

Влияние площади поверхности на скорость электроосаждения, состав и микротвердость Co–W покрытий, осажденных из цитратной ванны

А. В. Готеляк^{a,*}, А. И. Дикусар^{a,b}

^aПриднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко, г. Тирасполь, 3300, Молдова,

^bИнститут прикладной физики Молдавского госуниверситета, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

*e-mail: alexgotelyak@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2023

После доработки 18.08.2023

Принята к публикации 25.08.2023

На примере электроосаждения Co–W покрытий из цитратной ванны экспериментально доказано, что при масштабном переносе результатов исследования скорости процесса, состава и свойств (микротвердости) покрытий в гальваностатических условиях необходимо изменение объема ванны пропорционально изменению площади поверхности. В этом случае сохраняется токовая нагрузка на электролит, количественно определяемая величиной объемной плотности тока.

Ключевые слова: индуцированное соосаждение, электрохимическое получение сплавов, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, размерные эффекты в электрохимии, цитратный электролит, масштабный перенос

УДК 544.65

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.01>

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к вольфраму и его сплавам обусловлен его свойствами. Вольфрам – самый тугоплавкий из существующих металлов; он и его сплавы представлены во многих сферах жизни человека: это электротехническая и химическая промышленность, автомобилестроение и аэрокосмическая отрасль [1]. Вольфрам способен образовывать сплавы с кобальтом, железом, никелем и другими металлами, может вступать в реакции с различными химическими элементами и тем самым устранять негативное действие некоторых из них (серы, фосфора) в сплавах, что очень важно для получения качественных сталей. Однако теоретически вольфрам, электродный потенциал которого более электроотрицателен, чем потенциал выделения водорода, не может быть выделен из водных растворов. Поэтому электролитическое выделение вольфрама из водных и водно-органических растворов представляется весьма проблематичным. Именно по этой причине разработка методов электрохимического получения покрытий из сплавов металлов группы железа не только с вольфрамом, но и с тугоплавкими металлами (Mo, Re) является принципиальной задачей для расширения спектра областей промышленности, где вольфрам можно применять, а также с целью удешевления получаемых покрытий [2–4].

Такое осаждение в современной электрохимии называется индуцированным соосаждением [5], так как комплекс металла группы железа (Fe, Co, Ni) индуцирует осаждение тугоплавкого металла в сплав [2–4, 6–9].

В процессе электроосаждения таких сплавов наблюдается ряд «аномалий», которые пока еще не всегда указываются в научных публикациях и справочной литературе. Ведь состав и свойства получаемых покрытий определяются не только составом электролита, pH раствора, током (электродным потенциалом), но и зависят от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение (наблюдается макроскопический размерный эффект состава и свойств: микротвердости, коррозионной стойкости получаемых покрытий [10–17]).

Соотношение величины пропускаемого тока к объему электролита, из которого осуществляется осаждение (I/V , А/л), носит название объемной плотности тока (ОПТ). Это крайне важно, когда речь идет о масштабировании процессов, то есть переходе от лабораторных ячеек к промышленным гальваническим участкам и цехам, что для возможности прогнозирования и управления свойствами получаемых покрытий требует учета не только вышеупомянутых величин (pH, I , t) но и ОПТ.

В работах [15–17] раскрывается одна из причин наличия поверхностного макроскопического размерного эффекта свойств покрытий – это формирование при электро-

осаждении оксид-гидроксидных пленок, а также наводороживание. Если осуществить удаление данного слоя (путем абразивного воздействия на поверхность или анодным растворением), то микротвердость повышается, коррозионная стойкость снижается, а влияние размерного эффекта нивелируется. Однако, такой тип макроскопического размерного эффекта не является единственным [18].

Основная задача данной работы – это управление размерным эффектом, то есть при фиксированной плотности тока управление зависимостью скорости осаждения, свойств покрытий от площади электроосаждения. Определяется влияние на свойства как плотности тока, i , А/см² (варьирование происходит при помощи изменения площади, на которую происходит осаждение), так и объемной плотности тока I_V , мА/л.

Величина ОПТ определяет скорость изменения концентрации металла-осадителя. Согласно закону Фарадея, она имеет вид [18]:

$$\frac{\Delta C}{\tau} = \frac{\eta \times E \times I}{V} = \frac{\eta \times E \times i \times S}{V}, \quad (1)$$

где I – ток; V – объем электролита; E – электрохимический эквивалент; η – выход по току; i – плотность тока; S – площадь поверхности; ΔC – разница концентраций; τ – время.

Изменение же концентрации комплекса металла-осадителя, являющегося индуцирующим агентом, является функцией времени:

$$\Delta C = \frac{\eta \times E \times i \times S \times \tau}{V}. \quad (2)$$

При выполнении (1) и (2) концентрация металла-осадителя в объеме электролита должна снижаться с увеличением ОПТ, времени и площади поверхности.

Поскольку при переходе на другую площадь поверхности меняется S (при поддержании плотности тока), то трансформируется скорость изменения концентрации металла осадителя и для поддержания постоянства состава и свойств необходимо V (объем электролита) модифицировать пропорционально изменению S , что экспериментально исследовано в настоящей работе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение осуществлялось из цитратного электролита, состав которого приведен в табл. 1 в условиях термостатирования.

Поддерживались гальваностатические условия при постоянной плотности тока 2,5 А/дм². Объемная плотность тока I/V , варьи-

ровалась от 25 до 625 мА/л изменением как площади поверхности электроосаждения в пределах 1–5 см², так и объема электролита от 200 мл до 1 л. Осаждение проводилось на медные подложки, на которые предварительно наносили никелевый подслоя из электролита никелирования при плотности тока 3 А/дм² в течение 60 с. Толщина подслоя составляла ~ 0,5 мкм и контролировалась продолжительностью электроосаждения в течение 1 мин. При электроосаждении в описанных выше условиях применяли нерастворимые графитовые аноды без разделения анодного и катодного пространств.

Состав покрытий определялся рентгенофлуоресцентным методом (Xenometrix, Migdal Haemek, Israel). В использованном варианте метода определялись только тяжелые элементы (Co, W, Cu, Ni – элементы подложки). Как правило, вследствие достаточно высокой толщины покрытий (~20–70 мкм) регистрировались только концентрации Co и W и их сумма принималась за 100%. (масс.). Наличие оксид-гидроксидных и наводороженных поверхностных слоев проявлялось при измерении микротвердости поверхности после обработки в различных условиях. Микротвердость определялась с использованием микротвердомера ПМТ-3 (индентор Виккерса) при нагрузке 100 г. В каждом случае проводили не менее 10 измерений в различных точках поверхности.

С учетом концентраций тяжелых элементов определяли выход по току (измерением массы покрытий). В гальваностатических условиях выход по току определяет скорость процесса осаждения. Время осаждения (и в гальваностатических и в потенциостатических условиях) варьировалось 0,5–2,5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электроосаждения в производственных, а также лабораторных условиях ведется в очень отличных друг от друга условиях по объему ванны и площади поверхности, на которую происходит осаждение. Поддерживаемый параметр (плотность тока) как взаимосвязь между величиной пропускаемого электричества и площадью поверхности не является единственным критически важным, поскольку значимую роль играет и соотношение площади поверхности и объема электролита (применительно к индуцированному соосаждению).

В ходе эксперимента сравнивались параметры получаемых поверхностей на площади 1 и 5 см². Из рис. 1 видно, что в широком диапазоне продолжительности электроосаждения значения выхода по току (ВТ) остаются практически

Таблица 1. Состав электролитов и температура электроосаждения

Состав	Концентрация, (моль/л)
	Co-W
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,2
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,2
H ₃ BO ₃	0,65
Лимонная кислота C ₆ H ₆ O ₇ ·H ₂ O	0,04
Цитрат натрия Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,25
pH	6,5
Температура, °C	80

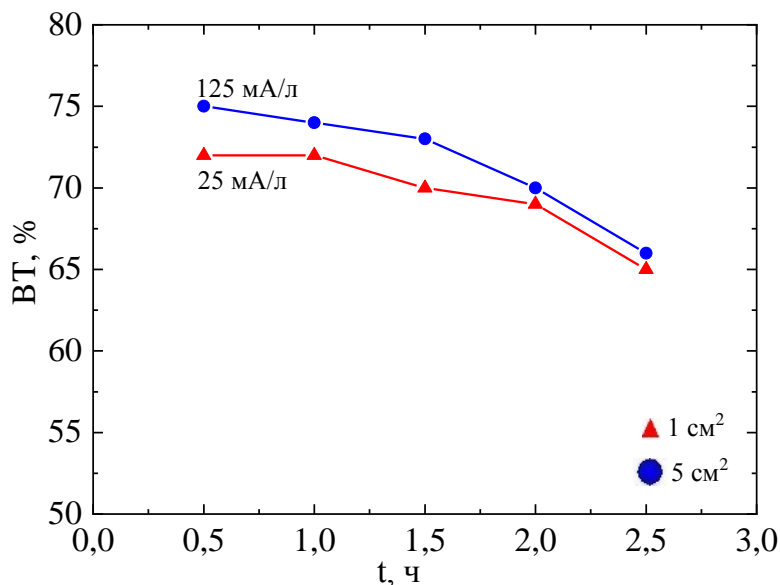


Рис. 1. Зависимость ВТ от продолжительности осаждения для разных площадей.

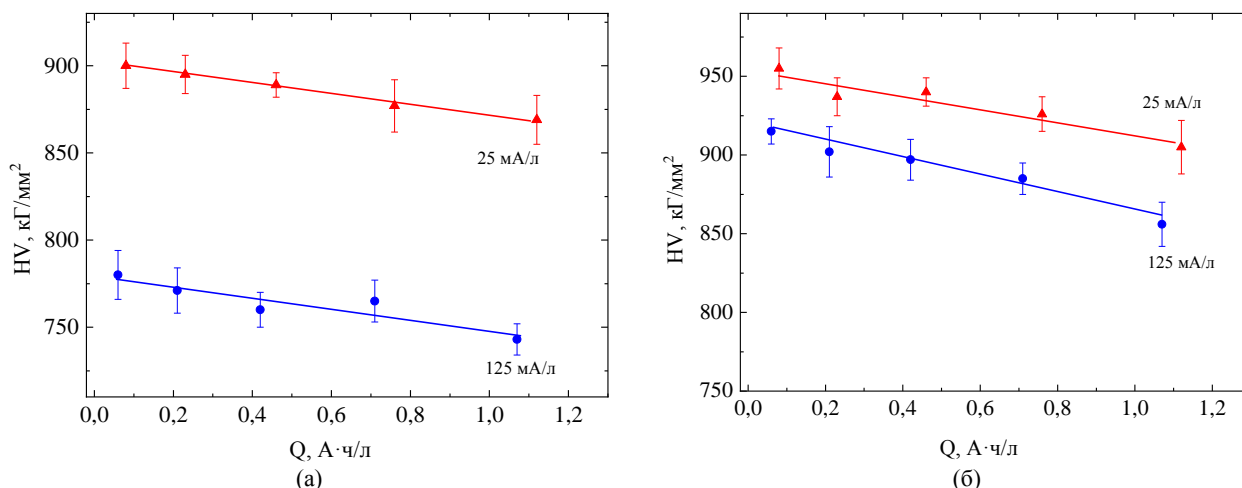


Рис. 2. Зависимость микротвердости покрытий от проработки; (а) – до полировки; (б) – после полировки.

