскольку значения r_0 и T_0 могут зависеть от p_{ec} , а это пока не учтено моделью, полученные результаты следует рассматривать как рекогносцировочные, позволившие установить общую тенденцию влияния высокого гидростатического давления на развитие активной стадии свободного электрического разряда в жидкости.

Оказалось, что это влияние неблагоприятно для свободного разряда и исследования продолжались в направлении решения этой проблемы с целью реализации потенциально высоких возможностей электрического разряда в качестве инструмента разработки ГСР на дне океана. Для этого были проведены экспериментальные исследования по разрушению модельных образцов электрическими разрядами под высоким гидростатическим давлением. Для исключения влияния предпробивных потерь все разряды инициировались тонкими медными проволочками диаметром $d = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м, длиной $l_n = 25$ мм как в воде, так и в МЖ.

На рис. 1 приведены кривые зависимости величины радиуса канала разряда во времени от уровня внешнего давления. Как видно из этих экспериментальных данных, радиус канала разряда по мере увеличения гидростатического давления существенно уменьшается, сокращается общая длительность канальной стадии и, главное, не развивается послеразрядная полость, при захлопывании (коллапсе) которой возникают вторичные волны давления. Эти волны давления так же, как и первичные, выполняют работу по разрушению минеральных сред.

По экспериментальным данным скорость ударной волны с повышением внешнего давления увеличивается, в частности в воде при 50 МПа она на 12% больше, чем при нормальном давлении, хотя скорость движения стенки канала разряда уменьшается. Этот парадоксальный, на первый взгляд, экспериментальный факт можно объяснить уменьшением нерастворенной газовой фазы в жидкости по мере увеличения внешнего давления.

Давление на фронте первичных волн сжатия на расстоянии 10 мм от канала разряда с увеличением гидростатического давления в воде (рис. 2) увеличивается при 20 МПа в 1,06 раза, но при давлении 50 МПа – в 2,1 раза.

В рамках этих же экспериментальных исследований были установлены изменения разрушаемости модельных образцов твердого тела (полиметилакрилат) под действием электрических взрывов в зависимости от величины внешнего гидростатического давления. Результаты исследований представлены на рис. 3. Площадь вновь образованной свободной поверхности по мере увеличения внешнего давления уменьшается по сравнению с ее величиной при прочих равных условиях при нормальном давлении: для $p_{ec} = 20$ МПа – в 1,61 раза, для $p_{ec} = 50$ МПа – в 1,79 раза. Это однозначно свидетельствует, что разрушаемость твердого тела под действием электрических взрывов по мере увеличения внешнего давления всегда будет уменьшаться. Это следствие того, что исчезают вторичные волны давления, а твердое тело, находящееся в условиях объемного сжатия, лучше противостоит разрушающему действию первичных электровзрывных волн давления (хотя и более интенсивных в таких условиях (см. рис. 2), поскольку последние часть своей энергии затрачивают на преодоление этих сил сжатия до появления в твердом теле растягивающих напряжений, которые, собственно, и производят разрыв связей частиц твердого тела.

Таблица 1. Влияние гидростатического давления на разрядные характеристики

$p_{сc}$, МПа	$p_m, 10^4$ МПа	t_p , мкс	$T, 10^4$ К	t_T , мкс	$r_m', 10^3$ м/с	t_s , мкс	$P_{эл}, 10^8$ Вт	$t_{Pэл}$, мкс	$P_{мх}, 10^7$ Вт	$t_{Pмх}$, мкс	I_m , кА	t_I , мкс	τ_1 , мкс	$\eta_{эл}$	$\eta_{мх}$
0,1	6,6	0,27	0,68	0,52	0,47	0,52	0,26	1,52	0,74	2,13	16,8	2,13	5,25	0,178	0,066
	6,6	0,27	0,67	0,54	0,47	0,54	0,26	1,54	0,73	2,18	17,0	2,18	5,26	0,176	0,066
1,0	6,5	0,32	6,65	0,57	0,47	0,57	0,26	1,58	0,74	2,20	16,9	2,20	5,30	0,178	0,066
	6,5	0,30	6,40	0,60	0,47	0,60	0,26	1,60	0,73	2,28	17,2	2,28	5,40	0,176	0,066
10	3,6	3,10	6,15	3,45	0,38	3,45	0,26	3,45	0,70	4,00	16,9	5,10	7,20	0,174	0,058
	4,4	1,06	6,20	1,40	0,43	1,40	0,26	2,09	0,70	2,83	17,5	2,53	5,90	0,174	0,064
20	3,30	3,44	6,00	3,44	0,37	3,93	0,26	3,44	0,65	3,93	17,1	5,00	7,15	0,173	0,056
	3,47	2,36	6,00	2,69	0,38	2,69	0,25	3,11	0,66	4,08	17,6	4,08	7,00	0,172	0,061
30	3,26	3,23	5,90	3,57	0,35	4,09	0,26	3,57	0,65	4,09	16,8	4,09	7,30	0,174	0,057
	3,30	2,96	5,90	3,30	0,36	3,75	0,25	3,30	0,64	3,75	17,3	4,79	6,90	0,172	0,056
50	4,58	8,03	6,20	9,04	0,34	9,04	0,26	9,04	0,71	9,60	17,3	9,60	12,3	0,185	0,059
	4,76	6,60	6,30	7,28	0,34	7,28	0,26	7,28	0,71	7,70	16,7	8,80	10,5	0,182	0,057

Таблица 2. Влияние длины канала разряда на разрядные характеристики

l_p , см	$p_m, 10^4$ МПа	t_p , мкс	$T_m, 10^4$ К	t_T , мкс	$r_m', 10^3$ м/с	$P_{эл}, 10^8$ Вт	$t_{Pэл}$, мкс	$P_{мх}, 10^7$ Вт	$t_{Pмх}$, мкс	I_m , кА	t_I , мкс	τ_1 , мкс	$t_{r'}$, мкс	$\eta_{эл}$	$\eta_{мх}$
0,5	4,58	6,11	6,20	7,00	0,36	0,133	7,00	0,37	7,5	17,7	7,50	10,5	6,80	0,094	0,032
	3,60	4,04	5,97	4,38	0,13	0,130	4,38	0,34	4,8	17,4	5,86	7,9	4,38	0,090	0,029
1,0	4,58	8,03	6,20	9,04	0,34	0,260	9,04	0,71	9,6	17,3	9,60	12,3	9,04	0,185	0,059
	4,76	6,60	6,30	7,28	0,34	0,260	7,28	0,71	7,7	16,6	8,80	10,5	7,28	0,182	0,057
3,0	4,14	15,3	5,89	15,7	0,27	0,670	15,7	1,74	16,2	14,6	16,2	19,2	16,2	0,496	0,162
	3,96	11,2	5,80	12,7	0,28	0,660	12,3	1,67	12,7	14,6	13,7	16,0	12,7	0,487	0,158

Примечание: Верхнее число – для воды, нижнее – для МЖ (для табл. 1 и 2); расчет при $p_{сc} = 50$ МПа (для табл. 2).

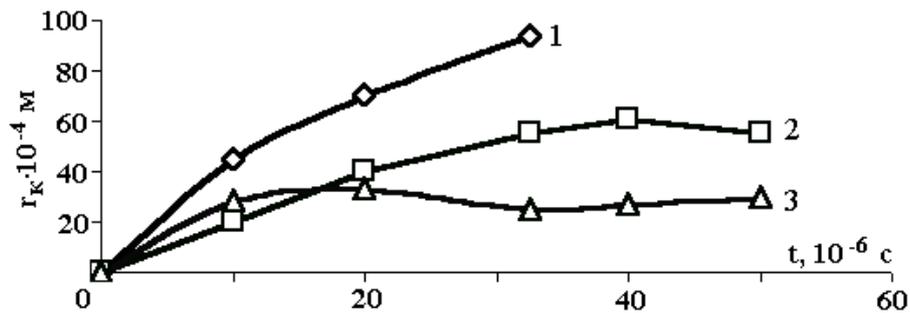


Рис. 1. Рост радиуса канала разряда во времени в зависимости от внешнего давления P , МПа: 1 – 0,1; 2 – 20; 3 – 50.

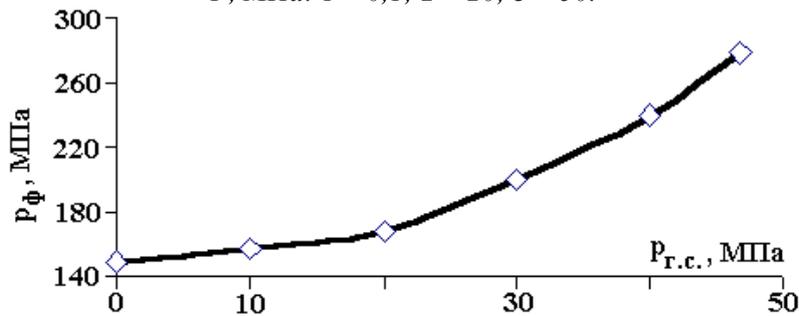


Рис. 2. Зависимость давления фронта электровзрывной волны от гидростатического давления.

В попытке преодолеть указанные ограничения для глубоководного электрического взрыва были более детально проанализированы возможности применения взрывающихся проволочек.

Электрический взрыв проволочек при высоком гидростатическом давлении.

Исследовался [11] подводный электрический взрыв медной и алюминиевой проволочек диаметром 0,2 мм в разрядном контуре с параметрами: $C = 22$ мкФ, $L = 10$ мкГ, $U_0 = 30$ кВ и канальными начальными условиями $r_0 = 0,1$ мм, $T_0 = 9,9 \cdot 10^3$ К, при гидростатическом давлении $p_{г.с.} = 50$ МПа.

Расчеты показали, что медный проводник взрывается позже алюминиевого, из-за чего обрываемый медным проводником и перебрасываемый в разрядный канал ток оказывается по величине большим.

При одновременном и постепенном увеличении длин взрывающихся проводников и канала расчетным путем находилась предельная длина, при которой разряд еще развивается. Для медной проволочки эта длина оказалась равной $l_p = 90$ мм, алюминиевой – $l_p = 70$ мм.

Под высоким давлением электровзрыв медной проволочки позволяет достичь лучшего согласования режимов расчетных и экспериментальных.

Для проволочки длиной 90 мм были достигнуты такие максимальные значения разрядных характеристик: тока – 33,7 кА в момент времени $t = 50$ мкс, электрической мощности – 154 МВт, механической мощности – 38 МВт, температуры – $35,7 \cdot 10^3$ К, давления – 184 МПа, скорости расширения канала – 150 м/с. К концу первого полупериода колебаний тока – $t = 84$ мкс, давление в канале снижается до 72 МПа, а температура – до $20 \cdot 10^3$ К. При этом скорость расширения канала – $v_k \sim 55$ м/с; к этому моменту времени радиус канала вырос до $r_k = 4$ мм. Поступило в канал и преобразовалось в работу расширения 50 и 14% запасенной конденсатором энергии. К моменту времени $t = 200$ мкс эффективность преобразования энергии возросла до 89 и 18% соответственно.

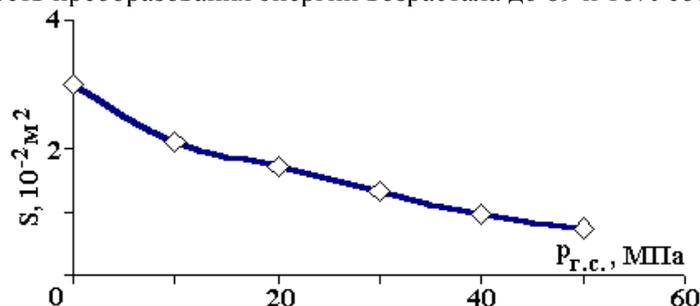


Рис. 3. Зависимость площади электровзрывного разрушения образцов от гидростатического давления.

Из сопоставления одноименных характеристик подводных разрядов при $p_{sc} = 50$ МПа с электровзрывом проволоочки и без него следует, что даже при увеличенной в 13 раз длине канала разряда (с 7 до 90 мм) наблюдается значительный – более чем на порядок величины – рост мощностей. Особенно сильно – с 11 до 89% возрастает доля поступившей в канал к моменту времени 200 мкс энергии конденсатора. Соответственно – с 2,4 до 18% возрастает эффективность преобразования электрической энергии конденсатора в работу расширения канала.

При подводном электровзрыве алюминиевой проволоочки длиной 70 мм, по сравнению с электровзрывом медной, максимальные значения одноименных характеристик отличаются незначительно. Несколько меньше доли поступившей к моменту времени 200 мкс в канал электрической энергии и работы расширения канала – 78 и 15% соответственно.

Эффективность преобразования энергии при глубоководном электровзрыве медной и алюминиевой проволоочки с $l_p = 7$ мм практически такая же, как при глубоководном разряде с каналом такой же длины.

Тем не менее, хотя взрывающиеся проволоочки не решают главные проблемы, ограничивающие использование электрических взрывов при разработке подводных месторождений сульфидных руд, но все же обеспечивают развитие относительно длинных разрядных каналов, чем способствуют повышению эффективности преобразования энергии запасенной конденсатором. Именно эта их особенность должна быть использована при разработке способа ввода дополнительной энергии в канал разряда с помощью химических составов, взрывообразно сгорающих в плазме разряда.

Модель разряда с добавлением энергии экзотермических химических реакций.

Конденсаторы по плотности запасаемой энергии значительно уступают ХВВ, в связи с чем масса (или объем) генератора импульсов тока может на порядок величины превышать массу (или объем) ХВВ с тем же запасом энергии. Применительно к задачам освоения дна Мирового океана с глубинами до 6000 м и гидростатическим давлением до 62 МПа выигрыш от снижения массы генератора импульсных токов (ГИТ) при использовании добавок энергии ХВВ может быть весьма значительным.

Обычно электрическую искру применяют только для детонации ХВВ, когда подведенной электрической энергией практически пренебрегают. Однако при глубоководных электрических разрядах с добавками ХВВ соотношение электрической и химической энергий может быть 1:1. Динамика же такого разряда будет значительно отличаться как от динамики обычного подводного электрического разряда при атмосферном или повышенном давлении, так и от динамики подводного взрыва только ХВВ. Для возможности “сшивания” процессов выделения джоулевого тепла в разрядном канале и одновременном освобождении в нем химической энергии ХВВ необходимо детально проанализировать и различия, и общие стороны этих процессов.

В качестве характерной величины для ХВВ принимается запас энергии $W_{ев}$, определяемый объемом или массой смеси в разряде. Скорость освобождения химической энергии, то есть мощность взрыва $P_{ев}$ зависит от формы заряда и скорости детонации. Расчетная скорость детонации D для детонирующего идеального газа и конденсированного взрывчатого вещества равна соответственно 3400 и 8000 м/с.

С целью упрощения расчетов (в целом аналогичных [6–8]) закон изменения во времени мощности взрыва аппроксимировался либо прямоугольным, либо трапецеидальным импульсом. Запас энергии $W_{ев}$, а также времена начала t_1 и конца t_2 взрыва в обоих случаях принимались одинаковыми.

Предполагалось, что при одновременном введении в разрядный канал джоулевого тепла и химической энергии взрыва их мощности складываются. Тогда уравнение баланса мощностей канала принималось

$$P_{ев} + P_{эл} = P_{вн} + P_{мех} + P_{л}. \quad (1)$$

Поскольку в расчетах предполагалось изменение значения $W_{ев}$, от которого зависит длительность импульса взрыва t_u , то использовалось известное соотношение

$$t_u \sim W_{ев}^{1/3}. \quad (2)$$

По данным [9] эффективный показатель адиабаты вещества γ после взрыва детонирующего идеального газа и конденсированного ВВ равен соответственно 1,4 и 1,25. Для высокобризантных ВВ существует очень простая, но точная оценка давления и плотности по уравнению состояния идеального газа с показателем $\gamma \sim 3$. Такой большой разброс значений γ , а также возможность изменения

величины γ в процессе взрыва затрудняли точный расчет разрядных и взрывных характеристик. Поэтому принималось, что до начала взрыва для плазмы канала подводного разряда $\gamma = 1,26$; после начала взрыва для смеси водяной плазмы и продуктов детонации $\gamma = 1,7$. Влиянием продуктов взрыва на зависимость электропроводности плазмы от температуры и давления, как и на характер потерь энергии из канала излучением, пренебрегали.

То есть уточнение модели разрядного канала при добавлении энергии ВВ в канал подводного разряда фактически сводилось к появлению дополнительного слагаемого в балансе мощностей и изменению эффективного показателя адиабаты.

Исследовался глубоководный электрический разряд при ($p_{cc} = 50$ МПа) с такими параметрами: $C = 22$ мкФ, $U_0 = 30$ кВ ($W_k \approx 10$ кДж), $L = 10$ мкГ, $l_p = 3$ мм. При начальных условиях $r_0 = 0,1$ мм, $T_0 = 9,9 \cdot 10^3$ К. Столь небольшая длина разрядного канала выбрана из соображений возможности его образования под высоким гидростатическим давлением в соленой воде. Уровень энергии выбран из соображений минимизации весо-габаритных характеристик как погружного оборудования для ЭРХВ-обработки, так и оборудования, обеспечивающего хранение компонентов ХВВ и их приготовление, а также исходя из необходимости экономного расходования химреагентов из бортовых запасов.

К моменту времени $t \sim 6$ мкс температура плазмы электроразрядного канала превышает уровень $T \sim 12 \cdot 10^3$ К, что можно считать признаком дальнейшего устойчивого развития разряда.

Развившийся разряд имеет такие максимальные значения величин: тока – 44 кА в момент времени $t \sim 29$ мкс, электрической мощности – 6,5 МВт, механической мощности – 1,47 МВт, температуры – $38,2 \cdot 10^3$ К, давления – 300 МПа, скорости расширения канала – 257 м/с.

Принимается, что активная реакция взрывообразного горения ХВВ начинается в момент времени $t = 10$ мкс, поскольку значения температуры и давления в канале в этот момент времени близки к максимальным.

При прямоугольном импульсе мощности взрыва с запасом энергии $W_{es} = 10$ кДж и длительности процесса сгорания $t_D = 50$ мкс наблюдается следующее. Мощность подводимой к каналу суммарной энергии (электрической и химической) сразу же возрастает до 200 МВт и сохраняется на этом уровне во все время сгорания ХВВ. Давление, температура, скорость расширения канала к моменту времени $t = 10,5$ мкс достигает максимальных значений: 1470 МПа, $184 \cdot 10^3$ К, 1540 м/с соответственно. Максимум механической мощности – приблизительно 100 МВт появляется значительно позже, приблизительно к моменту времени $t \sim 30$ мкс.

К моменту времени $t \sim 200$ мкс значения физических величин в канале еще сравнительно велики: давление – 85 МПа, температура – 26 кК, механическая мощность – 2 МВт. К этому времени в канал разряда поступило около 50%, а в работу расширения канала преобразовалось 35% суммарной энергии конденсатора и ХВВ.

Прямоугольная форма импульса мощности – это чисто теоретический прием, а на практике реально может быть обеспечена трапецеидальная форма импульса мощности.

При трапецеидальной форме импульса взрывной мощности с запасом энергии 10 кДж, максимальное давление 1200 МПа разовьется к 19 мкс, а значения температуры и скорости расширения канала в это же время будут равны соответственно 195 кК и 1140 м/с. К моменту времени $t \sim 550$ мкс (на заднем фронте импульса мощности) в канал поступит 73% и в работу расширения преобразуется 33% энергии заряда ХВВ.