одинаковы для различных площадей, хотя незначительное влияние площади поверхности все-таки имеет место.

Сравнивая значения микротвердости (рис. 2), видим незначительное ее снижение во времени, что связано с ростом проработки электролита (см. уравнение (2)). При этом до полировки (абразивная обработка со снятием 1–1,5 мкм поверхностного слоя) разница в значениях микротвердости, полученных при 25 и 125 мА/л, то есть на площади 1 и 5 см² соответственно достигает ~150 единиц по Виккерсу, после абра-

зивной обработки разница колеблется в диапазоне 3–8%.

Если продолжить увеличивать значения ОПТ, то разница в величине микротвердости исходных покрытий становится еще более существенной, что наглядно иллюстрирует рис. 3. Это происходит по причине образования оксид-гидроксидных слоев при высоких значениях ОПТ, так как скорость убыли сплавообразующих компонентов в приэлектродной области повышается, то имеет место химическое окисление компонентов сплава.

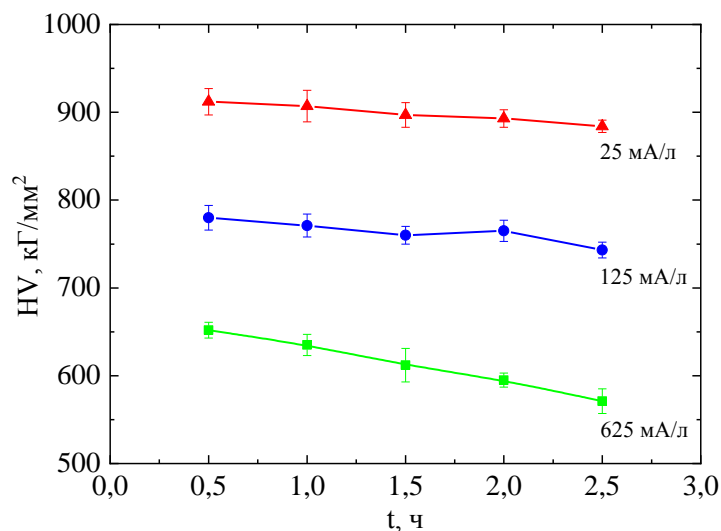


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытий (до полировки) от продолжительности осаждения для различных ОПТ.

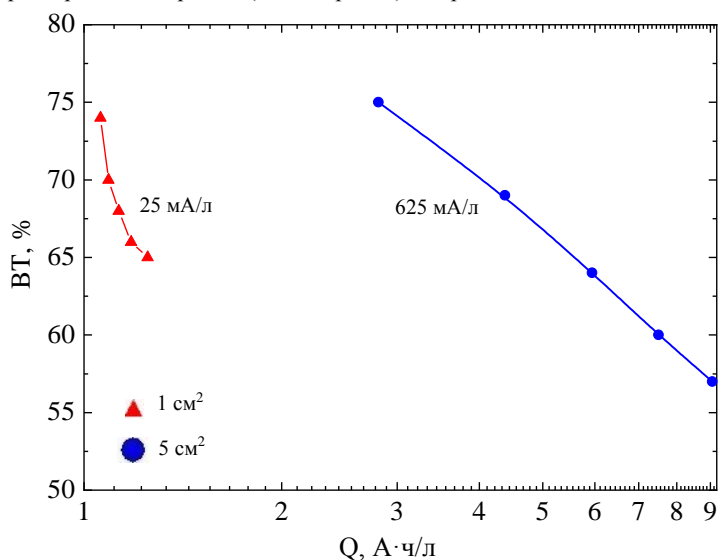


Рис. 4. Зависимость ВТ от проработки для площадей 1 см² (25 мА/л) и 5 см² (625 мА/л).

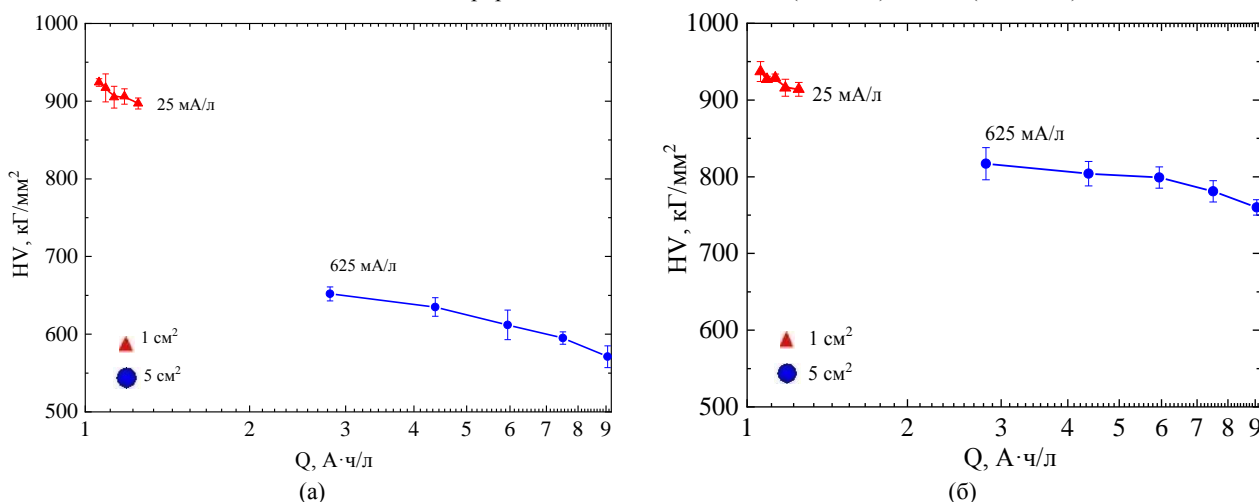


Рис. 5. Зависимость микротвердости покрытий при ОПТ 25 мА/л и 625 мА/л от проработки электролита; (а) – до полировки; (б) – после полировки.

Что касается значений выхода по току, то на малой площади (1 см²) снижение до значений 65% происходит при проработке электролита ~1,5 А·ч/л (рис. 4). Естественно, выход по току снижается при росте степени проработки электролита до 9 А·ч/л с 75 до 55%, но углы наклона кривых при различных значениях ОПТ

отличаются, что может свидетельствовать о необходимости «отдыха» электролита между циклами осаждения для восстановления баланса комплексов в нем участвующих.

Микротвердость покрытий, как видно из рис. 5, при высоких объемных плотностях тока (625 мА/л) увеличивается ~150–200 единиц

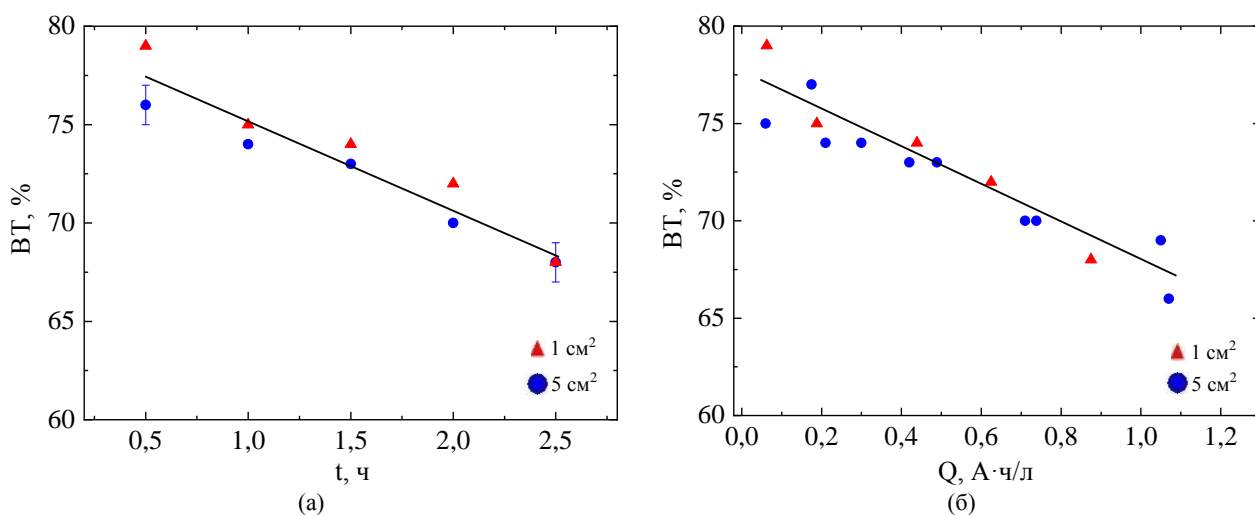


Рис. 6. Зависимость ВТ для ОПТ 125 мА/л: (а) – от продолжительности осаждения; (б) – от проработки электролита.