Таким образом, ввод в глубоководный разрядный канал энергии ХВВ позволит, в отличие от взрыва проволоочки, получить лучшие динамические и энергетические характеристики системы, более соответствующие нуждам добычных комплексов в зонах разработки ГСР. Однако составы таких веществ, отвечающие вышеперечисленным требованиям, пока не известны, их необходимо создавать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rona P.A. Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers // *Earth Science Rev.* 1964. V. 20. 1. P. 1–104.
2. Конюхов А.И. Геология Океана: загадки, гипотезы, открытия. М., 1969.
3. Технология добычи полезных ископаемых со дна озер, морей и океанов // *Под. общ. ред. В.В. Ржевского и Г.А. Нурока.* М., 1979.
4. Лисицын А.П., Соломатина Э.К. За “черными курильщиками в Атлантику”. // *Наука и жизнь.* 1990. 2. С. 33–36.

5. Исследовать физику электрического взрыва в углеводородных средах под высоким гидростатическим давлением и повышенной температуре окружающей среды с целью интенсификации процессов воздействия на нефтегазоносный пласт // Отчет /ПКБЭ АН УССР, рук. работы – П.П. Малюшевский, госр. № 01860023365. Николаев, 1988.
6. *Пастухов В.Н.* Исследование внутренней структуры канала электрического разряда в воде // Электронная обработка материалов. 1982. 4. С. 50–55.
7. *Пастухов В.Н., Пастухова Л.С.* Давление в расширяющемся канале с переменной симметрией от цилиндра к сфере // Электрооборудование судов. Труды НКИ, вып. 104. Николаев, 1975. С. 52–56.
8. *Пастухов В.Н.* Моделирование начальной стадии электрического разряда в воде // Электронная обработка материалов. 1982. 5. С. 61–65.
9. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
10. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1983.
11. Исследовать физические и технические особенности электровзрывного разрушения минеральных сред под высоким (до 50 МПа) давлением в морской воде // Отчет /ПКБЭ АН УССР, рук. работы – П.П. Малюшевский, госр. № 01890080933. Николаев, 1990.

Поступила 11.04.2001

Summary

This work offers theoretical and experimental analysis of conditions, which are necessary to produce electric explosion to use in extract works on the manifestation of deep-water sulfures. Physical conditions of ocean environment are not favourable to effective using of electric explosion as “tool of influence” to the substance. We grounded the way of problem’s solution – introduction in the canal of electric pulse chemical compositions, which have special qualities and throw out necessary quantity of energy during the fast burning.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

*Агрофизический научно-исследовательский институт РАСХН,
пр. Гражданский, 14, г. Санкт-Петербург, 195220, Россия*

Введение

Метод электрохимической активации (ЭХА) служит примером непосредственного применения электричества в технологических процессах, биологии и медицине, о котором неоднократно упоминал Б.Р. Лазаренко [1]. Возможность получения в электролизерах с разделительной полупроницаемой диафрагмой жидкостей с различными свойствами на основе как природных вод, так и специально приготовленных растворов привлекает в течение ряда лет как практиков, так и исследователей различного профиля [2–15]. К сожалению, до последнего времени многие физико-химические процессы, связанные с прохождением тока через подобную электрохимическую систему, и, особенно после его отключения, недостаточно ясны. Неоднократно отмечалось и об отсутствии существенных отличий свойств фракций от обычно используемых кислот и щелочей.

Методика

Для лабораторных исследований были разработаны и изготовлены несколько типов электролизеров, или, пользуясь принятым в этой области термином – электроактиваторов. На рис. 1 и 2 приведены два типа электроактиваторов для работы в стационарном режиме, а на рис. 3 – в протоке. На рис. 1,а приведен внешний вид, а на рис. 1,б – схема конструкции малогабаритного аксиального электроактиватора с объемом секций по 50 мл. Диафрагма выполнена из фильтровальной бумаги (50 слоев), а электроды – из титановой фольги. На рис. 2,а приведена фотография, а на рис. 2,б конструкция электроактиватора с прямоугольными камерами на 800 мл. Мембрану изготовляли из катионитовой ткани, выпускаемой промышленностью, типа МК, электроды изготовлены из титана. Общий вид проточного электроактиватора цилиндрической формы приведен на рис. 3,а. Там же можно видеть вставку из диэлектрика, позволяющую при необходимости существенно увеличивать объем обрабатываемой жидкости. На рис. 3,б приведена его конструкция. В каждом из отсеков предусмотрены входные и выходные патрубки. Аноды изготовлялись из графита или углеродной ткани [16], а катоды – из стали. Были выполнены и другие конструкции, в частности с графитовыми электродами производительностью до 100 л/час и более. Для создания равномерного потока через электролизер использовали перистальтические насосы различной производительности от 4 до 100 л/час. Обычная схема подобного эксперимента приведена на рис. 4. В работе использовали стандартные стабилизированные источники постоянного тока, а для больших токов (до 50 А) были изготовлены специальные источники питания. Обрабатывали следующие жидкости: дистиллированную и водопроводную воду (Санкт-Петербург), растворы Na_2SO_4 и NaNO_3 концентрацией от 0,5 до 15%, растворы морской соли, приготовленные на дистилляте (0,5%, аптечная упаковка, соль Черного моря), раствор, имитирующий по составу воду Мертвого моря (Израиль). Так как соленость его очень высока, то, согласно [17], готовили растворы концентрацией 260 г/л (26%) из двух основных компонентов: MgCl_2 – 135,2 г/л и NaCl – 78 г/л. Измерения рН и окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала Eh) проводили на стандартной аппаратуре (рН–метры со стеклянными и платиновыми электродами и электродами сравнения). Измерения проводились непосредственно после разделения фракций в отдельные емкости и в последующий период. Временные интервалы измерений видны на рис. 5–8. Герметизация фракций не проводилась. Температуры контрольных растворов и фракций поддерживалась постоянными. Изучалось также наличие перекиси H_2O_2 по методике, приведенной в [9].

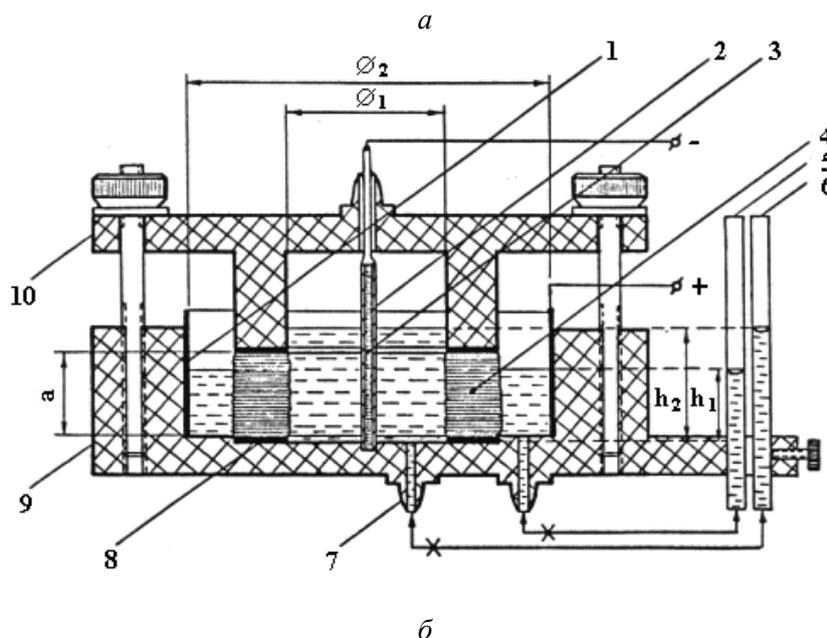
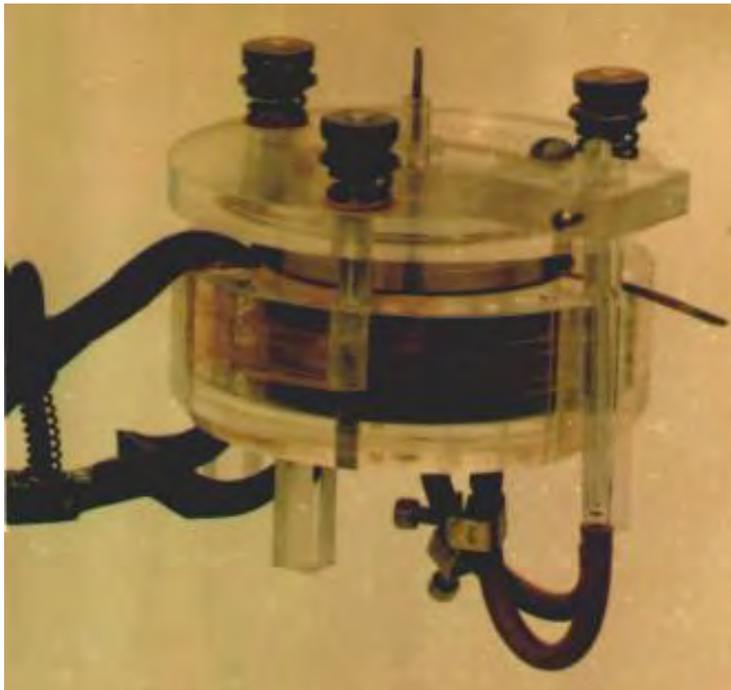
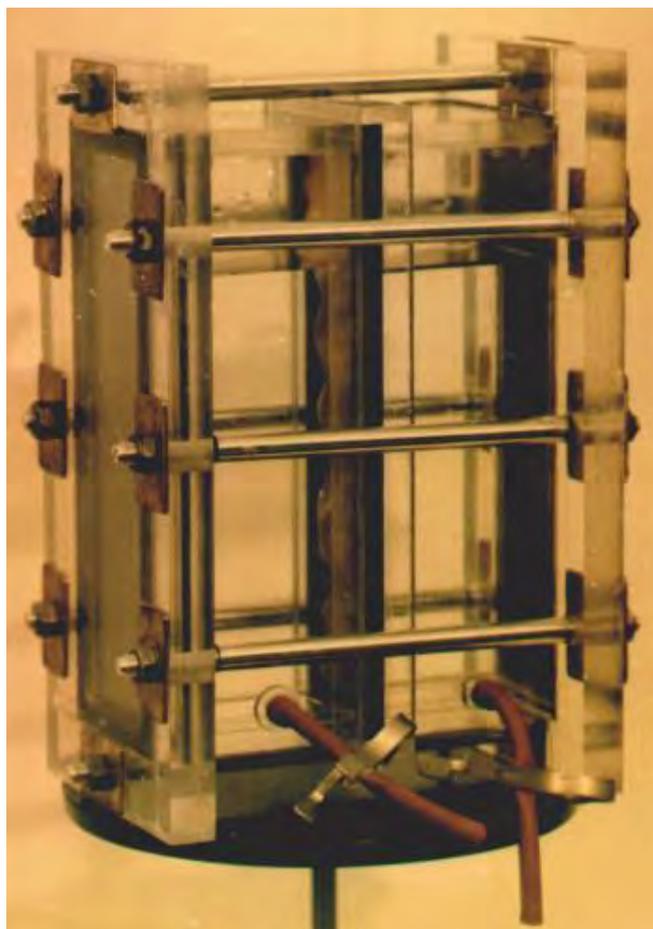
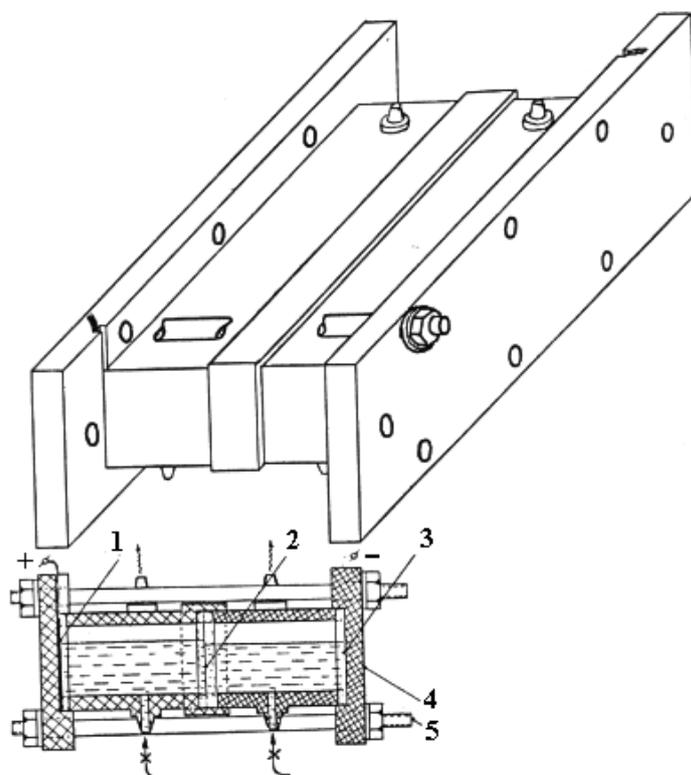


Рис. 1. Общий вид коаксиального электроактиватора (а) и его конструкция (б): 1 – кольцевой анод (титан); 2 – катод ленточный (титановая фольга); 3 – диэлектрический стержень; 4 – многослойная мембрана из фильтровальной бумаги (50 слоев); 5 – пьезометр анодного объема; 6 – пьезометр катодного объема; 7 – сливные патрубки, соединенные с пьезометрами; 8 – нижние и верхние резиновые прокладки; 9 – корпус ячейки; 10 – устройство для сжатия кольцевой мембраны; ϕ_1 – прикатодный объем; ϕ_2 – прианодный объем; a – высота мембраны; h_1 , h_2 – уровни перепада электролита. Объем камер – по 50 мл.

Определялась кинетика разряда электроактиватора по рис. 2, после отключения источника питания по следующей методике: после обработки растворов Na_2SO_4 (0,5% и 1%) в течение 2 минут при токе $I=0,3$ А источник питания отключался, клеммы электроактиватора переключались на высокоомный вход лампового вольтметра или самописца. Также изучались зависимость переноса воды из анодного в катодный отсек от времени после подачи тока с помощью пьезометров (рис. 1) и электропроводность всех фракций по стандартной методике после обработки.



a

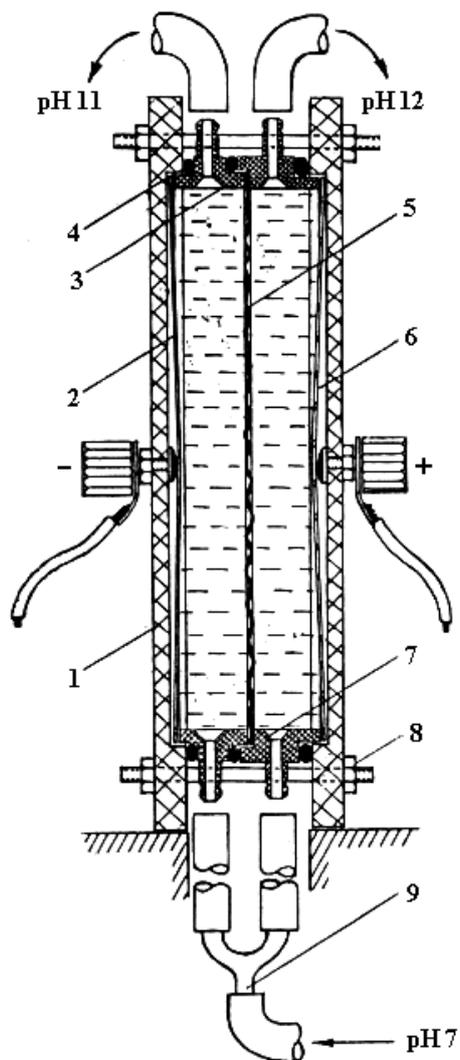


б

Рис. 2. Фотография (а) и схема конструкции электроактиватора (б) с прямоугольными камерами. Объем камер по 800 мл: б) 1 и 3 – анод и катод из титановой фольги; 2 – мембрана из ионно-обменного материала; 4 – корпус из диэлектрика; 5 – скрепляющие болты.



a



б

Рис. 3. Фотография проточного электроактиватора и вставки из органического стекла (а) и его конструкция (б). Объем камер – 1 л. б) 1 – боковые стенки; 2 и 6 – электроды; 3 и 7 – корпус из органического стекла; 4 – прокладки для гидроизоляции; 5 – мембрана; 8 – стягивающие болты; 9 – устройство для подачи жидкости.

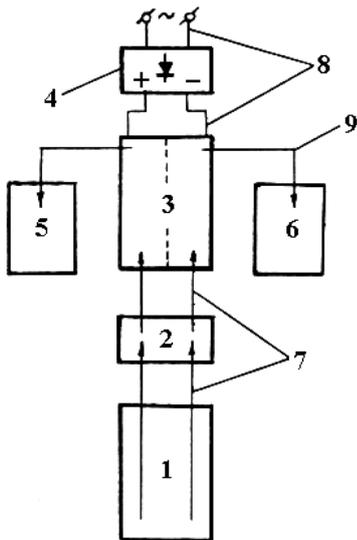


Рис. 4. Схема установки для получения католита и анолита при протокe. 1 – емкость с исходным раствором; 2 – перистальтический насос; 3 – электроактиватор; 4 – источник постоянного тока; 5 и 6 – емкости для слива анолита и католита; 7 и 9 – соединительные шланги; 8 – подводящие провода.

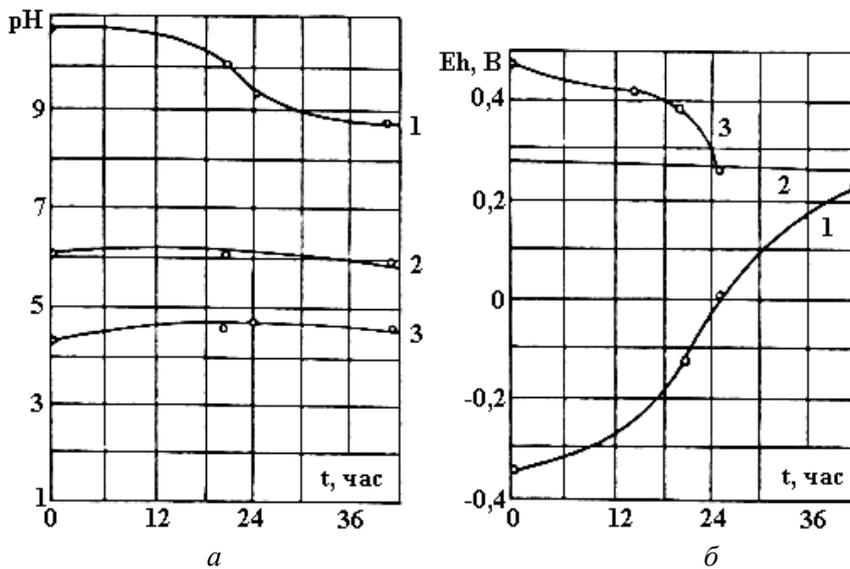


Рис. 5. Зависимости pH (а) и Eh (б) от времени для католита и анолита. Дистиллят. Активатор по рис. 1. $I = 70 \text{ мА}$, время обработки – 20 мин. 1 – католит; 2 – контроль; 3 – анолит.

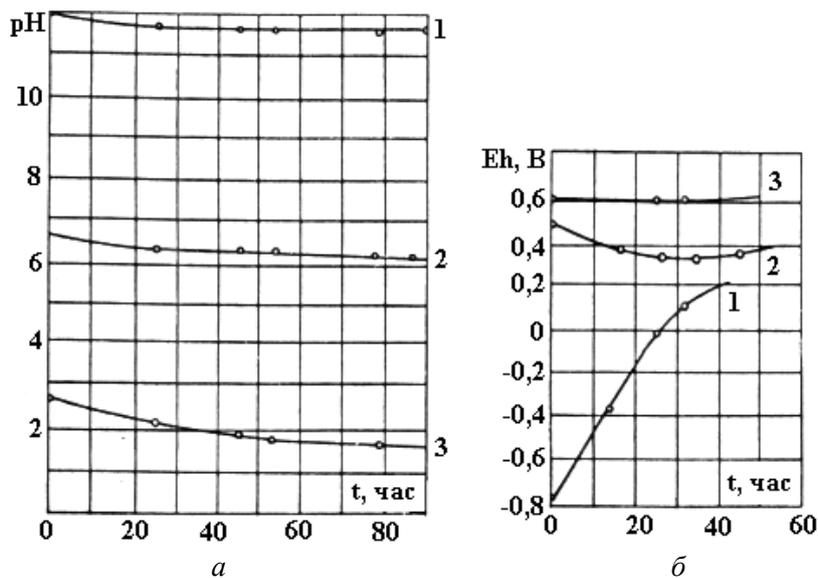


Рис. 6. Зависимость pH (а) и Eh (б) от времени для католита и анолита. 15% Na_2SO_4 . Электроактиватор по рис. 1. Время обработки 8 мин. $I = 2 \text{ А}$, $U = 36 \text{ В}$. 1 – католит; 2 – контроль; 3 – анолит.

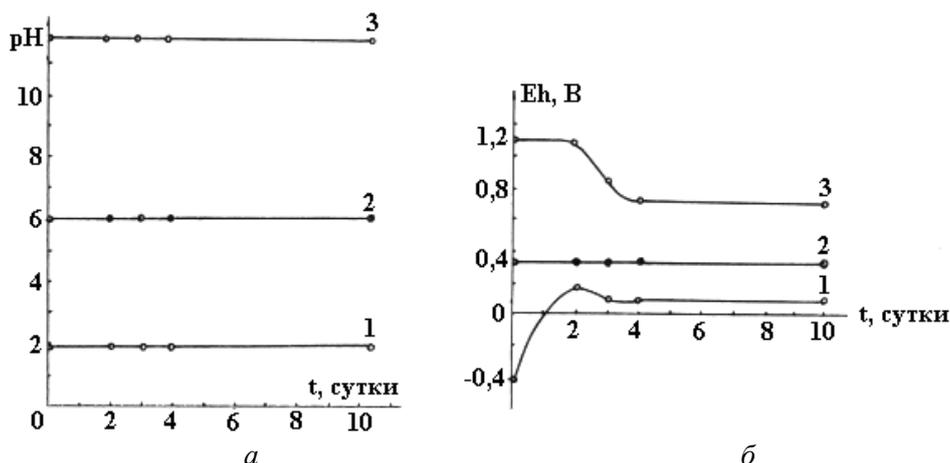


Рис. 7. Зависимость pH (а) и Eh (б) от времени для католита и анолита. Раствор (0,5% морской соли). Проточный режим обработки. Активатор, по рис. 3. Скорость обработки 0,04 л/мин. $I = 2,5 \text{ A}$. $U = 60 \text{ В}$. 1 – католит; 2 – исходный раствор; 3 – анолит.

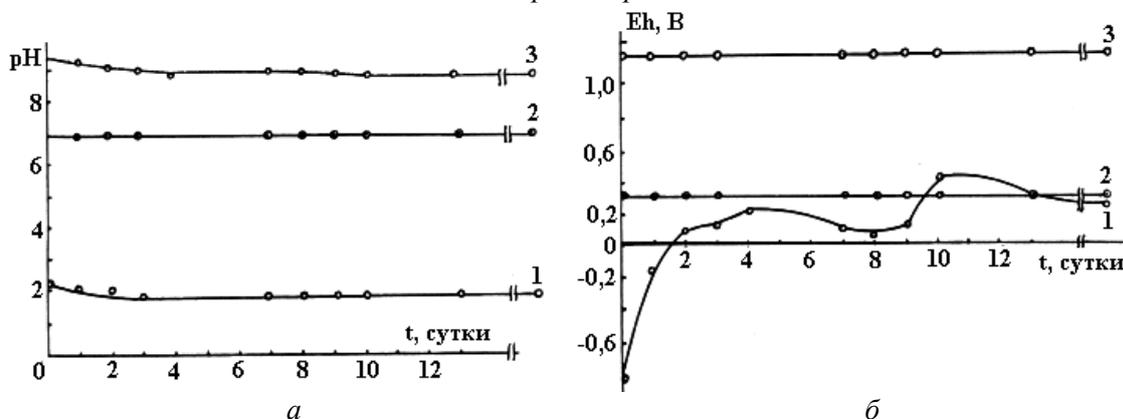


Рис. 8. Зависимость pH (а) и Eh (б) от времени. Раствор, имитирующий воду Мертвого моря (26%). Проточный режим обработки. $I = 3 \text{ A}$, $U = 10 \text{ В}$. Активатор, по рис. 3. 1 – католит; 2 – исходный раствор; 3 – анолит.

Результаты и обсуждение

Вариации pH. Для низкоминерализованных водных сред (дистиллят, водопроводная вода) в статическом режиме после 20 минут обработки значения pH отклонялись от исходного pH=6. В качестве примера на рис. 5,а приведены результаты измерения pH_k для католита и pH_a для анолита в зависимости от времени после обработки дистиллята. Для водопроводной воды при исходном значении pH=6,7 эти отличия pH_k и pH_a от исходного несколько выше. Аналогичный характер изменения pH во времени наблюдался и для водопроводной воды. С ростом минерализации растворов увеличивались пределы изменений pH обеих фракций и их стабильность во времени (рис. 6,а – 8,а). Так, значения pH_k достигали 12, а pH_a – 2. Подобные величины оставались неизменными за весь период наблюдений (до 16 суток). На рис. 6,а приведены данные для 15% Na_2SO_4 , а на рис. 7,а и 8,а – для модели природных вод Черного моря и Мертвого моря.

В случае водопроводной воды, так же, как и дистиллята с увеличением подаваемого напряжения на электроды, и соответственно электрического тока можно было добиться увеличения пределов изменений pH, однако это вело к нестабильности результатов, электрическому пробую.

Электропроводность σ . Изменению pH фракций, по-видимому, соответствует и рост электропроводности вследствие увеличения концентраций H^+ и OH^- ионов, характеризующих высокой подвижностью. В качестве примера в таблице приведены результаты обработки водопроводной воды.

Электропроводность водопроводной воды (г. Санкт-Петербург) σ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) по фракциям после обработки

Исходная водопроводная вода	Католит Щелочная фракция	Анолит Кислая фракция
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$

Аналогичные изменения наблюдаются и для дистиллята ($\sigma = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Вместе с тем достоверного изменения электропроводности растворов высокой концентрации, как это имело место для дистиллята и водопроводной воды, не наблюдалось. Возможно, это обусловлено общей высокой величиной σ исходного раствора, на которую малые изменения практически не влияют.

Перекиси H_2O_2 . В католите отмечалось образование H_2O_2 с концентрацией порядка 10^{-6} М . В анолите H_2O_2 отсутствовала, так же, как и в контроле. Наличие H_2O_2 отмечено в [9].

Редокс-потенциал Eh . Если методика измерения $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$, где c_{H^+} – концентрация ионов H^+ , фракций и их значения для анолита и католита не вызывают особых проблем ни с экспериментальной, ни с теоретической точек зрения, то для Eh интерпретация экспериментальных данных, получаемых по стандартной методике измерений путем определения разности потенциалов ΔU в растворе между точечными платиновым и каломельными электродами, далеко неоднозначна [18]. Принято считать, что величина Eh характеризует окислительно-восстановительные свойства раствора, и эта характеристика применяется, по-видимому, за неимением лучшей и в силу простоты ее получения, в самых различных областях знаний: в электрохимии, в биологии, в почвоведении. Несомненно, что на величину Eh влияют самые различные факторы, учет которых очень сложен. Так, согласно [4] для описания сложной окислительно-восстановительной системы с инертными электродами, где идут одновременно процессы выделения кислорода в анолите и водорода в католите из представлений современной электрохимии следует ожидать линейной зависимости Eh_K и Eh_a от величины pH . Однако, как из экспериментальных результатов [4] для водопроводной и дистиллированной воды, так и из наших данных для практически тех же жидкостей (и при той же) электропроводности, и в случае более высоких минерализаций, подобной зависимости не наблюдалось, не говоря уже и о длительных наблюдениях зависимостей $Eh(t)$ и $\text{pH}(t)$, по-видимому, не проводившихся в [4]. Высокие восстановительные свойства католита и окислительные анолита позволяют, по-видимому, говорить о ряде необычных явлений, возникающих в подобных системах и сохраняющихся достаточно длительное время после разделения фракций (рис. 5 – 8). По-видимому, именно изменения физико-химических свойств подобных систем, отражаемые в значениях $Eh(t)$, и определяют ту гамму необычных и спорных до последнего времени свойств, обуславливающих влияние католита и анолита на различные процессы живой и неживой природы. Особенно существенные изменения наблюдаются для католита (рис. 5,б) дистиллята. Аналогичные изменения отмечены и для водопроводной воды. Однако за 24 часа Eh_K и Eh_a возвращались к исходным значениям. В случае же сильно минерализованных растворов также наблюдаются значительные изменения Eh (рис. 7,б и 8,б). С учетом этих результатов можно говорить о том, что Eh_K , достигая отрицательных значений непосредственно в период протекания тока, а период порядка суток возвращается к значениям, близким к исходному, проходя через нулевое значение. Значение же Eh_a для случая высокоминерализованных жидкостей сохраняет в основном свое значение в положительной области при его значительном увеличении по сравнению с исходным. Таким образом, из полученных результатов следует, что независимо от причин подобных вариаций и состава фракций, режим обработки и особенно время, прошедшее после получения фракций, а также, вероятно, и методика их разлива в сосуды для хранения, определяют не только эффективность воздействия, но и наличие подобного влияния вообще. Отметим, что pH фракций для высокоминерализованных вод менялось мало (рис. 6,а – 8,а).

По-видимому, для понимания физико-химических явлений, происходящих непосредственно в отсеках электроактиваторов при прохождении тока, недостаточно привлечения представлений современной электрохимии, рассматривающих процессы, происходящие только на электродах или в приэлектродном слое. Без учета гидродинамических и диффузионных процессов во всем объеме электроактиватора подобный подход некорректен. Поэтому, мы полагаем, что необходимо учитывать представления физико-химической гидродинамики, в том числе высказывания и оценки В.Г. Левича об отсутствии электронейтральности в электрохимических системах при прохождении через раствор токов, близких к предельным, т.е. $I \geq I_{np}$ [19, 20]. В этом случае, как показывают наши эксперименты [21–24], вне области двойного слоя возникают объемные диффузные макроскопические заряды значительной протяженности. Это явление обусловлено тем, что, например, вблизи катода, при инертных электродах, идет только разряд катионов (H_3O^+ и др.), имеет место их быстрая убыль, а анионы (OH^- и др.) остаются вблизи катода, создавая заряд противоположного знака, в данном случае отрицательного. Вместе с тем происходящая на катоде генерация атомарного и молекулярного водорода с последующей частичной его убылью (всплыванием) вверх, обуславливает из-за различий в плотности жидкости по-вертикали, явление конвективной диффузии. Следует ожидать аналогичных

явлений и в анодном отсеке. В этом случае идет разряд OH^- и других ионов (анионов). Возникающий объемный диффузный заряд в этом случае имеет положительный знак, и всплывающий молекулярный кислород также обуславливает эффект конвекции. В [21–24] мы наблюдали возникновение $\rho_{\text{моз}} \neq 0$ в области порядка $\delta_{\text{диф}}$, где $\delta_{\text{диф}}$ – толщина диффузионного слоя, что составляло величину порядка долей миллиметра. Однако наличие мембраны и электромиграционных процессов в оба направления через нее позволяет предполагать более глубокое нарушение процессов электронейтральности в обоих отсеках. Таким образом, возникновение положительного $\rho_{\text{моз,к}} \neq 0$ и отрицательного заряда $\rho_{\text{моз,а}} \neq 0$ в отсеках может являться причиной электрических барьеров дальнейшему протеканию тока и обуславливать наличие пространственно распределенных потенциалов ΔU_k и ΔU_a вне приэлектродных зон. По-видимому, наличие подобного макроскопического барьера отмечается и в [25]. Мы считаем возможным, что именно подобные заряды и соответствующие им потенциалы регистрируются при стандартных измерениях Eh_k и Eh_a . В данном случае мы предполагаем, что методика регистрации наличия макроскопических объемных зарядов в наших экспериментах, особенно в проточных системах [24], аналогична методике измерения Eh . В обоих случаях измеряется разность потенциалов между регистрирующим микроэлектродом поверхностью S_1 и каким-либо электродом сравнения, в нашем случае это электрод площади S_2 , $S_2 \gg S_1$, а в методике для Eh – это каломельный электрод.

По-видимому, плотность макроскопических объемных зарядов, возникающих в католите и анолите, отражает вклад всех заряженных частиц в растворе, не только ионов, но и ион-радикалов, а также наличие и кинетику как растворенных газов в их молекулярной и атомарной форме, так и в виде пузырьков, диффундирующих к открытой поверхности. Имеются в виду и такие газы, как водород, кислород, азот, хлор и их соединения, находящиеся во фракциях. Следует также учитывать и различия в растворимости газов в воде, например, кислорода и водорода. Вместе с тем наличие подобных зарядов отражает и особую энергетику подобных фракций: их неравновесность. В случае морской природной воды как исходной жидкости (рис. 7) каждая из фракций обогащается рядом элементов, как возникающих в приэлектродных областях каждой из камер, так и прошедших через мембраны.

Учитывая вышесказанное, считаем, что свойства фракций должны характеризоваться не только химическим составом, но и плотностью результирующего объемного заряда, его знаком, что, по-видимому, и отражается величинами Eh .

Генерация объемных зарядов в электролизере в обоих отсеках подтверждается результатами, полученными при непосредственном отключении внешнего источника тока и переключением клемм на измерительные устройства. Эти величины достигали 1,5–1,7 В и более при знаке, обратном внешнему напряжению; спад потенциала происходил длительно, порядка нескольких часов. С увеличением электропроводности, при переходе от 0,5 к 1% раствору Na_2SO_4 падение регистрируемого потенциала ускорилось.

Наряду с транспортом ионов через мембрану отмечался и интенсивный перенос жидкости в статике и в протоке из анодного в катодный отсек, обусловленный как электроосмосом, так и многими другими факторами [26]. Это явление необходимо учитывать и на практике. На рис. 9 приведен пример подобного переноса (дистиллят), электроактиватор по рис. 1. Обработка велась в данном случае 40 минут, $I=70$ мА.

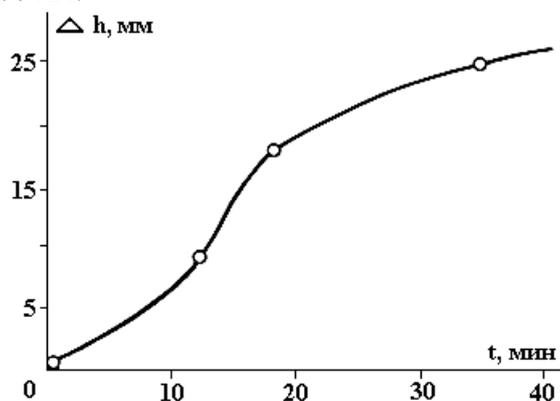


Рис. 9. Зависимость высоты перепада жидкости во время действия тока в электроактиваторе по рис. 1. Дистиллят. Поток жидкости из анодного в катодный отсек. $I = 70$ мА, Δh – высота перепада.

Поверхностное натяжение α . Одним из наиболее интересных свойств католита и анолита по сравнению с исходными жидкостями является возможность снижения поверхностного натяжения фракций растворов на межфазных границах католит (анолит) – окружающая его среда (жидкость, твердая поверхность, биологический объект и т.п.). В [10] исследовалось влияние на поверхностное натяжение воды и ее растворов внешнего постоянного электрического поля. В этих экспериментах наблюдалось, как неподвижная капля воды, вес которой был уравновешен силами поверхностного натяжения \vec{F}_α , под действием $\vec{E} > E_{кр}$ начинает течь. Это обусловлено тем, что объемные силы электрогидродинамической природы $\vec{F}_{эгд} = \rho_{оз} \vec{E}$, где $\rho_{оз}$ – объемный заряд, индуцированный на поверхности капли, становятся значительно больше сил поверхностного натяжения, то есть молекулярных сил. Наличие в католите и анолите объемных зарядов обуславливает возникновение электрического поля того или иного знака, поэтому на межфазной границе возникает разность потенциалов, приводящая к снижению α . Можно полагать, что величина Eh непосредственно или, по крайней мере частично, и определяет подобные эффекты. Такие эксперименты были выполнены на растворах низкой минерализации (10^{-1} – 10^{-3})М Na_2SO_4 и NaCl [27]. Авторы наблюдали уменьшение поверхностного натяжения в католите и анолите с $\alpha=72$ до $\alpha=64$ (Н/м). Одновременно наблюдались аналогичные изменения Eh_k и Eh_a . Эффект имел место непосредственно при электролизе и после отделения фракций. Через 24 часа отмечалась релаксация обоих процессов, что соответствует времени релаксации низкоминерализованных фракций растворов и в нашем случае (рис. 5,б).

Как известно, уменьшение α католита и анолита приводит к тому, что изменяется смачивающая способность растворов, что позволяет готовить суспензии из несмачивающихся частиц и эмульсии из жидких сред, например, нефть-вода, экономя дорогостоящие ПАВ [2–3]. Отметим, что о наличии связи величины Eh и α на межфазных границах отмечалось в [28].

Прикладные исследования. Особый интерес методы ЭХА представляют для нужд сельского хозяйства и пищевой промышленности [2–8, 10]. В лаборатории электромагнитной гидрофизики Агрофизического НИИ совместно и по инициативе сотрудников совхоза “Нелазское” Череповецкого района Вологодской области на основе ЭХА был разработан и опробован метод осветления и полного обеззараживания навозосодержащих стоков животноводческого комплекса по выращиванию крупного рогатого скота [13–15]. Можно полагать, что этот метод с учетом энергозатрат может быть эффективен для очистки и других сточных вод пищевой промышленности и природных вод, содержащих высокорастворимую органику.

Заключение

В сообщении приведены экспериментальные результаты времен релаксации, состава и свойств католитов и анолитов различных растворов.