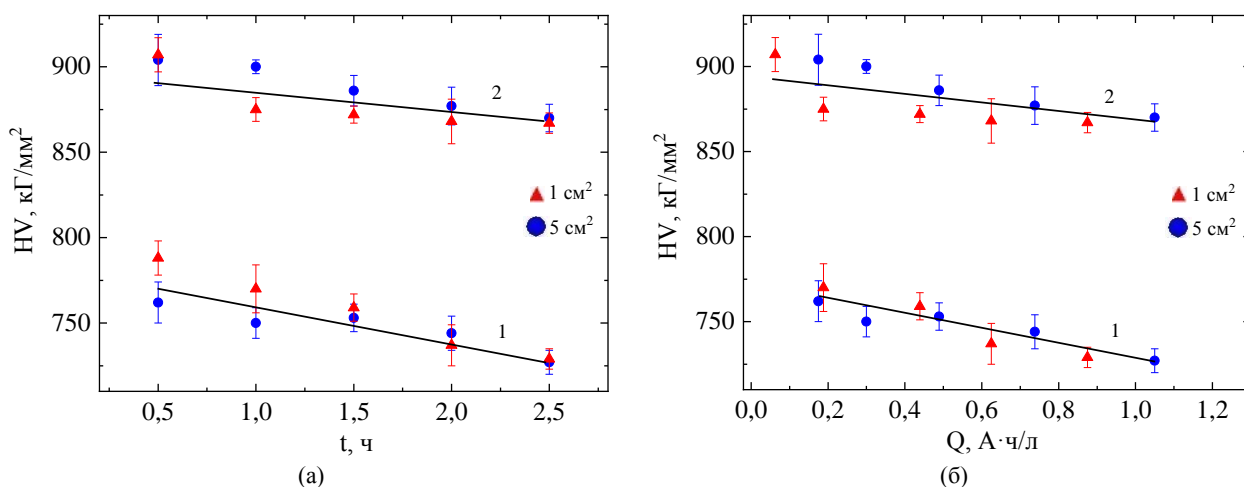


Рис. 7. Зависимость микротвердости покрытий при ОПТ 125 мА/л: (а) – от продолжительности осаждения; (б) – от проработки; 1 – до полировки; 2 – после полировки.

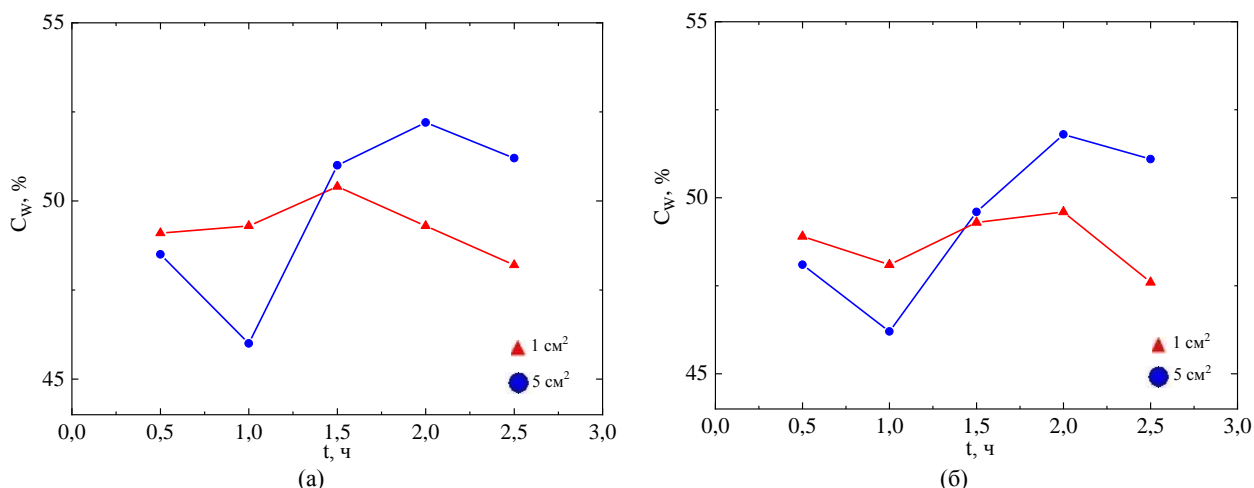


Рис. 8. Зависимость концентрации вольфрама от продолжительности осаждения при ОПТ 125 мА/л: (а) – до полировки; (б) – после полировки.

вследствие снятия оксид-гидроксидного слоя; при низких же значениях ОПТ, ввиду более низкой скорости убыли сплавообразующих компонентов вблизи катода, данный слой практически отсутствует и, как следствие, микротвердость остается без изменений, хотя и существенно выше, чем на площади 5 см^2 .

Принципиальным при переходе к масштабному переносу является поддержание постоянного соотношения площади поверхности, на которую осуществляется осаждение, и объема электролита (см. уравнение (1)). Это наглядно иллюстрируют рис. 6 и 7, из которых видно, что и выход по току для различных площадей лежит в диапазоне одной усредненной кривой. Как и

микротвердость: соответствующие значения до полировки и после полировки оказываются практически одинаковыми, что является следствием поддержания одинаковой объемной плотности тока.

Из рис. 8 видна цикличность концентрации вольфрама с большей амплитудой для большей поверхности (5 см²), а при малой площади это влияние значительно меньше. Кроме того, для конкретного времени осаждения концентрация W может быть выше как на малой площади поверхности, так и большой, что, вероятно, связано с кинетикой разрушения и образования полимера – индуцирующего агента.

Если сравнить средние концентрации вольфрама, то они составляют 49,6 и 49,0% для площади 5 и 1 см² соответственно. То есть они одинаковы для разных площадей, если поддерживать не только плотность тока, но и ОПТ.

ВЫВОДЫ

1. Влияние ОПТ слабо проявляется для такого параметра как выход по току (скорость осаждения).

2. Удаление оксид-гидроксидного поверхностного слоя позволяет нивелировать поверхностный размерный эффект микротвердости получаемых покрытий.

3. В гальваностатических условиях сохранение свойств вне зависимости от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение, достигается изменением объема электролита пропорционально изменению площади поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проекта ANCD20.8009.5007.18 Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physicochemical methods and the elaboration of their base, частичного финансирования европейским проектом H2020 Smart electrodes (№778357), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ВКЛАД АВТОРОВ

Готеляк А.В. Проведение экспериментальной части исследования, написание текста рукописи, анализ результатов и их обсуждение.

Дикусар А.И. Постановка задач исследования, обсуждение результатов, написание текста рукописи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Готеляк Александр Вячеславович, к.т.н., доцент, ORCID 0000-0002-7561-4862

Дикусар Александр Иванович, заведующий лабораторией, доктор-хаб. хим. наук, проф. ORCID 0000-0003-0402-3122.

ЛИТЕРАТУРА

- Weston, S. Harris and H. Capel, H., Nanostructured Co-W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components, *Transactions of the Institute of Metal Finishing.*, 2010, vol. 88, p. 47. <https://doi.org/10.1179/174591909X12596810686490>
- Eliasz, N. and Gileadi, E., Induced codeposition of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals, *Modern Aspects of Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
- Tsyntsar, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et. al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
- Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. Part II. Mathematical Modeling of Ni-Mo Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
- Brenner, A., *Electrodeposition of alloys. Principles and Practice.* New York, Academic., 1963, 734 p. ISBN: 9781483223117
- Sun S. and Podlaha, E.J., Electrodeposition of Mo-rich Mo-Ni alloys from aqueous electrolyte, *J. Electrochem.*, 2012, vol. 159, D97. <https://doi.org/10.1149/2.091202jes>
- Nicolenco, A., Tsyntsar, N. and Cesiulis H., Fe (III)-Based Ammonia-Free Bath for electrodeposition of Fe-W alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 9, p. D590. <https://doi.org/10.1149/2.1001709jes>
- Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni – Mo Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 3, p. 885. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>
- Mulone, A., Nicolenco, A., Hoffmann, V., Klement, U., et.al., In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe-W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath, *Electrochimica Acta.*, 2018, vol. 261, p. 167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051>
- Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntsar, N.I. and Dikusar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*,

- 2015, vol. 51, no. 2, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
11. Belevskii, S.S., Bobanova, Zh.I., Buravets, V.A., Gotelyak, A.V., et.al., Electrodeposition of Co–W coatings from boron gluconate electrolyte with a soluble tungsten anode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 4, p. 1427. <https://doi.org/10.1134/S107042721609007X>
 12. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A, Yahova, E.A. and Dikusar, A.I., Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co–W coatings electrodeposition from concentrated boron–gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040085>
 13. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntsar, N.I. and Dikusar, A.I., Electrodeposition of alloys of the iron group metals with Tungsten from citrate and gluconate solutions: Size effect of microhardness, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 7. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
 14. Danil'chuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets, V.A., et.al., The mechanical properties and rate of electrodeposition of Co–W alloys from a boron–gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.* 2018, vol. 54, no. 11, p. 930. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130116>
 15. Belevskii, S.S., Gotelyak A.V., Silkin S.A. and Dikusar A.I. Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated iron-group metal-Tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities, *Surf.Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
 16. Belevskii S.S., Danilchuk, V.V., Gotelyak, A.V., Lelis, M., et.al., Electrodeposition of Fe-W alloys from citrate bath. Impact of anode material, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010020>
 17. Myrzak, V., Gotelyak, A.V. and Dikusar, A.I., Size effects in the surface properties of electrodeposited alloys between Iron-group metals and Tungsten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 409. <https://doi.org/10.3103/S1068375521040128>
 18. Дикусар, А.И., Белевский, С.С., Макроскопический размерный эффект состава и свойств покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом при индуцированном соосаждении: механизм формирования и следствия, *ЭОМ.* 2023, vol. 59, no. 2, p. 1. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.01>

Summary

Using the example of electrodeposition of Co-W coatings from a citrate bath, it has been experimentally proved that with a large-scale transfer of the results of studying the process rate, composition and properties (microhardness) of coatings under galvanostatic conditions, it is necessary to change the volume of the bath in proportion to the change in surface area. In this case, the current load on the electrolyte is preserved, which is quantitatively determined by the value of the volume current density

Keywords: induced co-deposition, electrochemical production of alloys, alloys of metals of the iron group with tungsten, size effects in electrochemistry, citrate electrolyte, scale transfer

Влияние температуры цитратного электролита на свойства Co-W покрытий

С. А. Силкин*, С. А. Кусманов, А. С. Перков

Костромской государственной академии химической технологии, г. Кострома, 156005, Россия
*e-mail: longamin@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022

После доработки 14.12.2023

Принята к публикации 19.12.2023

Изучено влияние температуры на свойства нанокристаллических Co-W покрытий, получаемых из цитратного электролита при pH 6,7 и осаждении в условиях естественной конвекции. Показано влияние температуры электролита на морфологию, состав, структуру, шероховатость покрытия, на коррозионные и трибологические свойства получаемых покрытий. Представлена возможность перехода от рентгеноаморфной структуры покрытия к кристаллической при увеличении температуры осаждения покрытия до 90 °С. Значения объемного и массового износа позволяют утверждать, что при всех изученных температурах, износостойкость Co-W покрытия значительно превышает износостойкость хромового покрытия. Также выявлено незначительное снижение токов коррозии покрытий и уменьшение разброса значений коррозионных потенциалов после механической шлифовки поверхности покрытий, полученных при температурах электролита 20–90 °С. Доказано, что при коррозионном воздействии среды 3,5% хлорида натрия увеличение температуры осаждения покрытия сопровождается незначительным повышением тока коррозии.