Рассмотрены также гипотеза авторов о возможном нарушении электронейтральности во фракциях водных сред, что, по-видимому, обуславливает ряд необычных свойств жидкостей после ЭХА. Однако для более корректного обсуждения механизмов некоторых аномальных явлений, наблюдаемых при ЭХА, необходимы дальнейшие комплексные исследования. Исследования в области ЭХА представляют не только большой практический, но и фундаментальный интерес. Это обусловлено тем, что протекающие в подобных электрохимических системах процессы, вследствие возможного нарушения в них электронейтральности, аналогичны многим природным явлениям в живой и неживой природе: перенос через полупроницаемые мембраны является основным как при функционировании живых систем, так и в ряде глобальных явлений происходящих на Земле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р. Состояние и перспективы использования электрических явлений в технологических процессах // Электронная обработка материалов. 1972. № 2. С. 3–8.
2. Алехин С.А., Курик М.В. Электроактивированные водные растворы // Электронная обработка материалов. 1991. № 6. С. 68–70.
3. Прилуцкая В.И., Бахир В.М. Электрохимическая активированная вода: аномальные свойства и механизм биологического действия. М., 1997.
4. Онацкая А.А., Музалевская Н.И. Активированная вода // Химия традиционная и парадоксальная. Л., 1985. С. 85–113.

5. Лобьшиев В.И., Попова И.Ю., Киселев В.И. Электрохимическая активация воды // Труды II междунар. Конгресса “Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине”. Санкт-Петербург, 3-7.07.2000 г. С. 15–18.
6. Мирошников А.И. Влияние католита питательной среды на рост клеток при экстремальных температурах // Биофизика. 1999. Т. 44. № 3. С. 488–492.
7. Зенин Г.С., Маркитанова Л.И., Сокольская Р.А., Богатых С.А. Влияние рН и электрохимической обработки воды на инактивацию коли-бактерий // Электронная обработка материалов. 1988. № 3. С. 65–67.
8. Пащенко Л.П., Ракитина Т.Н., Бывальцев А.И. Электрохимическая активация сырья как фактор повышения интенсивности технологических процессов в хлебопечении // Электронная обработка материалов. 1992. № 2. С. 61–66.
9. Клосс А.И. Электрон-радикальная диссоциация и механизм активации воды // ДАН СССР. 1988. Т.303. № 6. С. 1403–1407.
10. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. Электромагнитная гидрофизика и природные явления. Санкт-Петербург. Гос. Аграрн. Университет. Т. I. 1994; Т. II. 1995.
11. Гак Е.З., Шапкин М.П., Сапрыкин Ю.Н. О применении электроактивированных вод и концентрированных растворов в гидроэкологии // Тезисы докл. Всес. научно-практич. конф. “Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования”. Барнаул. 1990.
12. Шапкин М.П., Бондаренко Н.Ф., Балыбердина И.П., Гак Е.З. Устройства для коррекции физико-химических параметров обрабатываемых растворов, основанные на методе электрохимической активации; принципы действия и конструкции // Агрофизические методы и приборы. В 3-х томах. Т. II. Полевые исследования и агротехнологии. Санкт-Петербург. Агрофизический НИИ. 1997. С. 246–252.
13. Патент РФ. № 2047569. МПК: С02 F I/467. Способ обеззараживания и осветления животноводческих стоков // Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З., Шапкин М.П., Чистяков Л.Ф. Оpubл. 10.11.1995. Бюлл. Изобр. № 31. С.172.
14. Bondarenko N.Ph., Gak E.Z., Shapkin M.P., Chistyakov L.F. Application on the electroactivation method for disinfection and improving of the transparence of waste water of farming production origin // Int. Agrophysics. 1994. V. 8. N 4. P. 615–620.
15. Bondarenko N.Ph., Gak E.Z., Shapkin M.P., Chistyakov L.F., Pertsev V.V. Method and apparatus for disinfection and clarifying of Agricultural Engineering. Madrid, 23-26 sept. 1996. V.2. P. 802–803.
16. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М., Химия, 1986.
17. Мертвое Море. Большая Советская Энциклопедия. III издан. М., Изд-во Советская Энциклопедия. 1974. Т. 16. С. 280.
18. Герц Г. Электрохимия. Новые воззрения. Пер. с англ. М., 1983.
19. Левич В.Г. Объемный заряд возникающий при прохождении тока через раствор электролита // Некоторые вопросы теоретической физики. М., 1958. С. 43–47.
20. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. М., 1959.
21. Гак Е.З., Рохинсон Э.Х., Бондаренко Н.Ф. О роли объемных зарядов в кинетике электродных процессов // Электронная обработка материалов. 1973. № 6. С. 23–28.
22. Гак Е.З., Рохинсон Э.Е., Бондаренко Н.Ф. О возможности электрогидродинамических эффектов в электролитах // Журнал технической физики. 1974. Т.44. № 5. С. 1076–1079.
23. Гак Е.З., Рохинсон Э.Е., Бондаренко Н.Ф. Особенности изменения кинетики электродных процессов в электролитах в постоянных магнитных полях // Электрохимия. 1975. Т.11. № 4. С. 528–534.
24. Гак Е.З., Сапрыкин Ю.Н. Методика исследования свойств макроскопических объемных зарядов в водных средах // Электронная обработка материалов. 1986. № 6. С. 50–51.
25. Нонински В.Хр., Нонински Хр.Ив. Влияние магнитного поля на распределение потенциала при осаждении меди в тафелевской области потенциалов // Электронная обработка материалов. 1986. № 6. С. 50–51.
26. Бондаренко Н.Ф. Физика движения подземных вод. Л., 1973.
27. Вясилева Г.Я., Гвоздева-Карелина А.Э., Барабанов В.П. К вопросу влияния электролиза на поверхностное натяжение и физико-химические свойства водных растворов // Электрохимия. 1988. Т.24. № 6. С. 813–815.
28. Евсеев Е. Эти активизированные жидкости // Техника и наука. 1981. № 12. С. 11–12.

Summary

Some properties (pH values, redox-potential Eh ETC.) alkaline fraction differs from initial values analogous properties processing liquid due to electro-chemical treatment. This difference remain long time, depend on initial concentration processing liquid. It is possible important notice, that is possible disturbance electro-neutrality of fractions.

А. А. Зубенко, А. Н. Ющишина

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

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

Общепризнано, что химические методы очистки воды коагуляцией неперспективны и должны быть в конечном итоге заменены физико-химическими [1, 2].

Одним из наиболее перспективных из них является электрокоагуляционный метод очистки воды, осуществляемый в электролизерах с растворимыми электродами. При этом перешедшие в воду катионы металла взаимодействуют с водой с образованием соответствующих гидроксидов (алюминия, железа и др.), обладающих высокой сорбционной способностью, что позволяет эффективно удалять из воды загрязнения в виде взвесей, коллоидов и отдельных веществ, находящихся в молекулярном и ионном состоянии [3]. Удельные энергозатраты на снятие с электродов ионов алюминия составляют 23 кВт·ч/кг (84 кДж/г) [4].

В данной работе рассматриваются результаты исследований нового электрокоагуляционного способа очистки, основанного на использовании электроискровой эрозии, возникающей в слое токопроводящих металлических гранул при прохождении в нем сильнотоочных импульсов [5–7]. В этом процессе образуются мелкодисперсные металлические частички, которые, реагируя с водой, превращаются в гидроксид, являющийся отличным коагулянтом, близким по свойствам к коагулянту, получаемому в электролизерах.

Получаемый таким образом коагулянт мы назвали *электроразрядным* и, как видно из вышеизложенного, главным отличием его получения является не растворение материала электрода (переход в воду катионов металлов), как в электролизерах, а вынос с поверхности гранул частичек металла за счет электроэрозии. Энергозатраты на диспергирование алюминия при этом составляют 3–4 кВт·ч/кг [5], что в несколько раз ниже, чем в электролизерах.

В этой работе были изучены такие коагуляционные характеристики электроразрядного гидроксида алюминия, как осаждаемость и адгезионная активность.

Экспериментальная часть

Процесс образования геля гидроксида алюминия при электрических разрядах в камерах с металлозагрузкой изложен в [5]. Он проходит в следующей последовательности:

- искровой пробой воды и пленки оксида алюминия, покрывающей гранулы металла;
- выбрасывание расплавленных капелек алюминия (средним диаметром ~ 10 мкм), образование лунок на гранулах металлозагрузки, охлаждение капель алюминия окружающей водой;
- взаимодействие капель алюминия с водой по реакции: $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$.

При этом непосредственно в реакторе до гидроксида алюминия успевают окислиться капельки алюминия размером до ~10 мкм (по массе это составляет ~40%), капли больших размеров продолжают взаимодействовать с водой вне зоны реактора в течение нескольких часов.

Размеры диспергированных частиц алюминия зависят от энергии разряда и уменьшаются с ее понижением.

Для исследования адгезионных свойств электроразрядного гидроксида алюминия был изготовлен экспериментальный стенд (рис. 1), состоящий из бака для исходной воды 1, высоковольтной лабораторной установки 2 с реактором 3, фильтровальной колонны 4 и двух насосов 5, 6.

Из бака 1 емкостью 3 м³ исходную воду подавали насосом 5 в реактор 3 и на вход фильтровальной колонны, сюда же из реактора 3 насосом 6 подавали суспензию, содержащую коагулянт.

Реактор 3 представлял собой прозрачную емкость прямоугольной формы с внутренними размерами 520x40x200. Отрицательный и положительный электроды были изготовлены из алюминиевого сплава АМг-5 и установлены на торцах реактора на расстоянии 500 мм друг от друга.

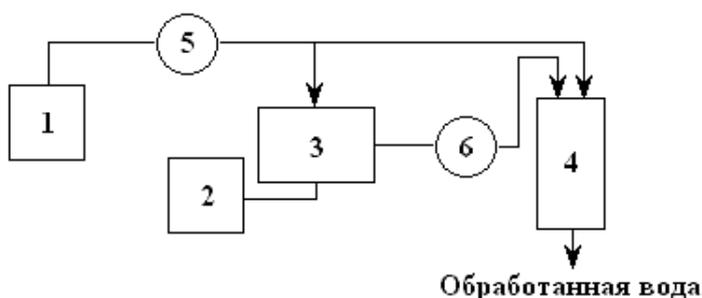


Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

На дно реактора между электродами засыпали металлозагрузку, представляющую собой цилиндры длиной 4–6 мм, нарубленные из алюминиевой проволоки ($\varnothing = 4$ мм). Высоту слоя металлозагрузки (h_m) варьировали от 20 до 50 мм. Расход воды через реактор составлял 3,6 л/ч.

Параметры разрядного контура генератора электрических импульсов следующие:

- начальное напряжение конденсаторной батареи $U = 7\text{--}27$ кВ;
- емкость конденсаторной батареи $C = 0,025\text{--}0,1$ мкФ;
- частота следования электрических импульсов $f = 0,2\text{--}1,0$ Гц.

Фильтровальная колонна (рис. 2) представляла собой секционированный цилиндр 1 из оргстекла с внутренним диаметром 100 мм и высотой 2000 мм. По высоте колонны через равные промежутки (~220 мм) были размещены пробоотборники 2 для анализа проб воды в различных слоях фильтрующей загрузки. Соосно пробоотборникам располагались штуцеры 3, соединенные гибкими шлангами с пьезометрическим щитом 4, предназначенным для измерения потерь напора в слоях фильтрующего материала 5, в качестве которого использовали песок с Глуховского месторождения (Сумская область) фракцией 1–2 мм. В нижней части колонны на высоте 200 мм от дна была установлена металлическая сетка 6 с ячейкой 1x1 мм, поддерживающая фильтрующий материал. Управление режимом работы колонны осуществляли с помощью вентиля 7.

Электроразрядный гидроксид алюминия подавали насосом от разрядной камеры на фильтр без предварительного отстаивания. Коагуляционные характеристики этого гидроксида сравнивали с сернокислым алюминием, который поступал в фильтровальную колонну из сосуда Мариотта. Суспензию фильтровали сверху вниз. Содержание взвешенных частиц в воде определяли фотокалориметрическим методом на ФЭК-56 М. Измерения осуществляли через каждые 0,5 часа.

Результаты и обсуждение

Технологические (седиментационные и адсорбционные) свойства электроразрядного коагулянта обусловлены его плотностью, структурно-механической гидратацией осадка, механизмом формирования агрегатов гидроксида алюминия.

Для исследования осаждаемости электроразрядного коагулянта воду, содержащую концентрированный гидроксид алюминия, брали на выходе реактора и сливали в стеклянный цилиндр вместимостью 0,5 л. С интервалом в 1 минуту замеряли объем слоя осветленной жидкости. Полученные результаты представляли в виде графиков $H = f(t)$ и $c/c_0 = f(t)$, характеризующих скорость осаждения и выпадения взвеси в процентном соотношении с ее содержанием в воде.

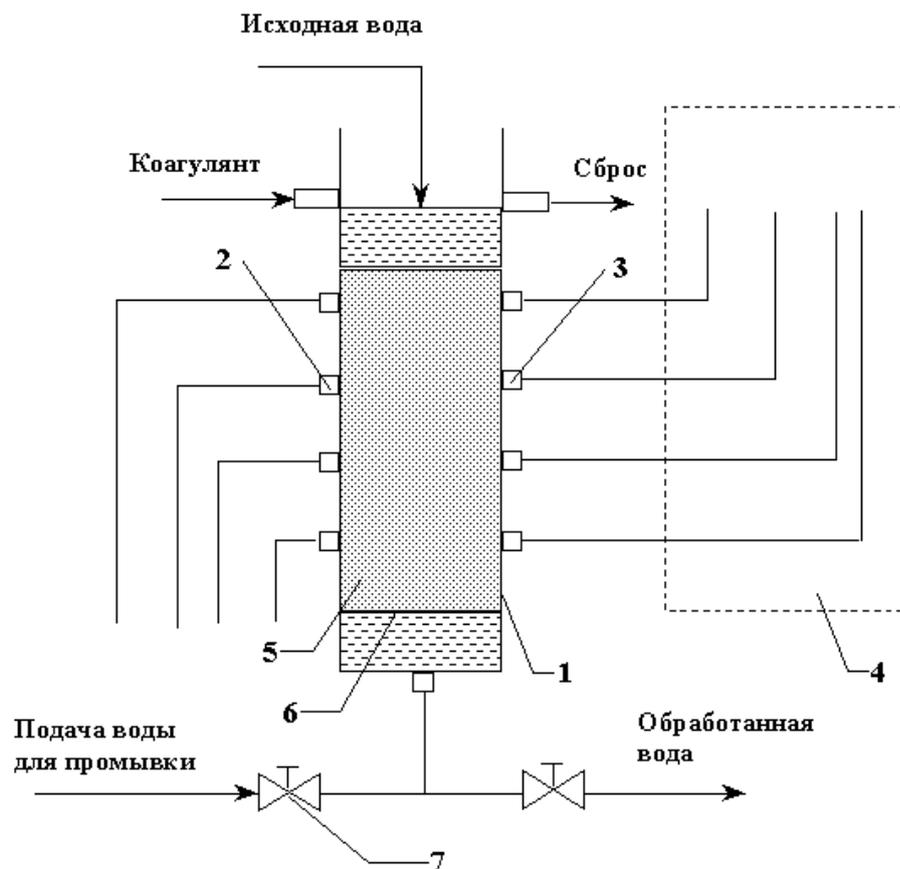


Рис. 2. Схема фильтровальной колонны.

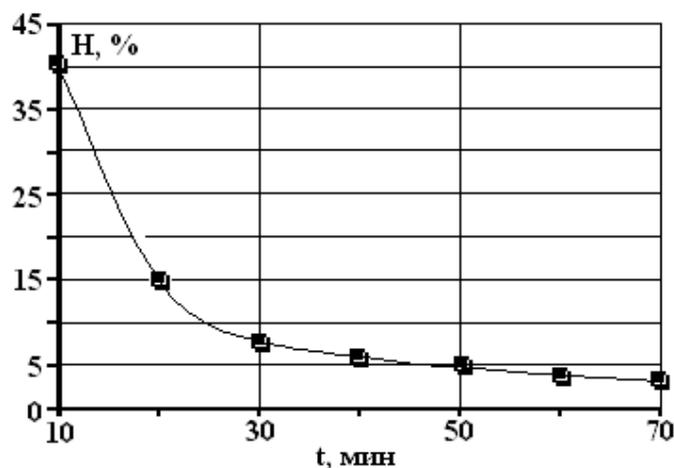


Рис. 3. Кинетика изменения высоты слоя осадка ($U = 20$ кВ; $C = 0,05$ мкФ; $f = 0,5$ Гц; $h_m = 35$ мм).

Результаты молекулярного взаимодействия частиц взвеси оценивали по кинетике понижения верхней границы взвеси при ее отстаивании и уплотнении (рис. 3).

Как следует из рис. 3, сначала верхняя границы слоя понижается с постоянной скоростью, затем скорость этого процесса уменьшается, приближаясь к нулю. На первом этапе происходит заторможенное осаждение взвеси, на втором – постепенное вытеснение воды из пор между частицами, то есть уменьшение гидратации гидроксида алюминия. Это вызывает быстрое увеличение содержания твердой фазы и ускоряет осаждение хлопьев.

На рис. 4 приведены сравнительные данные по скорости осаждения электроразрядного коагулянта и обычного гидролизного.

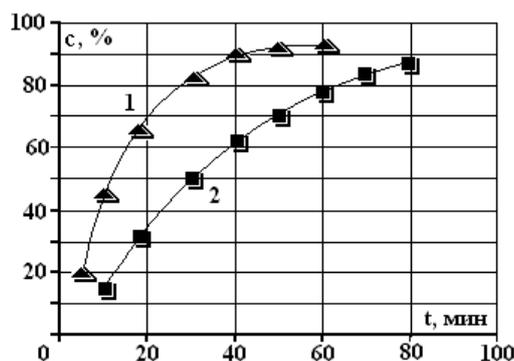


Рис. 4. Скорость осаждения коагулянтов (1 – электроразрядный; 2 – гидролизный – 30 мг/л по $Al(OH)_3$).

При этом после обработки воды сернокислым алюминием плотность осадка составляла 1,015–1,018 г/см³, тогда как после обработки электроразрядным коагулянтом – 1,031–1,046 г/см³. Это создает предпосылки для улучшения процесса седиментации агрегативно устойчивых дисперсий. Плотность твердого вещества электроразрядного коагулянта также выше, чем плотность гидролизного (табл. 1).

Таблица 1. Плотность электроразрядного и гидролизного коагулянтов

Режим обработки		E, Дж	γ , г/см ²	Примечание
U, кВ	C, мкФ			
–	–	–	1,88	$Al_2(SO_4)_3$
7	0,05	1,23	2,11	$Al(OH)_3$
17	0,05	7,23	2,2	$Al(OH)_3$
27	0,05	18,23	2,24	$Al(OH)_3$

При увеличении энергии единичного разряда увеличивается плотность твердого вещества, образующего каркас хлопьев осадка, в результате чего ускоряется осаждение коагулированных примесей и оптимизируется процесс осветления воды.

Адгезионную способность коагулянтов оценивали косвенно по параметрам процесса фильтрования «b» и «a/b», характеризующим соответственно интенсивность прилипания взвеси к зернам загрузки и скорость проникновения в глубь фильтрующего материала. При этом

$$b = \frac{x_0}{L}; \quad a/b = \frac{n}{k},$$

где x_0 и k – коэффициенты, численные значения которых взяты из [8]; n – тангенс угла наклона прямой $h = f(t)$ (зависимости потерь напора воды в фильтре от времени); L – отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Оптимальный режим работы фильтра рассчитывали по формулам:

$$t_3 = \frac{1}{k} \frac{b}{a} \left(L - \frac{x_0}{b} \right),$$

$$t_H = \frac{H_{sp} - H_0}{h/t},$$

где t_3 – продолжительность защитного действия загрузки фильтра, ч; t_H – продолжительность работы фильтра до момента, когда потери напора нагрузки достигают допустимого значения, ч; $H_{гр}$,

H_0 – возможная и начальная величина потерь напора в фильтре, м; h/t – скорость прироста потерь напора за фильтроцикл, м/ч.

Результаты технологического моделирования при скорости движения суспензии в фильтрационной колонне ~ 10 м/ч приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты технологического моделирования

Коагулянт	U , кВ	C , мкФ	h/t , м/ч	n , м/ч	L , м	b , 1/м	a/b , м/ч
Сернокислый алюминий	–	–	0,037	0,08	0,28	14,3	0,054
Электроразрядный гидроксид алюминия	17	0,05	0,056	0,062	0,23	18,7	0,039

Примечание: $f = 0,5$ Гц; $h_m = 40$ мм.

Из представленных данных видно, что значения a/b при использовании электроразрядного коагулянта меньше, чем при химическом коагулировании.

Поскольку этот параметр характеризует скорость проникновения осадка в глубь загрузки, то можно сделать вывод, что осадок электроразрядного коагулянта более прочен и в меньшей мере разрушается и переносится потоком в нижние слои.

Темп прироста потерь напора при этом выше, чем при использовании химического коагулянта (рис. 5). Продолжительность защитного действия загрузки фильтра величина t_3 возросла от 6,1 ч до 8,3 ч, а продолжительность работы фильтра, когда потери напора загрузки достигают предельно допустимого значения, величина t_H уменьшалась от 24 до 16, 4 ч при предельно возможной потере напора на фильтре $H_{гр} = 1,5$ м.

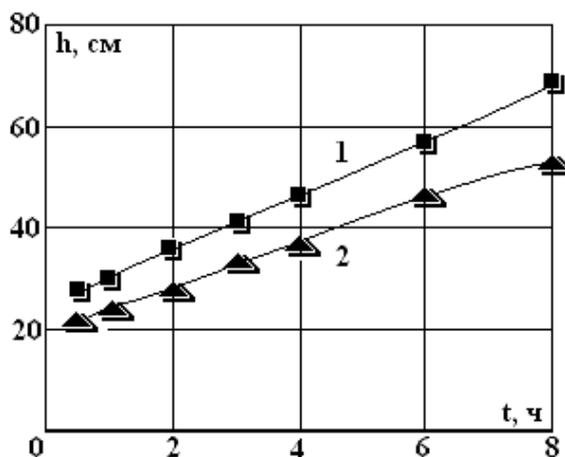


Рис. 5. Потери напора в фильтре: 1 – при обработке воды электроразрядным гидроксидом алюминия; 2 – при обработке воды сернокислым алюминием концентрацией 30 мг/л по $Al(OH)_3$.

Параметр b зависит от свойств образовавшейся взвеси. Чем более активная поверхность агрегатов гидроксида алюминия, тем лучше условия их прилипания. Значение b возрастает с увеличением адгезионной активности агрегатов, свойства которых формируются в надзагрузочном пространстве и зависят от условий получения коагулянта. Интенсивность прилипания частиц электроразрядного коагулянта при обработке воды на 30% выше по сравнению с химическим.

Повышенная адгезионная способность электроразрядного коагулянта обусловлена, по-видимому, высокой удельной поверхностью и наличием дефектов первичных структур. Можно предположить, что образовавшиеся при электрическом разряде структуры имеют более высокую внутреннюю и поверхностную энергию и находятся в состоянии, значительно более удаленном от

термодинамического равновесия, чем полученные химическим путем. Очевидно, в образующемся коагулянте под воздействием сильного электрического поля активируются поверхностные структуры.

Электроразрядный гидроксид алюминия имеет более мелкозернистую структуру по сравнению с крупнозернистым и неоднородным продуктом химической коагуляции, что также является причиной высокой адгезионной способности первого.

Таким образом, электроразрядный гидроксид алюминия обладает рядом особенностей, определяющих качественные отличия его физико-химических свойств по сравнению с сернокислым алюминием. Это, очевидно, является следствием формирования в зоне разряда сильно дефектных мелких первичных структур с индивидуальными свойствами, отличающимися от свойств химических аналогов. Использование такого коагулянта с повышенной адгезионной и сорбционной активностью позволяет существенно улучшить работу фильтров в одноступенчатой схеме водоподготовки и увеличить продолжительность защитного действия загрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кульский Л.А., Строкач П.П., Слипченко В.А., Сайгак Е.И.* Очистка воды электрокоагуляцией. Киев, 1978.
2. *Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Rogov В.Н.* Технология электрохимической очистки воды. Л., 1987.
3. *Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В.* Электрообработка жидкостей. Л., 1976.
4. *Макаров В.М., Беличенко Ю.П., Галустов В.С., Чуфаровский А.И.* Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. М., 1988.
5. *Фоминский Л.П.* Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // *Электронная обработка материалов.* 1980. №1. С. 45–48.
6. *Фоминский Л.П., Горожанин Э.В., Казекин В.И.* Высокопроизводительные процессы и аппарат получения порошков металлов и окислов металлов электроэрозионным способом // *Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по плазмо-химической технологии и аппаратостроению.* М., 1977. С. 194–195.
7. *Ладиков-Роев Ю.П., Ткаченко В.Ф., Левченко В.Ф.* Исследование электрической эрозии и диспергирования материалов в среде при разрядно-импульсных технологиях // *Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности.* Ч.2. Николаев, 1988. С. 206.
8. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды.* Ч.1. Под ред. *Л.А. Кульского* и др. Киев, 1980.

Поступила 07.05.2001

Summary

Sedimentation capacity and adhesion properties of aluminum hydroxide obtained by the method of high-voltage pulse discharges at the aqueous medium with metal loading have been investigated. It has been experimentally shown the method of obtaining of aluminum hydroxide in some times lower than that by electrolysis on power inputs. More high speed of a silt deposition has been found at processing water by “electrodischarged” aluminum hydroxide in comparison with chemical coagulant. The heightened adhesive power of the “electrodischarged” coagulant has been defined as contrasted to the chemical one.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Letitsia Oprean, Victor Nederitsa

USE OF YEASTS AS A BIOINDICATOR FOR THE ULTRAVIOLET RADIATION ACTION ON LIVING ORGANISMS

*Lucian Blaga University of Sibiu, Faculty of Textiles and Food Processing,
7-9 Dr. Ratiu St., Sibiu, Romania*

The microbial cell, having a light weight, is strongly influenced by the environmental conditions and reacts very quickly at different factors, either by adapting or, on the contrary, by disappearance. Thus, the microbial growth depends on numerous physical, chemical and biological factors, these leading to specific adaptations during their evolution, by interactions between micro-organisms and environment. One of the exogene factors of the natural/industrial environment that influences the microorganism is the radiant energy [1, 3].

The living world is bombarded with electromagnetic radiation with the wavelength between 10^{-4} and 10^{-7} . Within this range, the microorganisms are influenced by radiation in a specific way. Although certain wavelengths of the visible light are beneficial for some bacteria, as the photosynthesizing forms, usually solar light is detrimental to the most microorganisms. This effect is due mainly to the ultraviolet (UV) range of the spectrum, especially to this radiation with the wavelength from 260 and 254 nm, that have a lethal or mutagene effect on the living cell [4].

The ultraviolet radiation, depending on the dose and the microorganism status, has a maximal lethal effect at $\lambda = 254$ nm and cause the tryptophan degradation with forming of toxic compounds that led to the physiological dead of the exposed cell. If the dose is sublethal, the radiation induces modifications in the DNA structure, favoring the thymine molecules coupling; the genetic information is transmitted with errors and mutants can be obtained.

The microorganisms irradiated with a lethal dose of UV radiation can not replicate and die. The microbicidal effect of the culture exposure to the light with UV radiation can be reduced by immediate exposure to visible light, with the λ between 365 and 450 nm, when the microorganisms can rebuild their initial structure. This action, opposite to the killing one, is called photoreactivation. By photoreactivation, the visible light activates the enzymes that separate the thymine dimers formed after the UV irradiation or in darkness, when the cell has the capability to eliminate the denaturated portion. Thus, the number of the surviving (living) cells of a microbial population that underwent the action of the visible light after UV irradiation is greater than in case of the populations treated only with UV radiation. In practical terms, the UV radiation can be used for air sterilization and for obtaining valuable mutants, used because of their biosynthesis products [5].

The paper describes comparative researches on the fungicidal (lethal) effect of the exposure of a *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast culture to UV radiation ($\lambda = 254$ nm) and the reduction of this effect by photoreactivation with visible light of a yeast culture irradiated with UV radiation.

The yeasts are ideal for these research activities because of many reasons:

- the yeasts grow in colonies that can be observed within 24 hours, at 30°C (by incubation in thermostat) or at room temperature, after 3–4 days;
- the yeast cells are eukaryotic ones and are more similar to the human cells than bacteria;

- the UV light is used for these researches because it is known that it provokes genetic destruction at the DNA molecule level;
- due to the destruction of the ozone layer, the problems caused by the ultraviolet radiation on human and animal skin is a sensitive topic.

Materials and methods

As study material it was used a young (24 hours) *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast culture, and as UV radiation source it has been used laboratory UV microbicidal (sterilised) lamp (UV radiation, with $\lambda = 254$ nm).

To assess the action that IR radiation has on the morphology and physiology of the *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast cells, there were performed the following determinations:

1. In the samples treated with IR radiation it was determined the total number of living cells per/1mL (TNG), by using the Koch culture method and it was calculated the survival percentage (% of the living irradiated cells).
2. For the morphological and physiological characterization of the non-irradiated and irradiated yeast cells, there were made the following analyses:

- Visualization of the form and the determination of these cells dimensions, as well as the identification of their cellular structure (buds, cell wall, cell membranes, nucleus, vacuoles, glycogen inclusions and spores). These were made by microscopic investigation on wet smears, where the yeast cells were suspended in Lugol solution. The Lugol solution enters the cell and colors the glycogen inclusions in reddish-brown. The presence of these intra-cellular inclusions in great amount certifies the active state of the yeast cells.

- Visualization of the autolysed cells: a cell suspension was mixed in equal ratio with a diluted methyl blue (containing methyl blue 0.01% m/m and natrium citrate · 2 H₂O, 2 g) and after 3–5 minutes it was made a wet smear. In the smear, the autolysed cells appear intensively colored in blue, compared to the living cell, colorless. Methyl blue protrudes in both the living cells and the autolysed ones, but in the living ones are active the reductases, enzymes that reduce the redox indicator to a colorless leuco-derivative, therefore the living cells appearing colorless in the smear. In the autolysed cells the reductases are inactivated (by the action of the hydrolytic enzymes, active at autolysis), therefore the reduction reaction does not take place and in the wet smear the autolysed cells are colored in blue.

- Visualization of the ascospores presence in the irradiated yeast cells. It was used the method of coloring them with phenycated fuchsin. At microscope the spores appear colored in red.

The working technique used for the irradiation with UV radiations and for the photoreactivation of the *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells has consisted in the following steps:

1. From the 10⁻⁵, 10⁻⁶ and 10⁻⁷ dilutions, obtained from a pure culture of *Saccharomyces cerevisiae*, there have been made inoculations on a malt-agar extract medium in Petri dishes, using the Koch method [2, 6]. To obtain the most exact results, from the same dilution there have been made inoculations on two parallel dishes. After 72 hours (3 days) of incubation in thermostat, at 30°C, the yeast colonies formed on these dishes were counted and the total number of living yeast cells in 1 mL (TGN) was determined (control samples) [2, 6].

2. From the control 10⁻⁵ dilution are poured 2 mL in 4 sterile Petri dishes and on each plate it is noted the irradiation time: 5 sec., 10 sec., 15 sec., 20 sec.

3. The Petri dishes are arranged in the increase order of the irradiation time inside the exposure box. The plates are turned and then exposed to UV radiation, covered with aluminium foil, to prevent the light entrance.

4. Right after the UV radiation exposure it is prepared the 10⁻⁶ dilution of each irradiated sample, by transferring 0.1 mL of liquid from each plate to sterile ones and it is poured malt-agar extract, fluidized and cooled at 45°C; after gentle stirring, the plates are covered with aluminium foil. After 72 hours of incubation in thermostat, at 30°C, it is determined the total number of living yeast cells/mL (TGN).

5. From each Petri dish irradiated with UV radiation it is transferred 1 mL in a sterile test-tube, on which the UV irradiation time is noted.

6. These test-tubes are treated with visible light from a 500 W light bulb, for 30 min., placed into a vessel with ice, in order to prevent heating.

7. Right after the visible light exposure it is prepared the 10⁻⁶ dilution of each photoreactivated sample, by transferring 0.1 mL of liquid from each photoreactivated test-tube, on sterile plates and it is poured malt-agar

extract, fluidized and cooled at 45°C; after gentle stirring, the plates are covered with aluminium foil. After 72 hours of incubation in thermostat, at 30°C, it is determined the total number of living yeast cells/mL (TGN).

8. In the UV irradiated samples and in the photoreactivated ones it is calculated the survival percentage (irradiated and photoreactivated living cells).

Results and discussions

After 3 days of incubation at 30°C on agar malt extract, the *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast forms S-type colonies, with 1–2 mm in diameter, with round perimeter, sometimes triangle lobbed, convex shape, creamish consistency, smooth and shiny aspect, colored in creamish-white. After 5 days, the colonies reach 2.5–5 mm in diameter and maintain the morphological characteristics.

In the liquid medium (malt extract) they generate turbidity and on the surface they form a fine foam, with mat aspect. At the fermentation end, after 2 hours they form a compact sediment.

Microscopically, after 3 days, the cells have spherical or oval shape, with medium dimensions (3.5–10) x (5–12) µm, some being ellipsoidal prolonged, other rounded. They are disposed isolated, in pairs or chains. There were also seen cells with buds of different sizes, arranged on poles. The cells content is transparent, with fine foamy aspect, having white-grayish reflexes and it is rich in vacuoles. In the wet smear, prepared from a droplet of yeast and one of Lugol solution it was noted the presence of a large number of glycogen inclusions, these being colored in reddish-brown, thus proving the active state of the yeast cells.

The results obtained in studying the fungicidal effect of the exposure of a *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast culture to UV lethal radiation and the reduction of this effect by photoreactivation with visible light of a baker's yeast culture irradiated with UV radiation are presented in Table.

The control culture of *Saccharomyces cerevisiae* contains 175×10^6 cells/mL.

Action of the UV radiation and photoreactivation on the Saccharomyces cerevisiae baker's yeast cells

Irradiation time (seconds)	Irradiated yeast cells		Photoreactivated yeast cells	
	Number of living cells x 10 ⁶	Percentage of living cells	Number of living cells x 10 ⁶	Percentage of living cells
5	142	81.14	161	92.00
10	98	56.00	136	77.71
15	37	21.16	91	52.00
20	10	5.71	36	25.14

As far as the toxicity of the UV radiation on the *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells, it can be seen in table 1 that this radiation have a different fungicidal effect, depending on the exposure time. The minimal and maximal fungicidal effect of the UV radiation on *Saccharomyces cerevisiae* was noted after 5 seconds and 20 seconds of irradiation, respectively (after 20 seconds there remains no living cells).

The *Saccharomyces cerevisiae* culture exposed to UV radiation for 5 sec. has a high content of living irradiated cells, the value being with 24.57% smaller that in control (not irradiated sample).

In the *Saccharomyces cerevisiae* cultures, exposed to UV radiation for 10 and 15 sec., it can be seen a decrease of the living irradiated cells, the values being with 44.00% and 78.48% smaller than in control, respectively.

In the *Saccharomyces cerevisiae* cultures, exposed to UV radiation for 20 sec., it can be seen a decrease of the living irradiated cells, the values being with 94.29% smaller than in control (not irradiated sample).

The *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast cells, exposed to infrared radiation for 5, 10, 15 and 20 sec. and examined at microscope, on wet smears, have different cellular, cultural and physiological characters, depending on the irradiation time; thus there were noted different states of the irradiated yeast cells:

1. Living yeast cells, intact, without modifications, separated ones from the others. In shape they are identical with the yeast cell from the blank culture, but their dimensions are smaller. The cytoplasm is granulated, with smaller and fewer vacuoles. On wet smears colored with Lugol solution, the glycogen inclusions are colored in reddish-brown, their number being smaller than that in the blank culture. They form identical colonies as the non-irradiated cells (blank).

2. Slightly affected living cells, but which can re-take the normal functions. These present slight morphological damages, reversible, with the thickening of the yeast cell, that acquires an irregular contour. In this “resistance” stage, the integrity of the yeast cell is preserved. They form colonies that have the same shape that the intact cells ones, but with smaller dimension.

3. Cells with more accentuated and hardly reversible modifications, with more accentuated thickening of membrane and cell wall, with protoplasm clarification, together its more or less complete disintegration, but preserving the integrity of the cell wall. The cells form is irregular, wrinkled and the vacuoles are very diminished. On smears colored with diluted methyl blue solution, in the majority of the observed cells, the cell content look colored in blue, the membrane and cell wall being less or not at all colored, this indicating that the cells are dead. They form colonies that have the same form as the intact cells ones, but less developed and with much smaller dimensions.

At microscope there were also visualized sporulated yeast cells. On wet smears the spores can be seen without special coloring. Thus, in the cell interior, instead of cytoplasm there were observed 2–4 ascospores. To render them more evident, they were colored with phenycated fuchsin solution, the spores appearing colored in red.

4. Dead (autolysed) cells. These cells have serious and irreversible morphological damages, with advanced cytolysis, membrane destruction and fragmentation of the cell wall. Observed at microscope, in wet smears colored with diluted solution of methyl blue, the cells appear with some dispersed grains and fat droplets, that strongly refract light and are colored in intense blue. Being dead cells, they do not form colonies on the agar must extract.

The number of living cells of a photoreactivated culture of *Saccharomyces cerevisiae* is, as seen in table 1, greater than in the UV irradiated culture.

In the *Saccharomyces cerevisiae* culture UV irradiated for 5 sec. and photoreactivated it is noted an increase of the living cells amount, the value being with 16.57% greater than in the UV irradiated sample and with 8% smaller than in control (not irradiated sample).

In the *Saccharomyces cerevisiae* cultures exposed to UV for 10 and 15 sec. and photoreactivated the number of living cells is also increased, with 25.22% and 8.11% greater than those exposed only to UV radiation, respectively and with 22.29% and 48.00% smaller than in control, respectively.

In the *Saccharomyces cerevisiae* culture exposed to UV for 20 sec. and photoreactivated the number of living cells is with 14.86% greater than in case of exposure to UV radiation only and with 74.86% smaller than in control.