Ключевые слова: электроосаждение, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, индуцированное соосаждение, износостойкость, коррозионные свойства, температура электролита

УДК 621.357+66.017

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.08>

ВВЕДЕНИЕ

Осаждение сплавов металлов подгруппы железа с вольфрамом остается интересным для ученых всего мира ввиду прекрасных функциональных свойств покрытий [1, 2].

Получение таких покрытий отличается от классического осаждения, и в литературе используется термин индуцированное соосаждение, так как вольфрам нельзя получить отдельно из водных комплексов, и только при наличии комплексов других металлов (Fe, Co, Ni, Ag) становится возможным совместное осаждение [3].

Осаждение покрытий из сплавов вольфрама с металлами подгруппы железа возможно из электролитов с разными комплексообразователями: пирофосфатных [4], глюконатных [5, 6] цитратных [7–9]. Получаемые покрытия имеют кристаллическую, нанокристаллическую и аморфную (рентгено-аморфную) структуру [10, 11].

Сложность процесса осаждения подтверждает и то, что осаждение возможно из значительного числа комплексов, многие из которых имеют большой молекулярный вес, даже больший, чем у витамина B₁₂ [12, 13]. Также в [14] на примере Fe-W сплава с помощью изучения процесса

осаждения методом кварцевого микробаланса показали, что осаждение начинается из комплекса, формируемого на поверхности. А в [15–18] обнаружили влияние объема электролита или размеров образца на микротвердость поверхности, назвав это влияние размерным эффектом, и ввели понятие объемной плотности тока с размерностью мА/л.

Ввиду отличных функциональных свойств покрытия могут применяться как в качестве каталитических [19, 20], так и в качестве защитных, например для аэрокосмической отрасли, машиностроения (замена хрома) [6, 21] и микроэлектроники [22]. Известны методы их получения в виде тонких пленок, а также нанопроволок, наностержней, массивов нанопроводов [23–25]. Причем после довольно простой термообработки возможно повышение твердости практически в два раза (до 1700 HV) [26].

Осаждение Co-W сплавов возможно при комнатной температуре, но оптимальные температуры, выбранные исследователями, существенно выше комнатной [27–30].

Повышение температуры приводит к увеличению скорости диффузии восстанавливаемых металлсодержащих комплексов и их миграции, что вызывает снижение катодной поляризации.

Таблица 1. Значения шероховатости изучаемых поверхностей при разном времени осаждения

$T_{\text{электроосаждения}}$	60 мин		120 мин	
	Ra, мкм	σ	Ra, мкм	σ
20	0,65	0,01	1,76	0,13
50	0,44	0,04	0,55	0,13
60	0,43	0,05	0,93	0,16
70	0,61	0,08	1,86	0,07
80	0,88	0,22	2,31	0,08
90	1,16	0,47	1,57	0,09
Хромовое	0,35	0,00	0,35	0,01
SK-5	0,26	0,03	0,26	0,03

Таким образом, концентрация восстанавливаемых комплексов кобальт–вольфрамат–цитрат в катодном диффузионном слое увеличивается так же, как и их электрохимическая активность, что и способствует влиянию на совместное осаждение W и Co. Вследствие чего, увеличиваются скорость осаждения, выход по току и изменяется состав покрытия [31, 32].

Покрытия имеют отличную износостойкость [2, 6, 21, 26, 29, 32]. Для Co-W покрытий в [33] была показана корреляция между коэффициентом трения и износостойкостью.

Коррозионные свойства Co-W покрытий широко представлены в литературе [34–37].

Например, в [34] авторы предположили, что хорошая коррозионная стойкость Co-W покрытий обусловлена образованием пассивной пленки из гидроксида кобальта на поверхности покрытия, а в [35] с помощью анализа состава пленки было показано, что образуемая пленка имеет оксидный состав.

В случае композитных покрытий при добавлении диэлектрических микрочастиц коррозионная стойкость Co-W покрытий заметно повысилась [36, 37].

Микротвердость поверхности покрытия может быть также увеличена путем удаления поверхностной пленки [38].

Цель настоящей работы – изучить изменение комплекса свойств покрытий (микротвердость, состав, износостойкость) в зависимости от температуры электроосаждения с учетом всех доступных параметров, включая объемную плотность тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение покрытий проводилось из цитратного электролита следующего состава (моль/л): $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0,2, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -0,2, H_3BO_3 -0,65, лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -0,04, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ -0,25, при pH 6,7, температурах электролита 20, 50, 60, 70, 80,

90 °С, плотности тока 20 мА/см² и объемной плотности тока, равной 70 мА/л. Время осаждения было выбрано 2 часа для изучения трибологических и коррозионных характеристик, а также микротвердости, и 1 час для измерения состава покрытия и шероховатости, получившаяся толщина покрытия ~ 25 и ~ 13 мкм соответственно. В качестве анода использовался графитовый электрод площадью 20 см². Осаждение проводилось на торец цилиндра из углеродистой стали JS SK-5. Для изучения фазового состава, покрытия были нанесены на медную подложку. Анализ состава покрытия производился методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью Olympus DP-2000.

При измерении массы образцов использовались аналитические весы Vibra AF225 с разрешением $\pm 0,00001$ г.

Микротвердость образцов измерялась микротвердомером Falcon 503 (Нидерланды) при нагрузке на индентор Виккерса 25 г ($\text{HV}_{0,025}$).

Хромовое покрытие, используемое для сравнения результатов износостойкости, было получено из стандартного электролита хромирования (250 г/л CrO_3 , 2,5 г/л H_2SO_4) при температуре 55 °С и плотности тока 50 А/дм², что позволило получить толщину порядка 30 мкм.

Трибологические измерения были выполнены по схеме трения шар–поверхность в варианте линейного трения при скорости 0,3 м/с (радиус трения 4,4 мм) и в варианте возвратно-поступательного трения с длиной трассы 1 мм (reciprocating wear) и скоростью 67 двойных ходов/мин. Путь трения составил 500 и 32 м соответственно. Контртелом в обоих случаях являлся шар из корунда диаметром 6,35 мм, твердостью ~ 2500 HV, используемая нагрузка 5 Н.

Профиль дорожек трения, как и шероховатость поверхности, получены с использованием профилометра TR200. Шероховатость измерена по пяти значениям, приведены стандартные отклонения – σ (табл. 1).

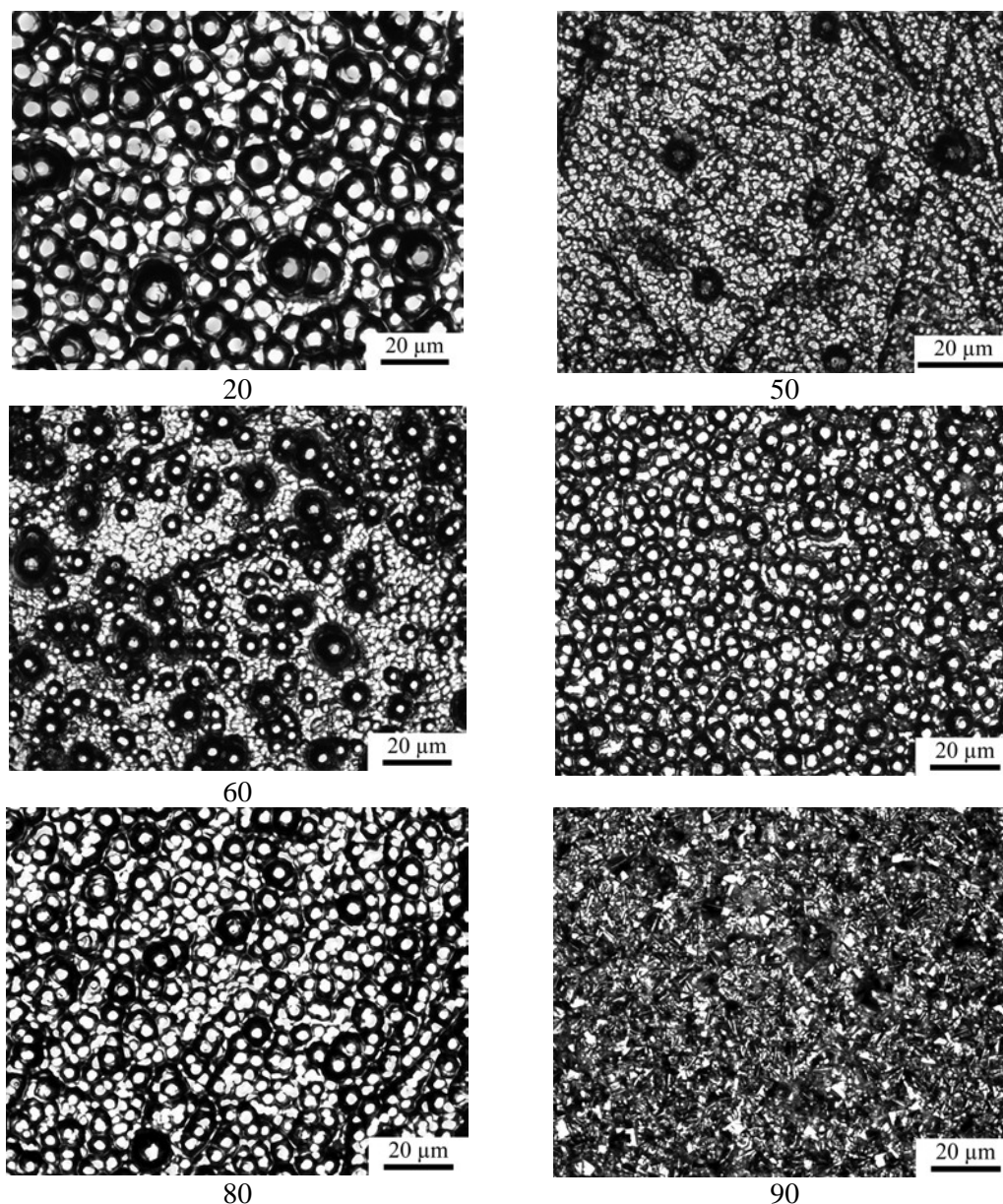


Рис. 1. Влияние температуры электролита на морфологию осажденных покрытий.