Conclusions

1. The ultraviolet radiation has a differentiated fungicidal (lethal) effect on the *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast cells, according to the yeast cells initial concentration and irradiation time. By the increase order of the expose time of the yeast cells to the UV radiations, the rate of survival of the irradiated living cells decreases.
2. The changes of the yeasts under the action of UV radiations are variable and concern the shape, dimensions, celulare structure and the type of the culture. Under the intensity of these actions on the yeast cells morfological, slight, reversible damages, have occurred important, hard reversible changes, and serious, irreversible damages, with increased autolise have occurred. Remarcable, is the production of ascosporus in the irradiated yeast cells.
3. The number of living cells in the *Saccharomyces cerevisiae* culture that was exposed to the visible light action after UV irradiation (photoreactivation) is greater than that in the yeast culture exposed only to UV radiation.
4. Thus, there is possible to use the *Saccharomyces cerevisiae* yeast as a simple and efficient bioindicator of the UV radiation effect on living organisms.

REFERENCES

1. *Anghel I., Vassu T., Dan H., et. Al.*, 1991 – *Biologia și tehnologia drojdiilor*, vol. 2, Ed. Tehnică, Bucharest.

2. *Bourgeois, C.M., Leveau, J.V.*, 1993 – Techniques d'analyse et controle dans les industries agroalimentaires. Le controle microbiologique, Dunod, Paris.
3. *Cotea V.D.*, 1987 – *Tratat de oenologie*, Ed. Ceres, Bucharest.
4. *Guiraud J.P.*, 1998 – *Microbiologie alimentaire*, Dunod, Paris.
5. *Leveau, J.Y., Bouix, M.*, 1993 – *Microbiologie industrielle*, Lavoisier, Paris.
6. *Oprean, L.*, 1998 – *Microbiologia produselor alimentare*, Ed. Univ. Lucian Blaga, Sibiu.

Received 14.06.2001

Summary

The paper presents the results of the comparative research on the fungicidal (lethal) effect of the exposure of a *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast culture to UV radiation and the reduction of this effect by photoreactivation with visible light of the UV irradiated culture. For the cultivation of control and irradiated yeasts as well as for the numbering of the living cells/mL (TGN), there have been used the standard methods. The ultraviolet radiation has a differentiated fungicidal effect on *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast cells, depending on the initial concentration of the yeast cells and the irradiation time. The changes of the yeasts under the action of UV radiations are variable and concern the shape, dimensions, celulare structure and the type of the culture. Thus, there is possible to use the *Saccharomyces cerevisiae* yeast as a simple and efficient bioindicator of the UV radiation effect on living organisms.

А. Н. Зайцев

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОПИРОВАЛЬНО-ПРОШИВОЧНЫЕ СТАНКИ 2000 ГОДА

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса 12, г. Уфа, 450025, Башкортостан, Россия,
Предприятие «Новотэч»*

На последних международных симпозиумах по электрическим методам обработки ISEM 12 (г. Аахен, Германия, май 1998 г.), ISEM 13 (г. Бильбао, Испания, май 2001 г.), на международной выставке по металлообработке ЕМО-2001 (Ганновер, Германия, сентябрь 2001 г.) были убедительно продемонстрированы впечатляющие технологические результаты, достигнутые с помощью импульсной электрохимической обработки (ЭХО) вибрирующим электродом – инструментом [1, 2]. Избирательность прямого копирования не хуже 1 мкм, повторяемость одноименных размеров в партии деталей не более 10 мкм, шероховатость обработанной поверхности Ra 0,05 – 0,2 мкм.

Сущность данного способа состоит в следующем (рис.1) [1]. Через межэлектродный промежуток (МЭП) под давлением прокачивают электролит (водный раствор нейтральной кислородосодержащей соли). Электрод-инструмент (ЭИ) совершает гармонические колебания, соосные с направлением подачи. МЭП соединен с импульсным униполярным источником питания, имеющим «крутопадающую» вольт-амперную характеристику. Подача униполярных импульсов тока синхронизирована с гармоническими колебаниями ЭИ. При этом импульс тока начинают пропускать в фазе φ^* , предшествующей фазе $\varphi_{\text{нп}}$ наибольшего сближения электродов. В этот момент в МЭП возрастает давление электролита P_e (см. рис. 1). Завершают подачу импульса тока после прохождения фазы $\varphi_{\text{нп}}$. Продолжающееся после завершения импульса тока колебательное движение ЭИ обуславливает увеличение МЭП и соответственно улучшение условий для обновления электролита к следующему импульсу тока.

В течение всего процесса обработки система автоматического управления источником питания регулирует амплитуду тока I_a , обеспечивая заданное технологическое значение напряжения U_{ls} в фазе нижнего положения ЭИ. Таким образом, для каждого единичного импульса мы имеем дело с источником питания, имеющим вольт-амперную характеристику (ВАХ), характерную для источника тока, а для группы импульсов в фазе $\varphi_{\text{нп}}$, алгоритмически обеспечивается ВАХ источника напряжения.

Для описанного способа характерно, что в течение всего периода колебания ЭИ физически *не контактирует* с деталью и *импульс тока не прерывается* в фазе $\varphi_{\text{нп}}$. Последнее создает известные технологические преимущества по сравнению с другими известными схемами импульсной ЭХО вибрирующим ЭИ и импульсно-циклической ЭХО.

Исследования, проведенные авторским коллективом предприятия «Новотэч», позволили существенно развить описанный способ и создать на этой основе прецизионные электрохимические копировально-прошивочные станки нового поколения. Так, в 2000 году начат серийный выпуск универсальных копировально-прошивочных электрохимических станков моделей ЕСМ-1500А (изготовители: Стерлитамакский станкостроительный завод, г. Стерлитамак и НКТБ «Искра», г. Уфа) и РЕМ-1360 (изготовители: фирмы РЕМ, WIBA-ЕСВ, Германия)¹.

¹ Станки моделей ЕСМ-1500А и РЕМ-1360 комплектуются источниками питания, системами автоматического управления, системами подачи и регенерации электролита, выполненными по проекту фирмы «Новотэч лтд.».

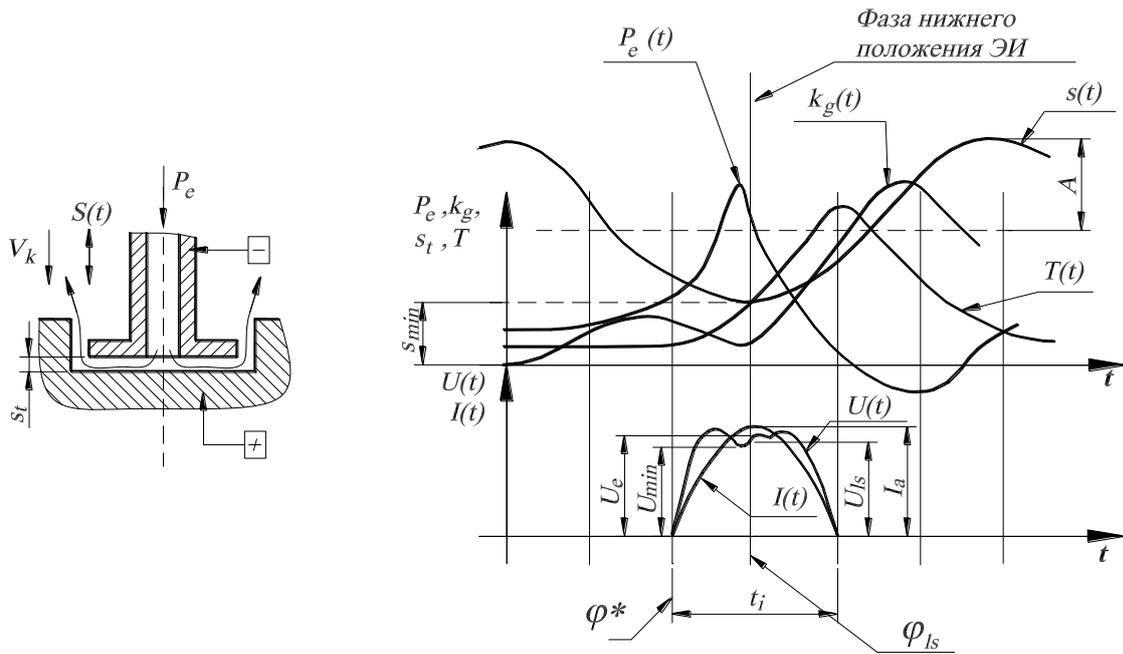


Рис. 1. Изменение давления (P_e), температуры (T_e) электролита, относительного газонаполнения (k_g), межэлектродного промежутка (s_i), напряжения (U) и средней напряженности электрического поля в МЭП во время протекания импульса тока с длительностью t_i и амплитудой I_a : φ_{ls} – фаза наибольшего сближения электродов, вычисленная относительно начала подачи импульса тока; U_e – напряжение в точке локального максимума; U_{ls} – напряжение в фазе наибольшего сближения электродов; U_{min} – локальный минимум напряжения; A – амплитуда колебания.

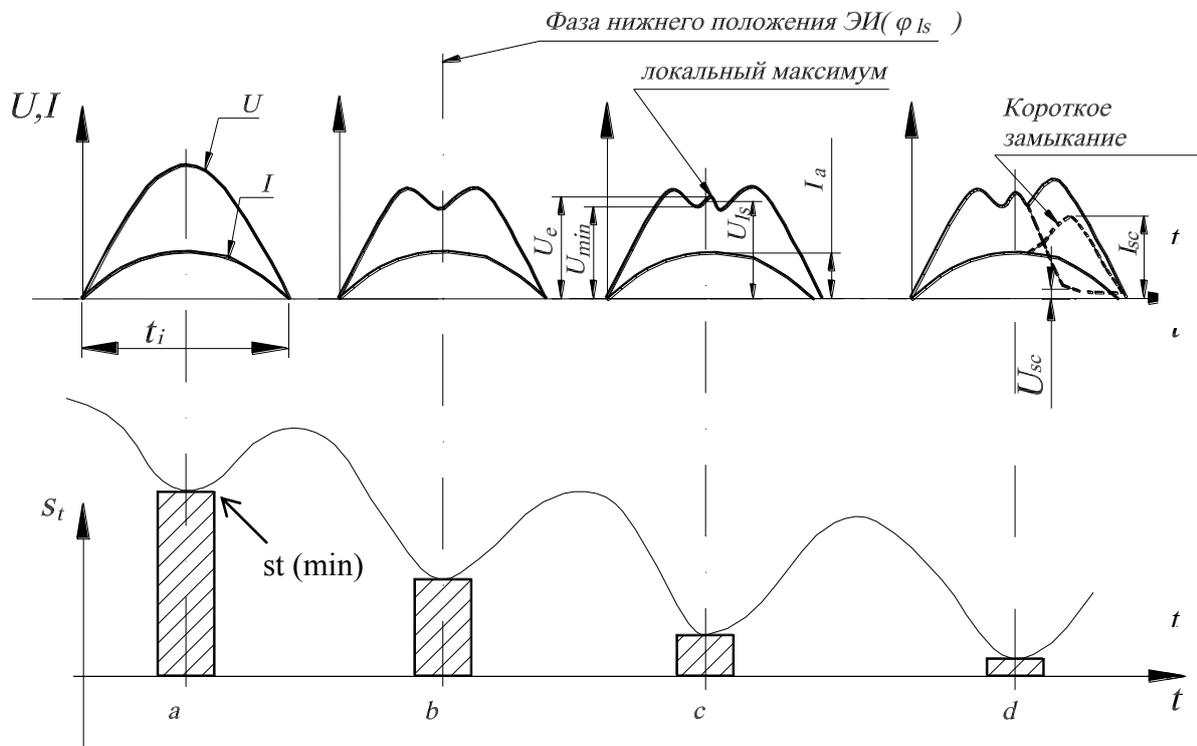


Рис. 2. Схема изменения формы импульса напряжения в зависимости от уменьшения величины торцевого МЭЗ(s_i).

Существенные отличия нового способа ЭХО, положенного в основу принципа действия новых станков, состоят в следующем:

Во-первых, скорость подачи электрод-инструмента V_k увеличивают (уменьшая, рабочий торцевой МЭЗ) до образования в центральной части вольт-временной характеристики импульса напряжения на МЭП третьего локального максимума (рис. 2,с) [3]. Его появление обусловлено комплексным изменением величины торцевого МЭЗ, давления P_e , газонаполнения k_g и температуры электролита T_e в МЭП (см. рис. 1). При определенных оптимальных параметрах локального максимума U_e может быть получена наиболее высокая точность копирования и производительность обработки при минимальной энергоемкости. Чрезмерное увеличение скорости перемещения V_k (уменьшение торцевого МЭЗ) и соответственно возрастание величины локального максимума U_e , как правило, сопряжено с возникновением аварийной ситуации типа «электрической пробой» или «короткое замыкание» (см. рис. 2,с). Фактически величина рабочего торцевого МЭЗ в оптимальных условиях составляет в зависимости от режима обработки $s=3-10$ мкм.

Во-вторых, в паузе между импульсами прямой полярности подают специальной формы импульсы напряжения обратной полярности, что позволило устранить катодные отложения на рабочей поверхности ЭИ [4] и снизить шероховатость поверхности (Ra 0,05–0,1 мкм) [5].

В-третьих, в паузе между рабочими импульсами для повышения точности копирования за счет избирательной и контролируемой пассивации обрабатываемой поверхности подают специальной формы и амплитуды импульсы малого напряжения прямой полярности [6].

Таким образом, концепция развития способа импульсной ЭХО вибрирующим ЭИ определяется оптимизацией процесса за счет управления физико-химическими процессами на поверхности электродов в паузе между рабочими импульсами. При этом перед подачей рабочего импульса тока создаются условия, обеспечивающие максимальную локализацию [6], а после окончания действия рабочего импульса обеспечивается формирование наилучшего качества поверхности электродов (как инструмента, так и детали [4–6]).

Базовый комплект электрохимического станка ЕСМ-1500А включает (рис. 3 и 4, табл.1):

- механическую систему;
- систему автоматического управления;
- биполярный импульсный источник технологического тока;
- систему защиты от коротких замыканий;
- систему контроля, очистки и подачи электролита

В качестве опционной поставки к станку предлагаются автономное устройство охлаждения и система регенерации электролита. Последняя позволяет реализовать технологический процесс удаления шестивалентного хрома.

Механическая система станка ЕСМ-1500А имеет коррозионностойкое исполнение; выполнена в вертикальной С –образной компоновке и относится к камерному типу.

Использование в конструкции высокоточных приводов, датчиков перемещения и направляющих качения позволяет обеспечить высокую точность позиционирования заготовки.

Технологическое преимущество станку ЕСМ-1500А, как универсальному станку, создает наличие двухкоординатного крестового стола фирмы Дойче Стар с выводом цифровой индикации о положении рабочего органа на дисплей системы автоматического управления.

Система автоматического управления (рис. 6–9) обеспечивает эффективную адаптацию процесса ЭХО к изменению внешних условий, гарантирует стабильность достижения заданной точности и шероховатости поверхности путем формирования комплекса управляющих воздействий на механическую систему, источник технологического тока, систему подготовки и подачи электролита [7].

Алгоритм работы системы управления дает возможность осуществить полный технологический цикл обработки детали на станке без обязательного присутствия оператора. Она содержит развитый интерфейс технолога-оператора, позволяющий создавать технологические программы обработки детали с изменением параметров режима по мере врезания (рис. 9), использовать систему встроенных технологических циклов вспомогательных операций и локальную базу данных типовых и оригинальных технологических программ (рис.7), производить запись изменения основных параметров режима в течение времени выполнения всей технологической операции. Последнее создает своеобразный паспорт конкретной технологической операции, позволяет осуществлять анализ причин технологического брака и производить статистические оценки при обработке партии детали. Весьма эффективен режим самообучения, при котором система запоминает все действия технолога в процессе отладки режимов обработки, автоматически создает технологическую программу, копирующую эти действия, а затем в точности воспроизводит их при обработке последующих однотипных деталей. Опытный технолог-оператор больше не требуется.

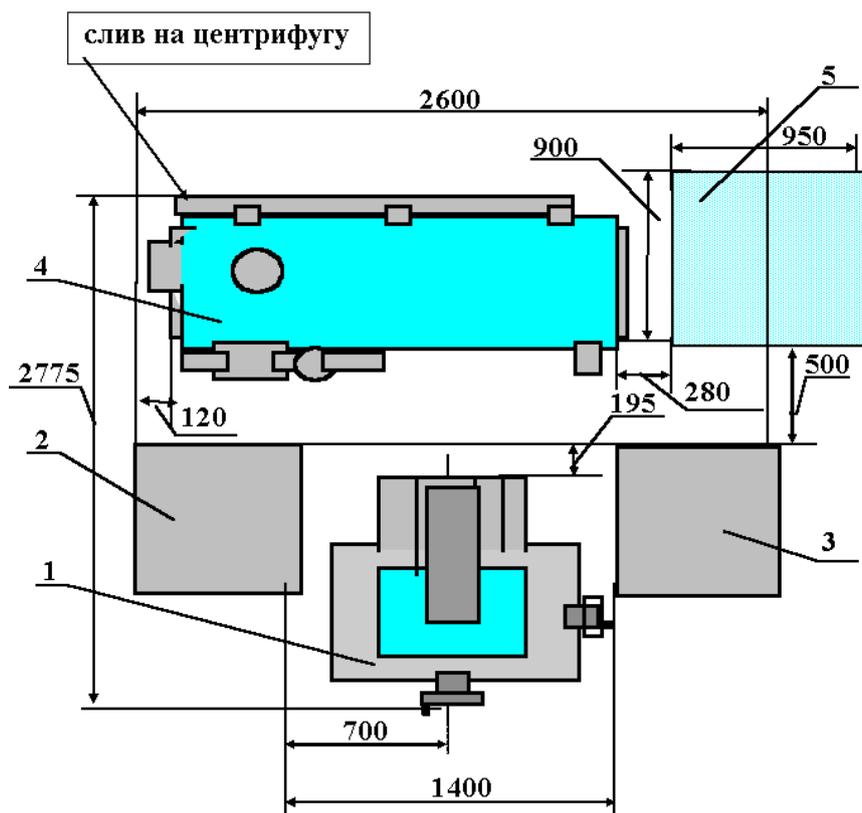


Рис. 3. Схема размещения оборудования станка ЕСМ-1500А: 1 – станок ЕСМ-1500А; 2 – генератор технологического тока; 3 – стойка системы управления; 4 – гидроблок; 5 – холодильник гидроблока (опционная поставка).



Рис. 4. Общий вид станка ЕСМ-1500А (слева направо расположены: гидроблок, генератор технологического тока, механическая система, стойка системы управления).

Таблица 1. Технические параметры станков моделей ЕСМ-1500А и ЕСМ-3000А

Параметры станка	ЕСМ-1500А	ЕСМ-3000А
Наибольший вертикальный ход стола по оси Z, мм	250	250
Поперечный ход стола по оси Y, мм	150	150
Продольный ход стола по оси X, мм	250	250
Размер рабочей поверхности стола, мм	300×250	300×250
Масса заготовки, кг	100	100
Наибольшее расстояние от рабочей поверхности стола до торца электрододержателя, мм	300	300
Технологический ток в импульсе, А	1500	3000
Максимальный средний ток, А	270	520
Точность позиционирования, мм	0,003	0,003
Шероховатость обработанной поверхности Ra, мкм		
боковой	0,4–0,6	0,4–0,6
Напряжение технологического тока в импульсе, В	6–15	6–15
Объем электролита, м ³	0,65	0,65
Максимальная скорость обработки, мм/мин	0,35	0,35
Потребляемая мощность, кВт	18	30
Занимаемая площадь, м ²	8	10
Масса станка, кг	3500	4100



Рис. 5. Общий вид станка РЕМ-1360 (слева направо расположены: генератор технологического тока, механическая система, стойка системы управления).



Рис. 6. Общий вид управляющей панели стойки управления.

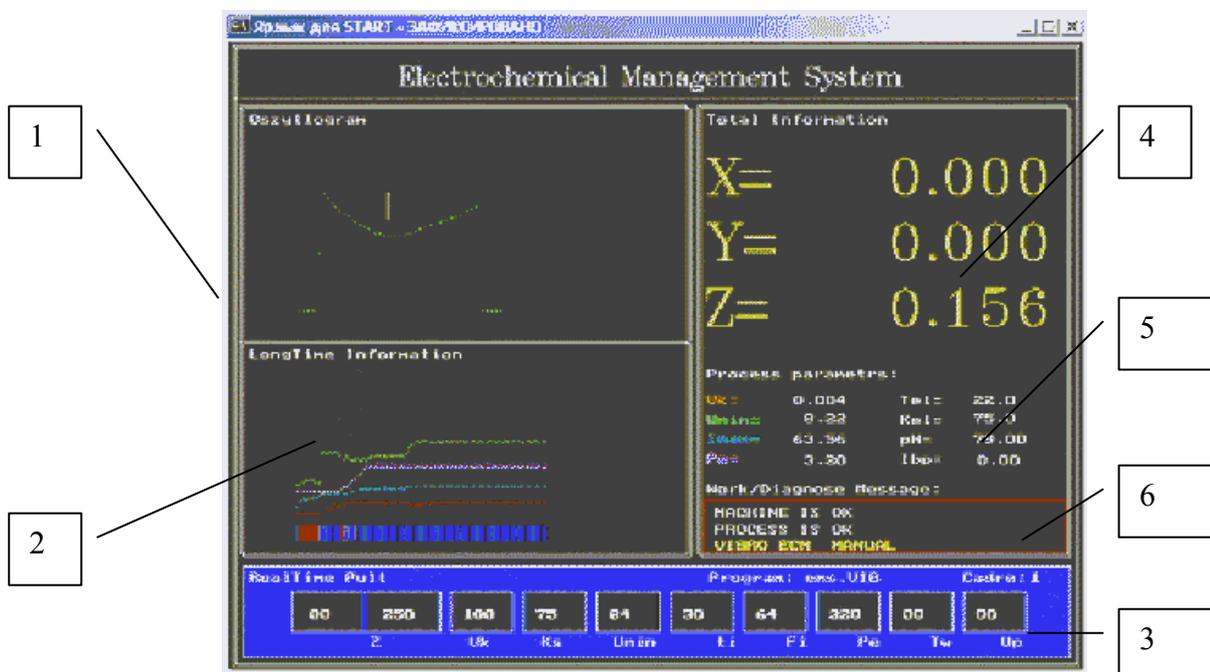


Рис. 7. Информационное окно Базового режима на дисплее системы управления: 1 – зона осциллограммы рабочего импульса напряжения; 2 – зона диаграмм основных параметров процесса обработки; 3 – зона отображения параметров текущего кадра технологической программы; 4 – зона индикации положения осей станка; 5 – зона числовых значений основных параметров процесса обработки; 6 – зона специальных сообщений.

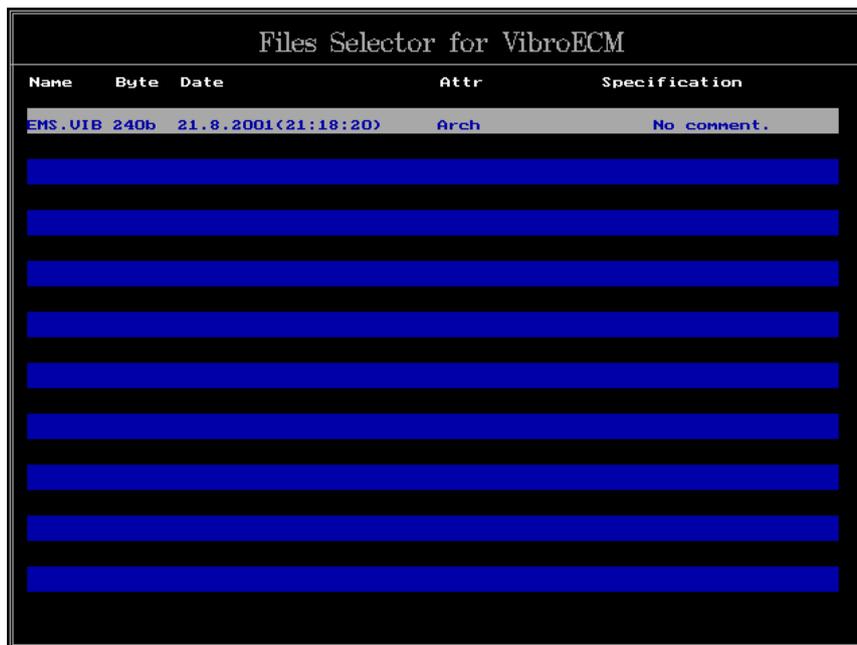


Рис. 8. Окно просмотра базы данных технологических программ.

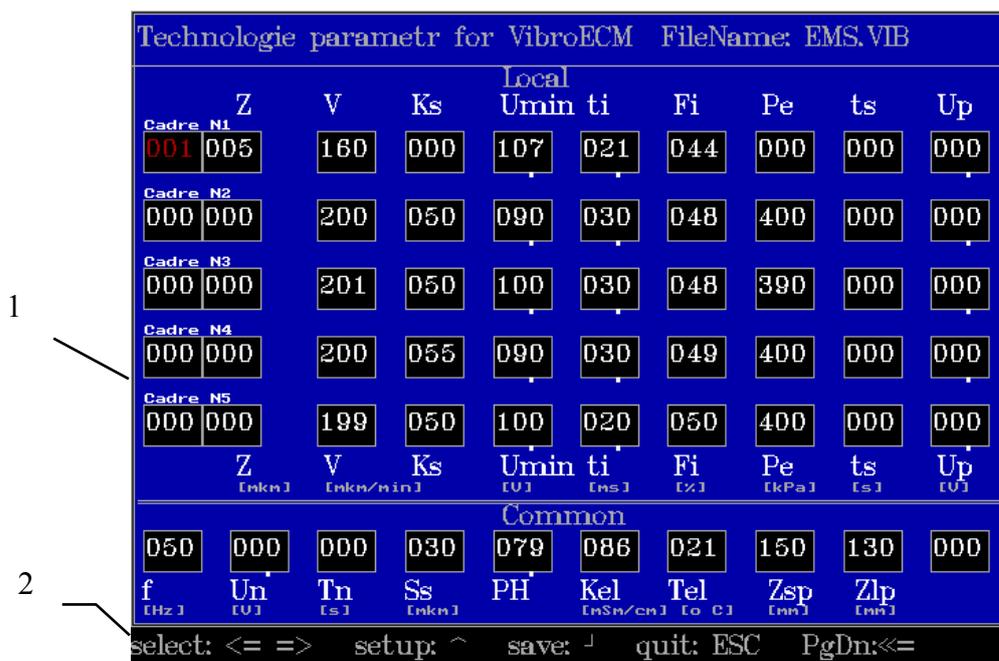


Рис. 9. Окно редактирования кадров технологической управляющей программы: 1 – зона параметров пяти кадров технологической программы; 2 – зона общих параметров технологической программы.

Импульсный источник технологического тока с воздушным охлаждением имеет крутопадающую вольт-амперную характеристику.

Изменение параметров импульсов тока осуществляется в пределах технических характеристик по командам системы автоматического управления. Форма импульсов тока задается программно и, при необходимости, может быть изменена, например, для выполнения специальных технологических операций.

Система защиты от коротких замыканий содержит три основных контура:

- контур прогнозирования условий возникновения короткого замыкания или электрического пробоя в межэлектродном пространстве;
- контур быстрого выключения рабочего тока при возникновении короткого замыкания;
- контур защиты силовых элементов источника тока от перегрузок.

Система подготовки и подачи электролита содержит следующие основные подсистемы:

- подсистема хранения и подготовки электролита;
- подсистема подачи электролита;
- подсистема контроля и регулирования температуры электролита;
- подсистема контроля pH;
- подсистема контроля проводимости электролита.
- подсистема контроля зашламленности и концентрации ионов Cr (VI).

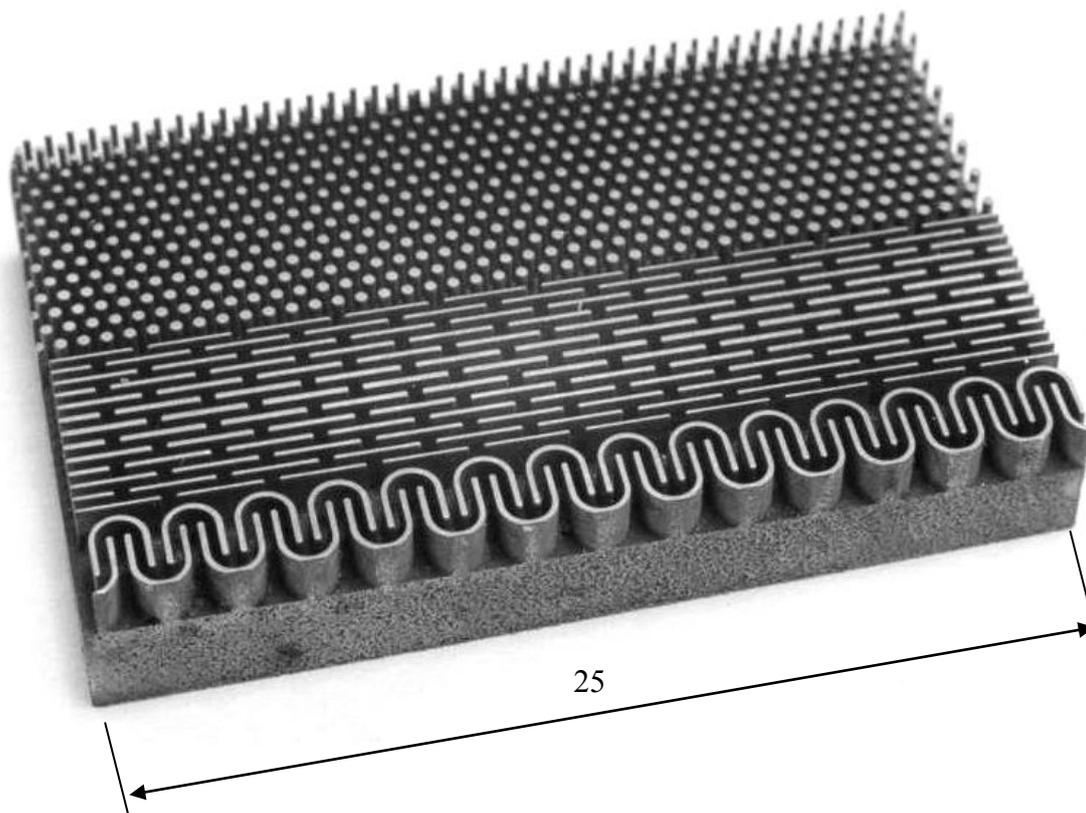


Рис. 10. Общий вид стального образца с выступами различной формы.

Таблица 2. Технические параметры станка модели PEM-1360

Параметры станка	PEM-1360
Наибольший вертикальный ход стола по оси Z, мм	220
Наибольшее расстояние от рабочей поверхности стола до торца электрододержателя, мм	360
Размер рабочей поверхности стола, мм	400×450
Технологический ток в импульсе, А	1500
Максимальный средний ток, А	270
Точность позиционирования, мм	0,001
Шероховатость обработанной поверхности Ra, мкм	
торцевой	0,2
боковой	0,6–0,8
Напряжение технологического тока в импульсе, В	6–15
Объем электролита, м ³	0,65
Максимальная скорость обработки, мм/мин	0,35
Потребляемая мощность, кВт	18
Занимаемая площадь, м ²	8
Масса станка, кг	3700

Периодически по мере загрязнения продуктами электрохимических реакций отработанный электролит очищается путем пропускания его через регенерационную систему, снабженную пресс-фильтром и специальным баком. Очищенный электролит после восстановления физико-химических свойств возвращается в основной бак станка для дальнейшего использования. Частицы шлама, отделяемые пресс-фильтром, собирают в контейнер и отправляют на пункты официальной утилизации.

Базовый комплект электрохимического станка PEM-1360 (рис. 5, табл. 2) аналогичен станку ECM-1500A. Основное отличие состоит в конструкции механической системы станка PEM-1360. Она выполнена из натурального гранита, имеет вертикальную двухстоечную порталную компоновку и относится к камерному типу. Движение подачи и движения вибратора расположены в кинематической ветви инструмента. Использование высокомоментного бесщеточного двигателя постоянного тока нового поколения, установленного непосредственно на ходовом винте, позволяет получить простую и надежную конструкцию узла подачи. Станок обладает повышенной жесткостью и имеет прецизионное исполнение узлов рабочих перемещений.

В качестве одного из пунктов штатных тестовых испытаний описанных моделей станков, демонстрирующих их возможности по точности обработки, изготавливают образец из хромистой стали марки 40X13 (рис. 10). Особенностью образца является то, что он вырезан из цельной заготовки и содержит ряды цилиндрических и прямоугольных выступов (см. рис. 10). При этом различие, например, диаметров цилиндрических выступов между рядами составляет ~20 мкм, а разброс диаметров выступов в ряду составляет 5–7 мкм.

Заключение

Применение описанного способа импульсной ЭХО вибрирующим ЭИ позволяет получать высокую точность копирования, соизмеримую с той, что может быть получена на современном оборудовании для электроэрозионной обработки. Принципиальное отсутствие износа ЭИ и дефектных слоев на обработанной поверхности, возможность достижения намного более высокой производительности, при которой получается поверхность с шероховатостью $Ra < 0,05–0,2$ мкм обеспечивает новому методу ЭХО очевидное преимущество перед ЭЭО и традиционными методами механической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология и оборудование для прецизионной электрохимической размерной обработки // Технология металлов. 2000. № 1. С. 20–24.
2. Performing holes of small diameter in steel foil using method of multi-electrode precise electrochemical machining / *A.N.Zatsev, A.L.Belogorsky, I.L.Agafonov u.o.* // Proceedings of the 12-th International Symposium for Electromachining ISEM XII. Germany, Aachen. P.555–564. 1998.
3. Пат. 2038928(RU). МКИ В 23 Н 3/02. Способ электрохимической размерной обработки / *Н.З. Гимаев, А.Н. Зайцев, С.В. Безруков (RU)*. Опубл. в БИ. № 19. 1995.
4. Investigation of cathode sedimentation under pulse ECM of steels with electrode tool vibration / *N.A. Amiranova, M. Brussee, A.N. Zaitsev u.o.* // Proceedings of the 13-th International Symposium for Electromachining ISEM XIII. Spain, Bilbao. P. 313–325. 2001.
5. Пат. 5833835 США. МКИ⁶ В 23 Н 3/00. Способ и устройство для электрохимической обработки биполярными импульсами тока / *Н.З. Гимаев, А.Н. Зайцев, А.Л. Белогорский и др.*
6. Пат. 6231748 США. МКИ⁷ В23Н 3/02. Способ и устройство для электрохимической обработки / *И.Л. Агафонов, Р.А. Алимбеков, А.Л. Белогорский, А.Н. Зайцев и др.*
7. The control of the process of pulse electrochemical machining with electrode vibration on the base of spectrum analysis of low-frequency component of gap electric resistance / *I.L. Agafonov, R.R. Muchutdinov, A.N. Zaitsev u.o.* // Proceedings of the 13-th International Symposium for Electromachining ISEM XIII. Spain, Bilbao. P. 213–230. 2001.

Поступила 05.10.2001

Summary

The main principles of the work of precision electrochemical copying machines ECM-1500A and PEM – 1360 are stated. Also the description of their general layout, constructive and technical characteristics and outlet technological parameters are cited. Special attention is given to the description of the ways of using the process of electrochemical machining, system framework of automatic control and interface of the technologist-operator.

С. В. Бордусов

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ УДАЛЕНИЕ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ ПЛЕНОК В ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ СВЧ РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

Методика удаления фоторезиста с подложек путем плазменного сжигания была введена в процессы изготовления полупроводниковых приборов и ИС около 30 лет назад [1]. С того времени технология приборов претерпела значительные и разносторонние усовершенствования и, в частности, некоторые технологические операции (задубливание фоторезиста излучением дальней области УФ спектра, процессы плазменного травления и ионной имплантации) сделали операцию плазменного удаления фоторезиста довольно затруднительной. Параллельно шло совершенствование методов плазменной обработки для переноса рисунка маски из фоторезиста на поверхность подложки, где требуется высокая устойчивость материала маски, и методов жидкостного удаления фоторезиста.

Основным требованием для плазменного метода является полное удаление фоторезиста после операции травления. Дополнительно требуется возможность автоматизации процесса, с быстрой поштучной обработкой подложек диаметром 150, 200 и, в перспективе, 300 мм. В технологии современных ИС необходимо также, чтобы полупроводниковые подложки со структурами приборов не подвергались ионной бомбардировке, которая может ускорить удаление фоторезиста, однако приводит к существенному загрязнению поверхности подложек и вызывает нежелательные изменения характеристик приборов. В определенных технологических процессах ионная бомбардировка неизбежна и необходима – например, для анизотропного ионно-химического сухого травления. Но при сухом удалении фоторезиста имеет место чисто химический процесс с термической активацией, где химическое воздействие вызывает атомарный кислород. Ионная бомбардировка подложек при этом не нужна, поэтому желательно избегать их прямого контакта с плазмой.

В целях анализа для оптимизации процесса основные факторы при удалении фоторезиста можно выразить через три кинетических параметра: 1 – состояние фоторезиста; 2 – концентрация атомарного кислорода; 3 – температура. При этом состояние фоторезиста не следует считать независимой переменной, так как оно определяется предшествующими операциями (задубливание и травление), но его надо удалить независимо от состояния. Следовательно, остаются лишь два варьируемых параметра, которые надо оптимизировать соответствующим выбором конструкции установки и условий обработки.

Поскольку атомарный кислород является основным реагентом в этом процессе [2], ядром установки для поштучной обработки должен быть эффективный источник, например, электроразрядного типа. При этом для предотвращения ионной бомбардировки подложки ее следует помещать за пределами зоны плазменного разряда, вниз по потоку газа. Разряд в таком реакторе должен создавать минимальные потенциалы плазменного слоя. Процессы с использованием плазмы (распыление и ионно-стимулированные химические реакции) поглощают значительную часть энергии разряда. Там, где эти процессы технологически не нужны, они представляют напрасно расходуемую и потенциально вредную энергию. Значения потенциалов в этих процессах обратно пропорциональны частоте разряда, поэтому в случае сверхвысокочастотной (СВЧ) плазмы они должны составлять единицы вольт, что ниже порога распыления для большинства материалов. Генерируемый с помощью резонатора и удерживаемый в кварцевой трубе СВЧ разряд не нуждается в электродах и не создает загрязнения подложки.