В качестве коррозионных сред были использованы: 3,5% раствор хлорида натрия (0,6 М), предварительно выдержанный 3 часа после приготовления для насыщения кислородом воздуха. Токи коррозии образцов оценивались методом экстраполяции Тафеля, полученных с помощью потенциостата Biologic SP-150 (Франция) поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с и после выдержки поверхности образца в электролите 1 час. В качестве вспомогательного электрода использовался графитовый, а электрода сравнения – хлорсеребряный электрод. В случае отсутствия на анодной ветви прямолинейного участка более одного порядка по току проводилось экстраполирование катодной ветви кривой на коррозионный потенциал.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры электроосаждения на морфологию, выход по току, состав, шероховатость и микротвердость покрытий

Анализ изменения морфологии покрытий (рис. 1) позволяет сделать вывод, что до температуры 90 °С на поверхности преобладают сферолиты, что полностью соответствует описанной в литературе морфологии. Можно заметить некоторое увеличение размеров сферических частиц в диапазоне 50–80 °С, но этот рост вполне может быть связан с утолщением покрытия ввиду увеличения выхода по току (рис. 2) при повышении температуры. Покрытия, осажденные при 20 °С, сильно отличаются

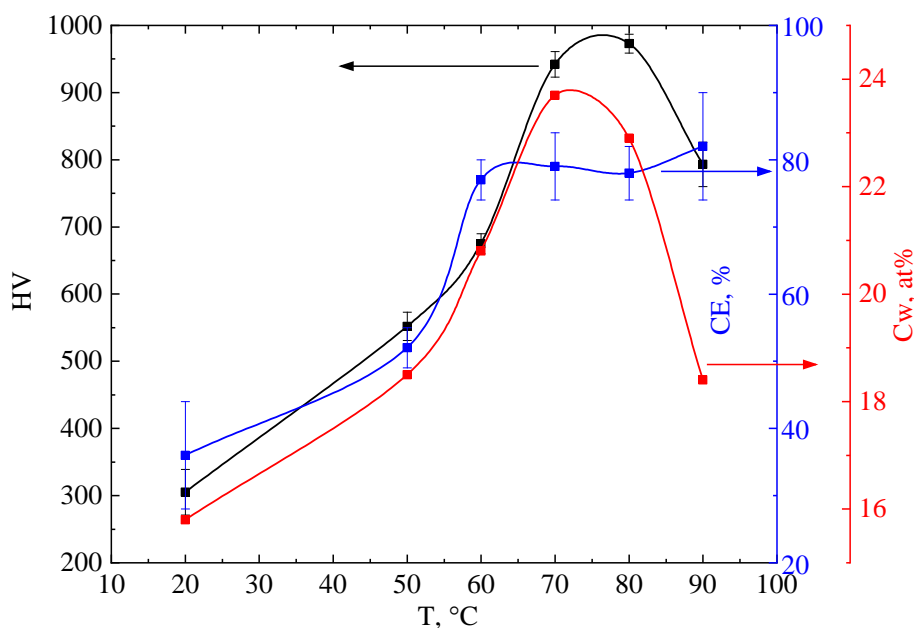


Рис. 2. График влияния температуры электролита при получении Co-W покрытия на его микротвердость, выход по току и содержание вольфрама.

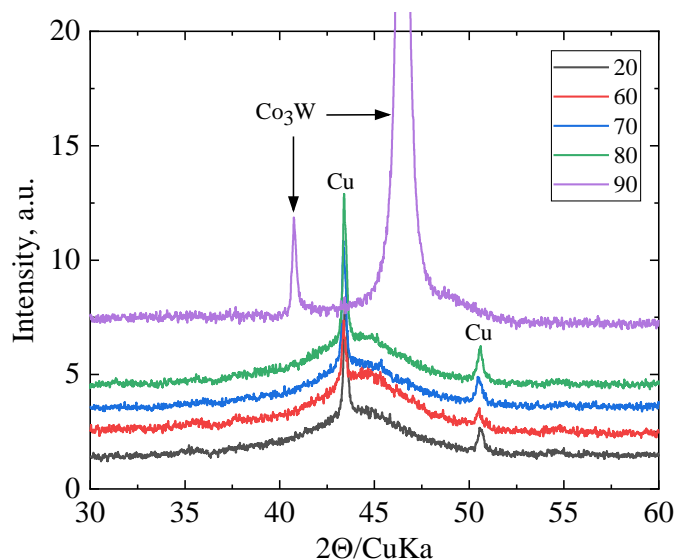


Рис. 3. Дифрактограммы Co-W покрытий, полученных при различных температурах электролита.

размерами сферолитов и получены с минимальным выходом по току, что говорит о том, что влияние на размер оказывают другие факторы, вероятно, диффузионные ограничения высокомолекулярных комплексов, а также их адсорбция на поверхности ограничивают количество сферических образований, что и приводит к увеличению их размера, достигающего более чем 10 микрон. Интересно, что даже при том, что на поверхности покрытий мы видим сферолиты размерами в микронном диапазоне, размеры кристаллитов находятся в наноразмерном диапазоне, что видно на рис. 3 по характерному галло, подтверждающему нанокристалличность или рентгеноаморфность покрытий, полученных в диапазоне 20–80 °C. Эти же выводы подтверждают и значения шероховатости поверхности (табл. 1), измеренные при разном времени осаждения покрытий (разной

толщине). Видно, что при увеличении времени осаждения, вне зависимости от температуры электролита, шероховатость поверхности увеличивается, в отличие, например, от гальванического хрома, что говорит о преимущественном росте сферолитов на поверхности покрытия и требует изучения добавок в электролит, влияющих на микрорассеивающую способность.

Особое внимание следует уделить морфологии покрытия, полученного при 90 °C. Характерные глобулы тут не прослеживаются, а достаточно ясно видны кристаллические образования с четкими гранями, что свидетельствует о кристаллизации сплава, также скорость изменения шероховатости от времени осаждения заметно ниже, чем при 70–80 °C (табл. 1). Эти предположения подтверждает и рентгенограмма покрытия, где явно видны пики фазы Co₃W (рис. 3).

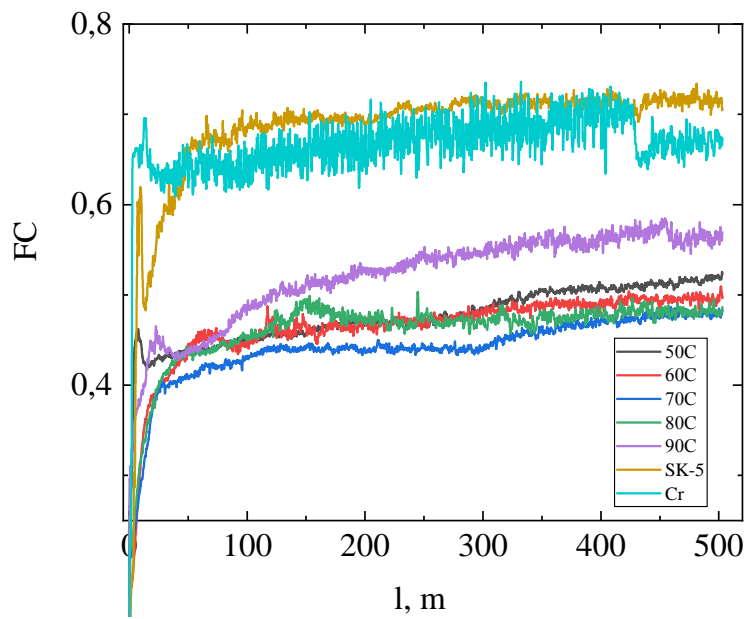


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения изучаемых поверхностей от пути трения (линейный износ).

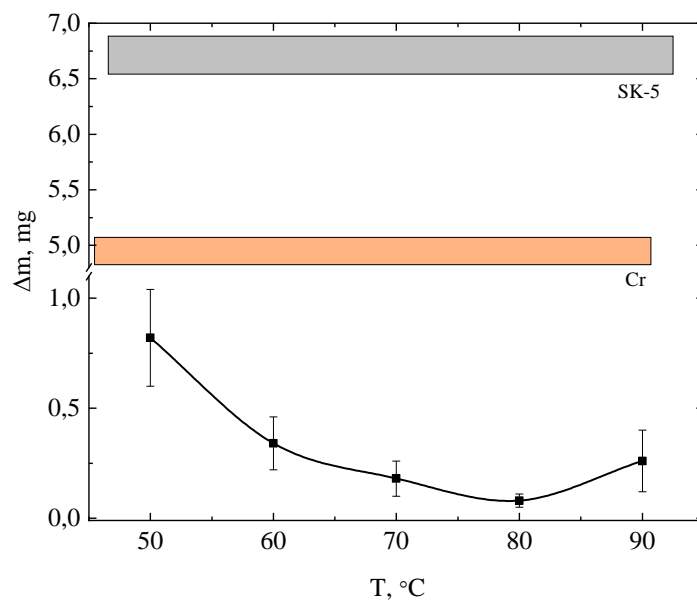


Рис. 5. Зависимость массового износа изучаемых покрытий от температуры электролита при их получении (линейный износ).

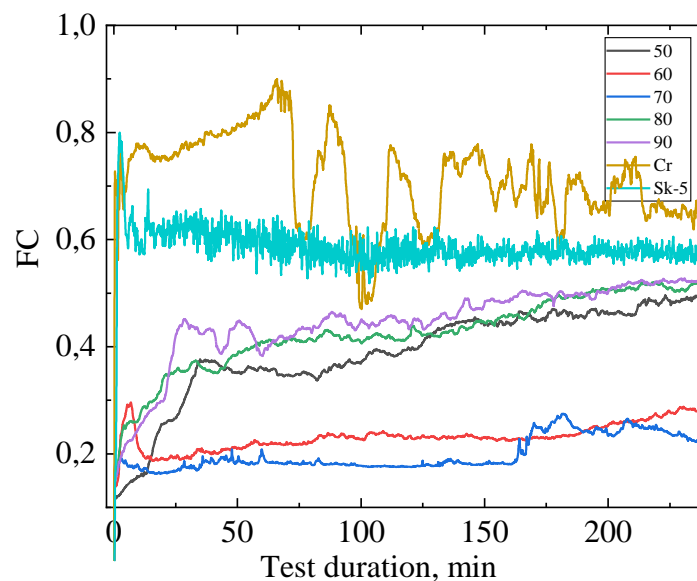


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения изучаемых поверхностей от пути трения (возвратно-поступательный износ).