Прямое сопоставление (по параметрам) эффективности диссоциации молекул в СВЧ разряде (2,45 ГГц) и в ВЧ разряде (13,56 МГц) затруднительно. Как показывает опыт, ВЧ разряд является более предпочтительным для ионно-стимулированных процессов, а СВЧ разряд уже многие годы применяют в источниках атомарных газов (для диссоциации молекул).

Для удаления фоторезиста важны температурная зависимость реакций и концентрация атомарного кислорода на поверхности фоторезиста. Главное ограничение для гетерогенных процессов состоит в уменьшении скорости реакций по причине расхода реагентов в результате медленного (относительно самой реакции) диффузионного поступления газообразных реагентов в поверхностный реакционный слой. Этот так называемый "эффект нагрузки" можно компенсировать, обеспечивая достаточный приток реагента к поверхности подложки. В итоге ограничивающим фактором становится скорость гетерогенной реакции. Сухое удаление фоторезиста действием атомарного кислорода особо чувствительно к "эффекту нагрузки", поскольку молекулы кислорода диссоциируют с некоторым трудом. Вследствие этого, как правило, удаление фоторезиста в сильно загруженных реакторах, при значительном обеднении газовой среды атомарным кислородом протекает очень неэффективно.

Для компенсации "эффекта нагрузки" требуется максимально увеличивать парциальное давление непрореагировавшего атомарного кислорода в рабочем объеме реактора с достаточным его притоком, тогда ход реакции не будет сколько-нибудь заметно влиять на концентрацию атомарного кислорода. При этом важно различить концентрацию атомарного кислорода и его массовый поток. Высокая концентрация активного реагента в потоке обеспечивает высокую начальную скорость реакции, тогда как большой поток массы поддерживает высокую скорость реакции, предупреждая обеднение среды атомарным кислородом.

На рис. 1 схематически показана конструкция СВЧ газоразрядной технологической системы, в которой исследовался процесс удаления фоторезистивных маскирующих слоев в послесвечении плазменного потока. В качестве плазменного источника использовался СВЧ плазмотрон 1 резонаторного типа, собранный на базе согнутого в кольцо прямоугольного волновода, имеющего на внутренней поверхности отверстия для поступления СВЧ энергии в резонирующую область. По оси волноводного излучателя располагалась кварцевая разрядная камера, в которой в условиях вакуума возбуждался газовый разряд 2. Обрабатываемые подложки 4 размещались в вакуумной камере 3 на горизонтальном подложкодержателе 5 ниже края разрядной камеры. Предусмотрено вращение подложкодержателя вокруг оси. Около разрядной камеры под подложкодержателем расположен нагреватель 6, обеспечивающий бесконтактный нагрев подложки до 550 К.

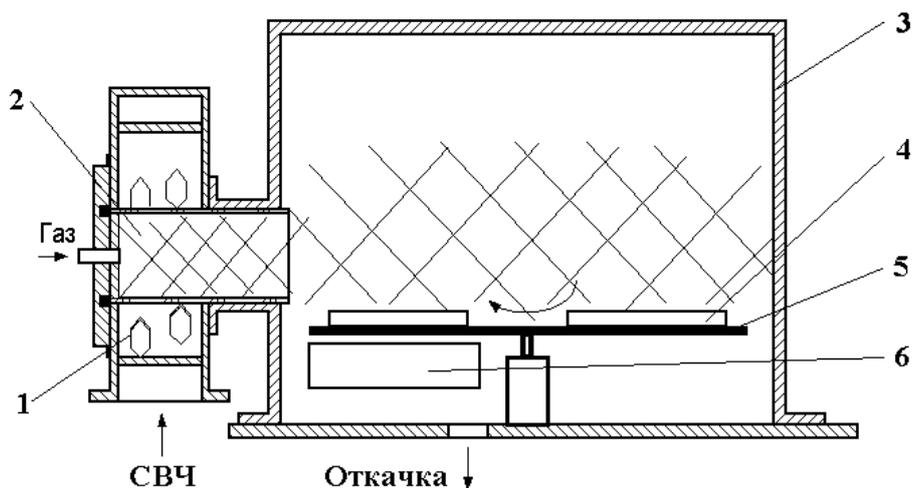


Рис. 1. Схема плазменной СВЧ разрядной системы: 1 – плазмотрон; 2 – зона СВЧ разряда; 3 – вакуумная камера; 4 – подложки; 5 – подложкодержатель; 6 – регулируемый нагреватель.

В такой системе подложки надежно защищены от непосредственного воздействия плазмы и генерируемого плазмой ультрафиолетового излучения. Конструкция разрядного устройства рассчитана на значительный газовый поток.

Эксперименты проводили с пленками нанесенного и обработанного по стандартным режимам позитивного фоторезиста AZ-1350J на подложках диаметром 150 мм; уровень мощности (на частоте 2,45 ГГц) составлял 600 Вт. Измерения толщины фоторезистивной пленки выполняли интерферометрическим методом.

Активность атомарного кислорода по отношению к фоторезисту очень высока, однако для ускорения процесса (ввиду умеренной энергии активации) требуется нагрев подложки. Экспериментально установлено, что нагрев подложек до температуры выше 450 К существенно ускоряет реакцию (причем в широком интервале других параметров), производя минимальный эффект термодублирования для подложки.

На рис. 2 показана зависимость скорости удаления фоторезиста от температуры подложки.

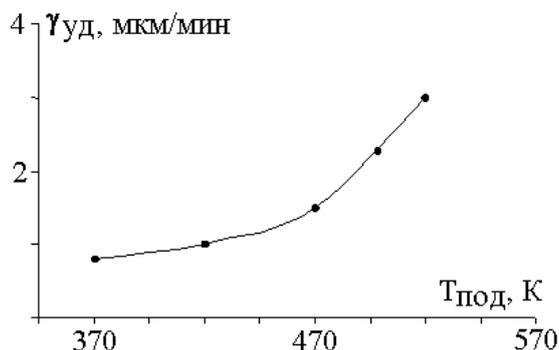


Рис. 2. Зависимость скорости удаления фоторезиста от температуры подложки.

Зависимость скорости удаления фоторезиста от давления кислорода носит экстремальный характер и достигает максимального значения при давлении 260 Па, что может быть объяснено достижением в этом случае оптимальных разрядных условий (рис. 3).

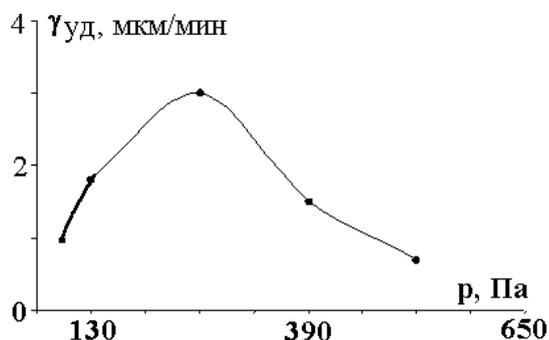


Рис. 3. Зависимость скорости удаления фоторезиста от давления в разрядной камере.

Важным фактором для этого процесса является избирательность воздействия относительно нижележащих слоев (обычно – SiO₂ и Si). Атомарный кислород не должен травить эти материалы. Измерения толщины слоев SiO₂ (100 нм) и поликремния (230 нм) не показали изменения толщины в результате обработки в течение 20 мин. Если принимать воспроизводимость измерения толщины слоев равной 1 нм, то при скорости стравливания фоторезиста 3 мкм/мин избирательность превышает $3 \cdot 10^4$, то есть оказывается бесконечно большой.

С увеличением расхода кислорода в скорости удаления фоторезиста достигается некоторый максимум. При значениях расхода газа выше оптимального скорость стравливания фоторезиста снижается.

Согласно теории, эффективность диссоциации кислорода в разряде и концентрация атомарного кислорода в области послесвечения должны снижаться с ростом расхода [3]. Однако концентрация в этом процессе не столь существенна, как интегральное количество атомарного кислорода в потоке над подложкой. Более того, большой расход реагента ослабляет "эффект нагрузки".

Важным фактором являются потери активного реагента из-за гомогенной и гетерогенной рекомбинации. В реакторе с конструкцией, показанной на рис. 1, время выхода атомарного кислорода из области свечения к поверхности подложки при оптимальных условиях составляло ~0,6 мс. Это примерно на три порядка величины меньше расчетного времени жизни для рекомбинационного образования молекул O₂ и O₃. Конечно, неизбежна также гетерогенная рекомбинация, но большой расход кислорода снижает ее влияние.

Добавление очень малых количеств фтор-углеродных соединений должно ускорять стравливание фоторезиста. Однако, поскольку атомарный фтор неизбежно вызовет также травление нижеле-

жащих кремнийсодержащих слоев, подобные добавки нежелательны.

Таким образом, процесс удаления фоторезистивных защитных покрытий в зоне послесвечения плазмы СВЧ разряда имеет высокие количественные и качественные показатели, что делает его весьма перспективным для применения в технологии изготовления БИС и СБИС при использовании подложек диаметром 150, 200 и 300 мм в условиях автоматизированного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плазменная технология в производстве СБИС. Пер. с англ. с сокращ. / Под ред. *Айнспрука Н., Брауна Д.* М., 1987. С. 10–11.
2. *Оулет Р., Барбье М., Черемисинофф П. и др.* Технологическое применение низкотемпературной плазмы. М., 1983. С. 54–62.
3. *Кузнецов В. И.* Травление и осаждение слоев с помощью химически активных частиц, создаваемых в плазме, отделенной от зоны обработки // *Обзоры по электронной технике. Сер. 3. Микроэлектроника. Вып. 2.* (1668). М., 1992.

Поступила 07.08.2001

Summary

The results of experimental investigation the process of removing photoresistive protection layers in oxygen microwave discharge afterglow are presented. The process demonstrated a good characteristics and may be successfully used in very-large-scale integration (VLSI) processing with substrates diameter 150, 200 and 300 mm under conditions of fully automatized manufacture.

TENSO-HALL EFFECT IN COMPENSATED SILICON

*Tashkent State Technical University,
str. Universitetskaya, 2, 700095, Tashkent, Uzbekistan*

The results of recent investigations show that semiconductor materials compensated with deep impurities are very sensitive to external perturbations: light, temperature, deformations. This is due to the properties of impurities to produce deep energy levels in the forbidden band of the crystal. The nature of their creation is related to compound complexes of impurity atoms, inhomogeneous distribution of impurity potentials in crystal volume and the strong mechanical stress of the crystal lattice. When subjected to deformations, the states of the crystal in the lattice change as well as its charge state. This has to lead to an essential influence on electric and photoelectric properties of the crystal [1]. Therefore, the study of properties of compensated semiconductor materials with deeply lying impurity levels for external mechanical perturbation is a most simple and efficient method of investigating the states of the impurity atoms. On the basis of these materials one could create principally new, sensitive strain gauge transducers.

For this purpose B-doped, S-compensated, Si -samples of specific resistance at room temperature $\rho_0=40$ Ohm/sm; $1,47 \cdot 10^2$ Ohm/sm; $3,7 \cdot 10^3$ Ohm/sm, i.e. the samples with different degrees of compensation were fabricated. They were out to be crystallographically (100) oriented along a big edge of the parallelepiped. Their dimensions were $6 \times 2 \times 1$ mm³. Compression X and current were aligned with the axis (100). The choice of this alignment was due to the fact that just there the highest tensor resistance of n-type Si-samples was observed [2]. The experiments were carried out at room temperature: the dependence of the resistivity on compression X was measured.

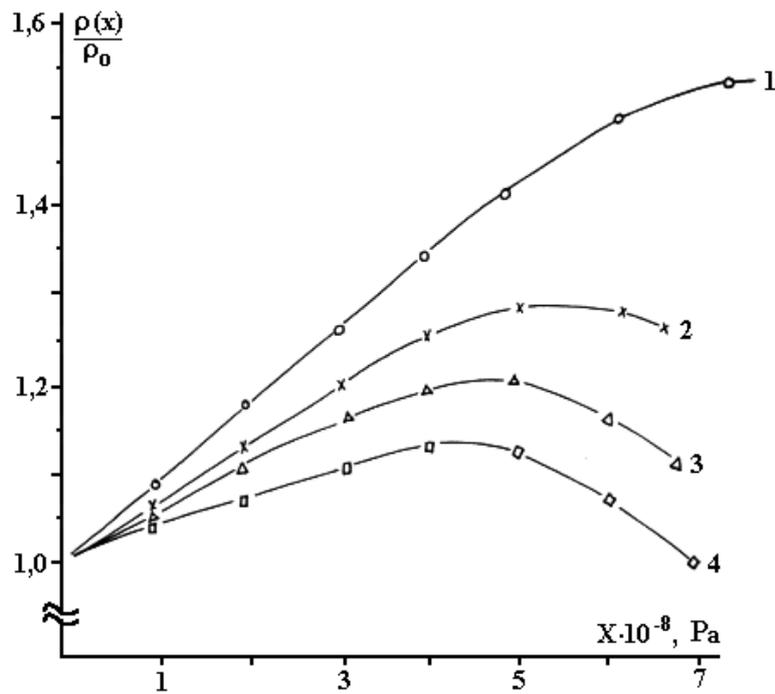


Fig. 1. Relative changes of resistivity $\rho(x)/\rho_0$ with compression.
 1 - $\rho_0=60$ Ohm/cm (KEF-60); 2 - $\rho_0=40$ Ohm/cm Si <S>; 3 - $\rho_0=1,47 \cdot 10^2$ Ohm/cm Si <S>;
 4 - $\rho_0=3,7 \cdot 10^3$ Ohm/cm Si <S>.

Fig. 1 depicts relative changes of resistivity $\rho(x)/\rho_0$ with compression. The curves show the change of the dependence with the change of ρ_0 . For the sample with $\rho_0=40$ Ohm/cm a rapid increase of $\rho(x)/\rho_0$ (curve 2) is observed. It reaches maximum for $X=5,5 \cdot 10^8$ Pa, and then drops. With the increase of ρ_0 the maximum shifts towards weaker compressions X to decrease its value (curves 3 and 4).

To elucidate a mechanism of tensorresistance in compensated Si the Hall effect was studied for the action of uniaxial elastic compression on the same samples was investigated. With the use of experimental values for resistivity $\rho(x)$ and the Hall constant $R(x)$ we calculated concentrations $n(x)$ and Hall mobility $\mu(x)$ of charge carriers in the samples.

Fig. 2 shows relative changes of $n(x)/n_0$. As seen from the figure for all samples with different initial resistivity ρ_0 the value of $n(x)/n_0$ grows with the increase of compression X , the less ρ_0 is, the faster it grows.

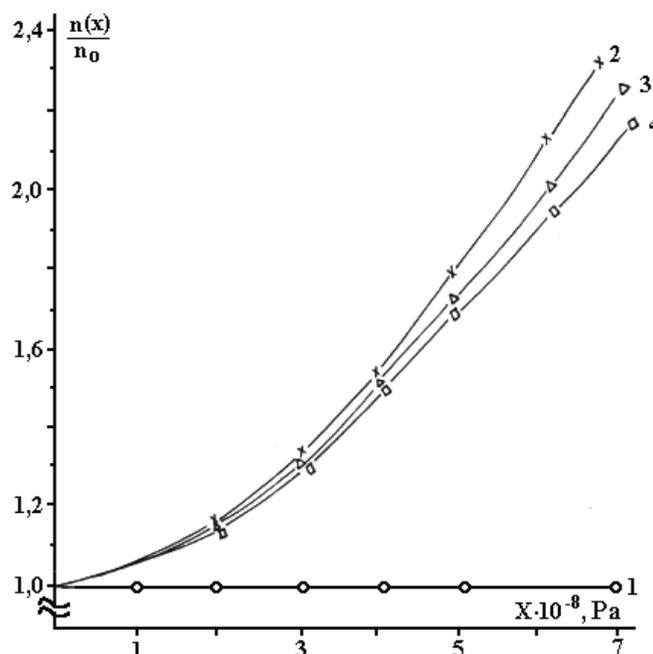


Fig. 2. Relative changes of concentration $n(x)/n_0$ with compression.

The curves for relative changes of the Hall electron mobility $\mu(x)/\mu_0$ vs the compression value are drawn in Fig. 3. They show that electron mobility drops with the increase of crystal compression, the less ρ_0 is, the faster it decreases.

Under the same conditions for sake of comparison we investigated tenso-Hall effect for uniaxial compression in KEF-60 P-doped Si of resistivity $\rho_0=600$ hm/sm and n-type conduction, cut along the crystallographic axis(100). This investigation showed a natural change of resistivity (Fig. 1, curve 1), Hall mobility (Fig. 2, curve 1) and electron concentration (Fig. 3, curve 1), which was first discovered by Smith and theoretically proved by Herring [3].

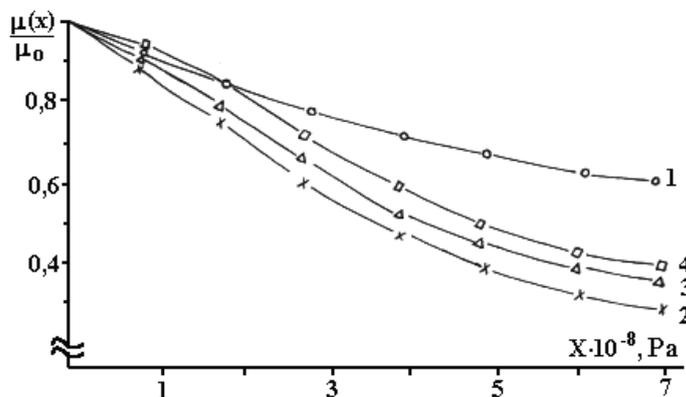


Fig. 3. Relative changes of the Hall mobility $\mu(x)/\mu_0$ with compression.

To explain such unusual changes in parameters of compensated Si unlike the uncompensated one for uniaxial elastic compression the following model is proposed. The decrease of mobility with the increase of compression X testifies to the displacement of the conduction band valleys. This is confirmed by the conservation of the Hall constant sign. The change of the Hall constant $R(x)$ with compression will be affected both by mobility and concentration of electrons in valleys, as well as the shift of the deep-lying level to result in the change of its population by electrons. Thus, the occurrence of maxima in the dependences $\rho(x)/\rho_0$ in the case of compensated Si is associated with the "contrary" changes of mobility and concentration of conduction electrons.

REFERENCES

1. Bakhadyrkhanov M.K., Azizov K.A., Nigmankhodjaev S.S., Tursunov A.A. Infrared suppression of photo and residual conduction in n-Si <Mn>. 1980.V.14. Issue 11. P. 2247–2249.
2. Polyakova A.L. Deformation of semiconductors and semiconductor devices. Moscow, 1979. P. 167.
3. Smith C.S. Phys.Rev. 1954. 94. P. 42.

Received 25.06.2001

Summary

The Hall effect" for uniaxial compression at temperature 300K has been investigated on Si, compensated with S of various concentration. The curves $\rho(x)/\rho_0$ from the uncompensated (with no S) crystals display saturation, in case of S -compensated crystals a maximum is observed. The concentration of free electrons in the uncompensated crystals was found to be independent of pressure. Their mobility decreases to saturate at the pressure of $7 \cdot 10^8$ Pa. In S -compensated crystals free electron concentration increases with the rise of pressure, their mobility decreases, hence the curves $\rho(x)/\rho_0$ show maximum. The reason for the increase of the concentration of free electrons in S -compensated Si is elucidated.