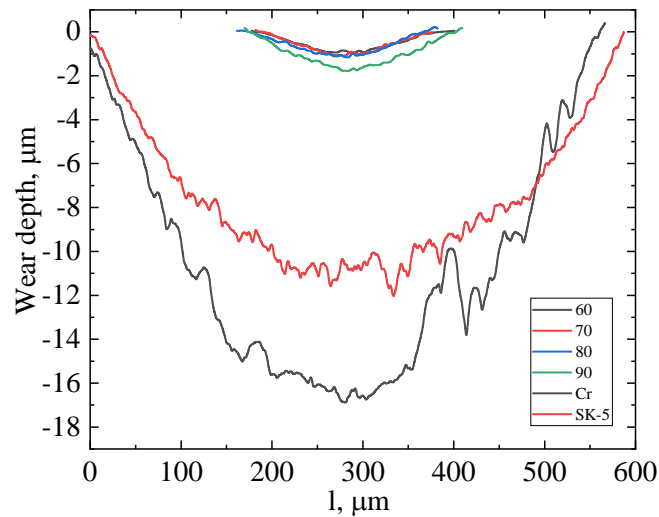


Рис. 7. Сечение дорожки трения изучаемых покрытий, сделанное на середине ее длины (возвратно-поступательный износ).

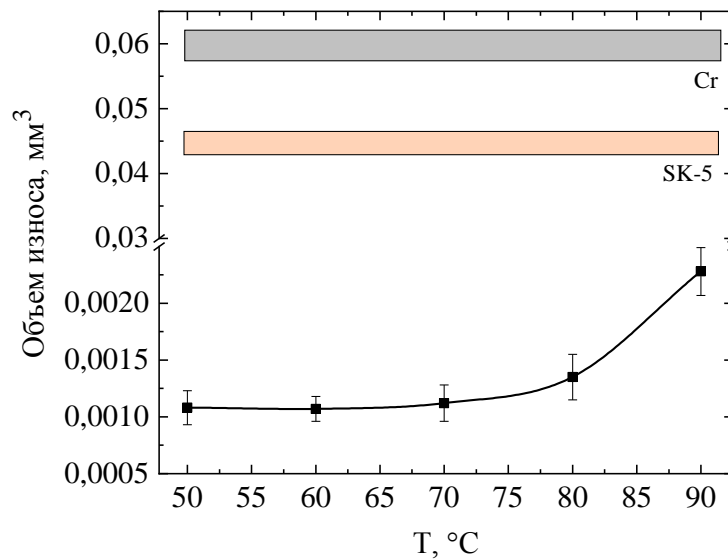


Рис. 8. Зависимость объемного износа изучаемых покрытий от температуры электролита при их получении.

Высокая температура не только вызывает кристаллизацию покрытия, но и изменяет его состав и микротвердость (рис. 2). Выход по току растет с увеличением температуры электролита и при температуре 60 °С стабилизируется, хотя состав и микротвердость покрытия продолжают меняться при ее увеличении. Стоит отметить, что до температуры 70 °С динамика изменения микротвердости покрытия коррелирует с его составом и выходом по току, а после 70 °С начинается понижение концентрации вольфрама в покрытии, вслед за которым с 80 °С падает микротвердость, что связано с кристаллизацией покрытия. Можно сделать вывод, что температура 80 °С находится вблизи температуры перехода от аморфной структуры к кристаллической, что и вызывает выбор ее как оптимальной в работах [15–18].

Трибологические испытания

Повышение температуры электролита связано с уменьшением внутренних напряжений [30], и

это хорошо видно по трибологическим характеристикам покрытия. Так, на рис. 4–8 нет данных о покрытии, полученном при температуре 20 °С, так как покрытие хрупкое (ввиду больших поверхностных напряжений) и при нагрузке 5Н происходили деламинация и разрушение покрытия, что не позволило узнать его трибологические характеристики.

С увеличением температуры осаждения внутренние напряжения уменьшаются и уже при 50 °С позволяют провести трибологические испытания без механического разрушения покрытия рис. 4–8.

Результаты измерения трибологических характеристик в условиях линейного износа представлены на рис. 4 и 5. Видно, что коэффициенты трения подложки (SK–5) и хромового покрытия значительно выше, чем у покрытий Co–W. При вычислении среднего значения коэффициента трения для последних 100 м износа у Co–W покрытия (рис. 4) получим значение 0,48, а для хромового покрытия – 0,67 и для стальной поверхности SK–5 – 0,71.

Из анализа коэффициентов трения Co-W покрытий видно, что на начальном участке (до ~ 20 м) происходит притирка поверхности, связанная с плавным изменением начальной шероховатости, и время этой притирки коррелирует с величиной шероховатости (табл. 1). Некоторое отличие в поведении коэффициента трения как в начальный момент времени (притирки), так и на протяжении всего износа наблюдается у покрытия, полученного при температуре 90 °С, что связано с кардинально другой структурой этого покрытия, а значит, и другими свойствами. Для покрытий, полученных при 50–80 °С, процесс износа происходит достаточно одинаково и равномерно, что говорит о близких трибологических характеристиках покрытий, полученных в этом диапазоне температур.

Несмотря на то, что коэффициенты трения подложки и хромового покрытия схожи, массовый износ (рис. 5) довольно сильно отличается.

Данные массового износа покрытий подтверждают предположения и позволяют сделать вывод о схожести износа покрытий, полученных в температурном диапазоне 60–90 °С.

Значения массового износа коррелируют с динамикой изменения микротвердости покрытия даже при учете того, что кристалличность структуры покрытия при температуре электролита 90 °С поменялась.

Минимальное значение массового износа наблюдается у Co-W покрытия, полученного при температуре 80 °С, и составляет $0,08 \pm 0,03$ мг, а среднее значение массового износа покрытий, полученных в диапазоне температур 60–90 °С, равняется $0,215 \pm 0,11$ мг. Износ же стальной поверхности и хромового покрытия – $6,71 \pm 0,17$ и $4,95 \pm 0,13$ мг соответственно.

Если провести сравнение износа Co-W покрытий с электролитическим хромовым и износом подложки, можно сделать вывод, что среднее значение износостойкости Co-W покрытия, полученного при 80 °С, при данных параметрах трения в ~ 62 раза выше, чем у хромового покрытия, и в ~ 84 раза выше, чем у поверхности SK–5.

Результаты износа при возвратно-поступательном механизме проведения испытаний представлены на рис. 6 и 7. Анализ динамики изменения коэффициентов трения позволяет сделать вывод, что в данной трибологической схеме хромовое покрытие имеет самый высокий коэффициент трения, причем достаточно неравномерный, так как трение сопровождается образованием оксидов в месте контакта, их накоплением и удалением, что и

вызывает осцилляции большого размера на графике. При трении же стали SK–5 длительный процесс накопления оксидов не происходит, и поэтому осцилляции коэффициента трения меньше по величине и чаще по времени.

На начальном участке приработки зависимости исходной шероховатости от времени и характера приработки не обнаружено, так как поверхность покрытий была подвергнута механическому шлифованию до значения ~ 0,1 мкм по Ra ввиду того, что значения глубины износа при возвратно-поступательном трении соизмеримы с величиной выступов поверхности после осаждения.

Коэффициент трения у Co-W покрытий показывает положительную динамику от пути трения и имеет наиболее стабильные значения при температуре 60 °С, что коррелирует с величиной объемного износа (рис. 7). Также начальное поведение образца, полученного при 60 °С, показывает быстрое повышение коэффициента трения, а затем его резкое снижение и выход на стационарное значение износа, что, по-видимому, связано с формированием промежуточно тела в месте трения однородного состава и его более полным участием в процессе на всем пути износа. Похожая ситуация наблюдается и при трении покрытия, полученного при 70 °С, но она выражена в меньшей степени. А вот результаты динамики коэффициента трения покрытий, полученных при других температурах, показывают плавное изменение коэффициента трения на всем пути и более сложный характер притирки.

Сечение износа изученных материалов на середине дорожки трения представлено на рис. 7, а значение объема износа, рассчитанное по его величине, – на рис. 8.

Наблюдается существенное отличие износа Co-W покрытий от износа подложки и хромового покрытия, причем повышение износостойкости коррелирует со значениями линейного износа.

Значения среднего объема износа покрытий в диапазоне 50–70 °С примерно равны и составляют $0,00109 \pm 0,00003$ мм³, в свою очередь у хромового покрытия объем износа равен $0,0596 \pm 0,003$ мм³, а у стальной поверхности – $0,0449 \pm 0,002$ мм³. Некоторое отличие между отношением износа Co-W покрытий к износу подложки и хромовых покрытий, полученных возвратно-поступательным методом, по сравнению с линейным износом связано с тем, что продукты износа при возвратно-поступательном трении принимают большее участие в процессе трения. Также ввиду того, что продукты износа при возвратно-поступательном трении долгое время находятся в месте контакта,

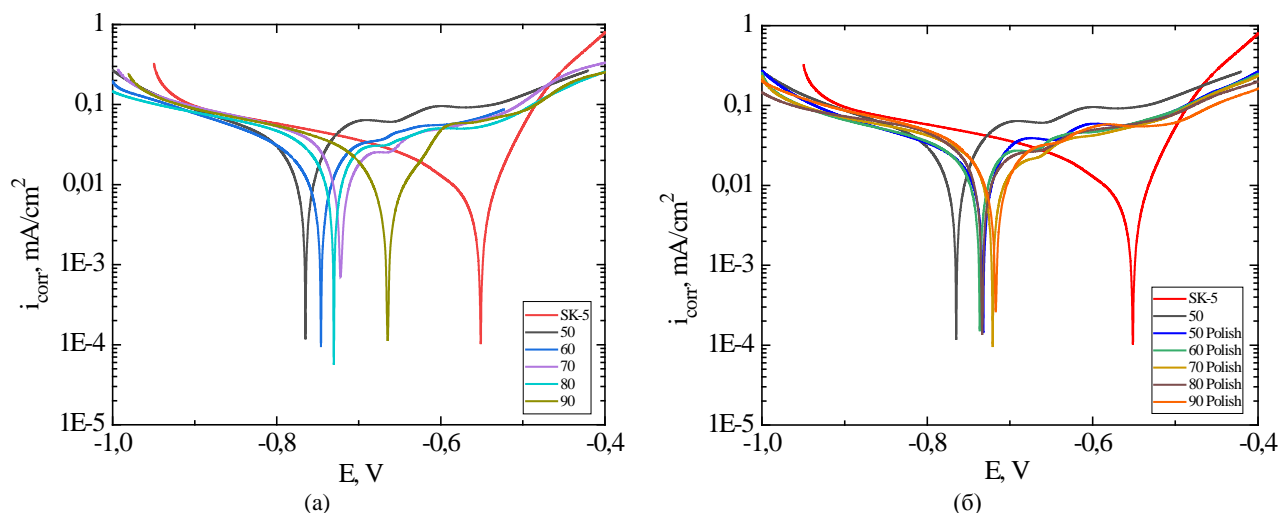


Рис. 9. Поляризационные кривые, полученные в растворе 3,5% хлорида натрия для покрытий без предварительной подготовки (а) и после шлифовки (б).

Таблица 2. Коррозионные характеристики изучаемых поверхностей

$T_{\text{электроосаждения}}$	Исходные	После шлифования	Исходные	После шлифования
	$i_{\text{корр}}$ мкА/см ²		$E_{\text{корр}}$ В	
50	33,4	23,1	-0,792	-0,742
60	24,3	22,9	-0,752	-0,714
70	26,9	23,4	-0,677	-0,673
80	28,2	26,6	-0,699	-0,684
90	29,2	28,3	-0,7	-0,711
SK-5	17,2		-0,557	

то их оксидирование увеличивается, и, вероятно, мелкодисперсные оксиды вольфрама и кобальта являются более абразивным материалом, чем частицы самого покрытия.

По результатам анализа данных как линейного, так и возвратно-поступательного износа максимальная износостойкость наблюдается у покрытий, полученных в диапазоне температур электролита 60–80 °С.

Коррозионные испытания

На рис. 9 приведены экспериментально полученные поляризационные кривые в нейтральных коррозионных средах. Видно, что полировка поверхности после осаждения позволяет уменьшить разброс как токов, так и потенциалов коррозии покрытий. Этот факт показывает влияние первичного окисления поверхности и ее шероховатости на значение коррозионных характеристик. В целом среднее значение токов коррозии для покрытий, полученных в диапазоне температур 50–90 °С без предварительной обработки, отличается в большую сторону от покрытий после шлифовки на 14%, а средний потенциал коррозии смещен на 20 мВ. Это отличие по воспроизводимости коррозионных характеристик не позволяет говорить о серьезном отличии коррозионного поведения покрытий и, вероятно, обусловлено умень-

шением реальной площади поверхности от видимой ввиду шлифовки поверхности.

По данным, представленным в табл. 2, можно сделать вывод, что увеличение температуры электролита незначительно повышает ток коррозии (кроме покрытий, полученных при 50 °С), но нужно понимать, что этот рост довольно мал и находится в рамках разброса, допускаемого при коррозионных измерениях. Вероятно, схожие токи коррозии у покрытия с достаточно разным составом и структурой обусловлены образованием на поверхности оксидов/гидроксидов [34, 35] во время экспонирования в электролите, что уменьшает значимость влияния конкретного состава на коррозионные свойства в изучаемом электролите.

ВЫВОДЫ

- Осаждение при температуре электролита 90 °С может вызывать кристаллизацию покрытия.
- Максимальная износостойкость в случае линейного износа находится в диапазоне температур получения покрытий 60–90 °С, достигая максимальных значений при 80 °С.
- Максимальная износостойкость покрытий в случае возвратно-поступательного износа выявлена при температурах их получения в диапазоне

50–80 °С и достигает максимальных значений при 60 °С.

- Шлифование всех изученных Co-W покрытий приводит к незначительному (в среднем на 14%) уменьшению тока коррозии по сравнению с покрытиями без обработки поверхности.

- Повышение температуры осаждения при получении покрытий незначительно увеличивает ток коррозии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-20231) Костромскому государственному университету.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N. and Gileadi, N., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Mod. Aspects Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
2. Tsyntaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron – group metal, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
3. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. Part II. Mathematical modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
4. Cesiulis, H., Donten, M., Donten, M.L. and Stojek, Z., Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W alloys from pyrophosphate baths, *Mater. Sci. (Medziagotyra)*, 2001, vol. 7, p. 237.
5. Weston, D.P., Harris, S.J., Shipway, P.H., Weston, N.J., et al., Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, p. 5695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.005>
6. Weston, D.P., Harris, S.J., Capel, H., Ahmed, N., et al., Nanostructured Co-W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 2010, vol. 88, p. 47. <https://doi.org/10.1179/174591909X12596810686490>
7. Donten, M., Cesiulis, H. and Stojek, Z., Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Ni-Fe-W amorphous alloys. A comparative study, *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, p. 3389.
8. Fan, C., Piron, D.L., Sleb, A. and Paradis, P., Electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum, and cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 382.
9. Sridhar, T.M., Eliaz, N. and Gileadi, E., Electroplating of Ni₄W, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. C58.
10. Donten, M., Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt, *J. Solid State Electrochem.*, 1999, vol. 3, p. 87.
11. Donten, M. and Stojek, Z., Pulse electroplating of rich-in-tungsten thin layers of amorphous Co-W alloys, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, p. 665.
12. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P., Zgardan, I.M., et al., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings. Part I. Composition and electrochemical activity of components, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 4, p. 350. <https://doi.org/10.3103/S1068375516040049>
13. Shul'man, A.I., Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. and Dikumar, A.I., Role of complexation in forming composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 1, p. 9. <https://doi.org/10.3103/S106837551401013X>
14. Belevskii, S., Silkin, S., Tsyntaru, N., Cesiulis, H., et al., The influence of sodium tungstate concentration on the electrode reactions at iron–tungsten alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, art. ID 981. <https://doi.org/10.3390/coatings11080981>
15. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. and Dikumar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 2, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
16. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. and Dikumar, A.I., Electrodeposition of alloys of the iron group metals with tungsten from citrate and gluconate solutions: Size effect of microhardness, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 7. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
17. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A. and Dikumar, A.I., Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated iron-group metal-tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
18. Danil'chuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets, V.A., et al., The mechanical properties and rate of electrodeposition of Co–W alloys from a boron-gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 930. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130116>
19. Żabiński, P., Mech, K. and Kowalik, R., Electrocatalytically active Co–W and Co–W–C alloys electrodeposited in a magnetic field, *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 104, p. 542. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.047>
20. Vernickaite, E., Tsyntaru, N. and Cesiulis, H., Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as

- effective anode for methanol oxidation in acidic media, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 307, part C, 2016, p. 1322. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.049>.
21. Weston, D.P., Shipway, P.H., Harris, S.L. and Cheng, M.K., Friction and sliding behavior of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium, *Wear*, 2009, vol. 267, p. 934. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.006>
 22. Nishizawa, K., Matsumoto, A., Nakagawa, Y., et al., Comparison of electroless Ni-P and Co-W-P diffusion properties against GaAs substrate, *J. Electron. Mater.*, 2023, vol. 52, p. 4080. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10380-3>
 23. Cesiulis, H., Tsyntsaru, N., Podlaha, E.J., Li, D., et al., Electrodeposition of iron-group alloys into nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties, *CNANO*, 2018, vol. 15, p. 84. <http://dx.doi.org/10.2174/1573413714666180410154104>
 24. Maliar, T., Cesiulis, H. and Podlaha, E.J., Coupled electrodeposition of Fe-Co-W alloys thin films and nanowires, *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, p. 542. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00542>
 25. Tsyntsaru, N., Silkin, S., Cesiulis, H., Guerrero, M., et al., Toward uniform electrodeposition of magnetic Co-W mesowires arrays: Direct versus pulse current deposition, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p. 589. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.032>
 26. Mulone, A., Nicolenco, A., Hoffmann, V., Klement, U., et al., In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe-W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 261, p. 167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051>
 27. Tsyntsaru, N.I., Belevskii, S.S., Volodina, G.F., Bersirova, O.L., et al., Composition, structure and corrosion properties of coatings of Co-W alloys electrodeposited under direct current, *Surf. Eng. Appl. Electrochem*, 2007, vol. 43, no. 5, p. 312. <https://doi.org/10.3103/S106837550705002X>
 28. Кублановский, В., Берсирова, О., Японцева, Ю., Цынцару, Н. и др., Импульсное электроосаждение сплавов кобальт-вольфрам из цитратного электролита, их коррозионные характеристики, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 2007, № 6, с. 80.
 29. Belevskii, S., Dikumar, A. and Tsyntsaru, N., Sliding and wear-resistance of electrodeposited cobalt-tungsten coatings dependence on synthesis parameters, *Proc. Int. Conf. BALTRIB 2007*, Kaunas, Akademiija, 21–23 November 2007, p. 111.
 30. Силкин, С.А., Тиньков, О.В., Петренко, В.И., Цынцару, Н.И. и др., Электроосаждение сплавов Co-W: роль температуры, *ЭОМ*, 2006, т. 42, № 4, с. 11.
 31. Arunsunai Kumar K., Paruthimal Kalaigan G. and Muralidharan, V.S., Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 259, p. 231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.024>
 32. Liwen Ma, Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Tingting Dong, et al., Electrodeposition and characterization of Co-W alloy from regenerated tungsten salt, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 1034. <https://doi.org/10.20964/2017.02.37>
 33. Feng-hua Su, Can-sen Liu and Ping Huang, Effect of complexing and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, p. 6550. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.075>
 34. Bodaghi, A. and Hosseini, J., Corrosion behavior of electrodeposited cobalt-tungsten alloy coatings in NaCl aqueous solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 2584.
 35. Vernickaite, E., Tsyntsaru, N. and Cesiulis, H., Electrodeposition and corrosion behaviour of nanostructured cobalt-tungsten alloys coatings, *Trans. IMF*, 2016, vol. 94, no. 6, p. 313. <https://doi.org/10.1080/00202967.2016.1220071>
 36. Han-Tao Wang, Jee-Ray Wang, Ming-Der Ger and Kung-Hsu Hou, Effect of colloidal stability of diamond nanoparticles on the Ni-W/diamond electro-deposition composite coatings and evaluation of corrosion resistance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, no. 3, p. 2419. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16114-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16114-1)
 37. Yan Zhai, Xiaobo Guo, Yongzheng He and Zhiqiang Li, Corrosion resistance and mechanical properties of electrodeposited Co-W/ZrO₂ composite coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2023, vol. 18, no. 3, art. ID 100015. <https://doi.org/10.1016/j.ijeoes.2023.01.015>
 38. Белевский, С.С., Готеляк, А.В., Ивашку, С.Х., Коваленко, К.В. и др., Анодное растворение поверхностных слоев как метод повышения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом, получаемых индуцированным соосаждением, *ЭОМ*, 2023, т. 59, № 3, с. 1. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.01>

Summary

The influence of temperature on the properties of nanocrystalline Co-W coatings obtained from a citrate electrolyte at pH 6.7 and deposited under natural convection conditions was studied. The influence of the electrolyte temperature on the morphology, composition, structure and roughness of coatings, as well as their corrosion and tribological properties, is demonstrated. It is shown that the structure of the coating can change from the X-ray amorphous to the crystalline one when the deposition temperature of the coating is increased to 90 °C. The average value of the mass wear of Co-W coatings formed at 80 °C and measured under the linear friction condition of 0.08 mg, and 62 times lower than that of a Cr coating (4.95 mg) and 84 times lower than that at the surface of steel SK-5 (6.71 mg). When testing by the reciprocating wear method, the value of the volumetric wear of Co-W coatings obtained in the temperature range 50–70 °C was 0.00109 mm³, which is 55 times lower than the wear value of a Cr coating (0.0596 mm³) and 41 times lower than that of the steel SK-5 surface (0.0449 mm³). The paper also shows a slight decrease in the currents of corrosion coatings and a decrease in the dispersion values of the corrosion potentials obtained after mechanical polishing of the surface of the coatings at temperatures in the range of 20–90 °C. It is shown that under the corrosive effect of 3.5% sodium chloride, an increase in the deposition temperature of the coating is accompanied by a slight increase in the corrosion current.

Keywords: electrodeposition, alloys of iron group metals with tungsten, induced deposition, wear resistance, corrosion properties, electrolyte temperature

Влияние качества поверхности подложек при электроискровом легировании

А. А. Бурков, А. Ю. Быцура *

*Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, 680042, Россия, * e-mail: Alex_btsr@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2023

После доработки 05.09.2023

Принята к публикации 12.09.2023

Осаждение защитных покрытий позволяет улучшить сопротивляемость коррозии и трибологическое поведение поверхности металлических деталей. Подготовка поверхности перед нанесением покрытий повышает стоимость единицы площади покрытия. Были подготовлены подложки из стали Ст3 с шероховатостью поверхности R_a от 0,01 до 0,597 мкм, а также со слоем ржавчины и проведено электроискровое осаждение покрытия Cr-Fe-Cu. Проведенные исследования привели к выводу о том, что исходная шероховатость поверхности стали Ст3 не оказывает влияния на характер осаждения материала при ЭИЛ и структуру осажденных покрытий. Это однозначно подтверждают данные по жаростойкости и трибологическим свойствам покрытий. Электроискровая обработка может проводить самоочистку слоя ржавчины, однако полностью избавиться от нее не удастся, и в формируемом покрытии присутствуют крупные поры, что отразилось на существенном снижении жаростойкости и износостойкости покрытия.

Ключевые слова: электроискровое легирование, покрытие Cr-Fe-Cu, шероховатость, жаростойкость, износ

УДК 621.9.048.4

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.18>

ВВЕДЕНИЕ

Нанесение защитных металлических покрытий позволяет значительно улучшить сопротивляемость коррозии и трибологические характеристики поверхности металлических деталей [1]. Известно, что перед нанесением защитных покрытий на металлические детали обрабатываемую поверхность подготавливают. Как правило, подготовка поверхности включает несколько этапов: 1) удаление загрязнений и ржавчины металлическими щетками или пескоструйной обработкой; 2) шлифование с постепенным уменьшением размера абразивного зерна, чередующееся с ультразвуковой очисткой от абразивных частиц; 3) полировка с применением абразивных паст (от 1 до 5 мкм) и 4) обезжиривание спиртом или ацетоном и сушка. Каждый из этих этапов сопряжен с затратами, что приводит к существенному удорожанию единицы площади поверхности осаждаемого покрытия. Физическое и химическое осаждение из паровой фазы и гальванические методы нанесения покрытий очень требовательны к качеству поверхности, и соответственно ее подготовка должна включать все четыре этапа. Вместе с тем в ряде работ указывается, что одним из преимуществ электроискрового легирования (ЭИЛ) является низкая требовательность к качеству

обрабатываемой поверхности [2, 3], по-видимому, подразумевая то, что диаметр микрованны разряда на катоде составляет от десятков до сотен микрометров с глубиной до ~20 мкм. Более того, скорости эрозии материала катода при ЭИЛ имеют тот же порядок величин, что и скорости осаждения анодного материала. Эти два фактора сильно преобразуют поверхность обрабатываемой детали независимо от ее исходного качества. Тем не менее во многих работах по ЭИЛ подготовка поверхности подложек включала: шлифовку до качества бумаги №1000 и обезжиривание [4, 5]. ЭИЛ характеризуется сверхвысокой скоростью охлаждения материала, а также металлургической связью между покрытием и подложкой [6]. Поэтому представляет интерес исследование влияния качества исходной поверхности стальных подложек на структуру границы раздела и эксплуатационные свойства образцов с ЭИЛ покрытиями. В качестве покрытия на сталях используют хром из-за образования на его поверхности пассивного оксида Cr_2O_3 , который обеспечивает высокую коррозионную стойкость [7]. Поэтому цель настоящей работы – исследование влияния шероховатости и наличия ржавчины на поверхности подложек из стали Ст3 на фазовый состав, структуру, коррозионные и

Таблица 1. Способ подготовки поверхности стали Ст3 и обозначение образцов

Наименование образцов	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>C</i>
Способ подготовки подложки	Полировка	Шлифование на бумаге М40	Шлифование на бумаге 10Н	Выдержка образца <i>M</i> в солевой камере
Шероховатость (R_a), мкм	0,01±0,004	0,151±0,017	0,597±0,134	3,707±0,478

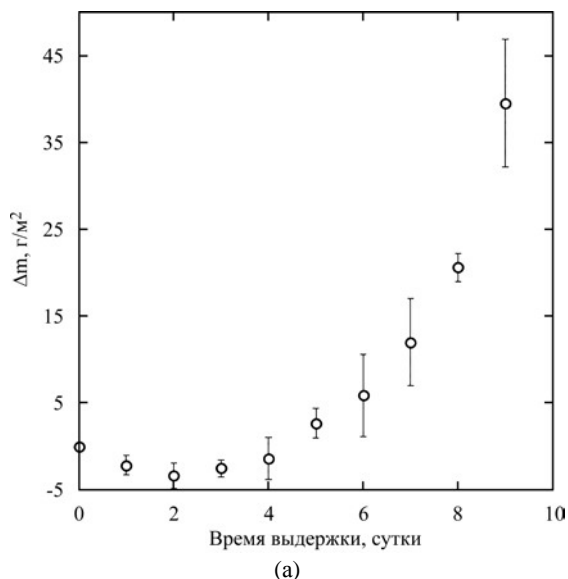


Рис. 1. Изменение массы подложки из стали Ст3 в процессе выдержки в солевой камере (а) и ее изображение (б).

трибологические характеристики образцов с покрытиями Cr-Fe-Cu.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Покрyтия наносились методом электроискрового легирования нелокализованным электродом [8]. В качестве анодной смеси использовались медные и титановые гранулы с молярным соотношением 3:2 ($\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$) и порошок хрома марки ПХ чистотой 98,5%. Анодная смесь $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ была выбрана в качестве источников титана и меди, поскольку хром-титановые композиции обладают высокой коррозионной стойкостью [9], а медь выбрана в качестве антисептического агента [10]. Данная смесь гранул использовалась в том числе для придания антисептических свойств поверхности стали Ст3, что отражено в работе [11]. Гранулы изготавливались путем нарезания медной (М0) и титановой (ВТ1-00) проволоки диаметром 4 мм на отрезки длиной $4\pm 0,5$ мм. Порошок хрома предварительно измельчался с использованием планетарной мельницы Retsch PM400 в спирте и атмосфере аргона при 250 мин^{-1} в течение 80 минут. Средний размер частиц хрома после измельчения составил $1,90\pm 0,98$ мкм. Перед добавлением порошка хрома в анодную смесь проводилась его сушка в сушильном шкафу при температуре $175 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут с

последующим охлаждением. Количество хрома, добавляемого в анодную смесь, составляло 13,26 вес. %.

Подложка (катод) была изготовлена из стали Ст3 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм. Были подготовлены четыре группы подложек (табл. 1): 1) шлифованные на абразивной бумаге 10Н, 2) шлифованные до уровня абразивной бумаги М40, 3) шлифованные до качества абразивной бумаги Р2500 и отполированные на алмазной пасте со средним размером зерна 1 мкм; 4) прошедшие атмосферную коррозию в солевой камере, следуя процедуре ГОСТ 9.308-85 [12]. Изменение массы образцов фиксировалось каждые 24 часа на аналитических весах с точностью 0,1 мг. Продолжительность испытания составляла 216 часов. В начальный период коррозии масса подложек снижалась в связи с отслаиванием фрагментов слоя ржавчины. Однако затем скорость коррозии возрастала с увеличением числа циклов выдержки в солевой камере из-за расширения площади контакта металла со средой (рис. 1).

Схема установки для осаждения покрытий нелокализованным анодом с добавлением порошка подробно описана в работе [13]. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью

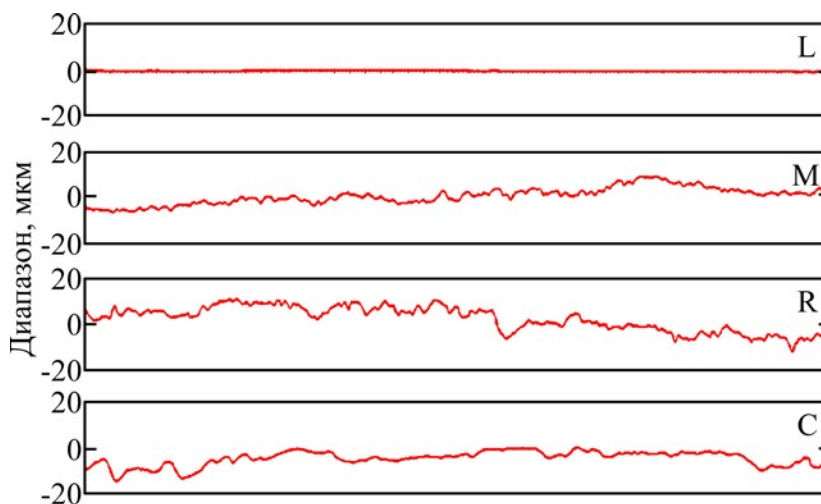


Рис. 2. Типичные профили поверхности подложек.

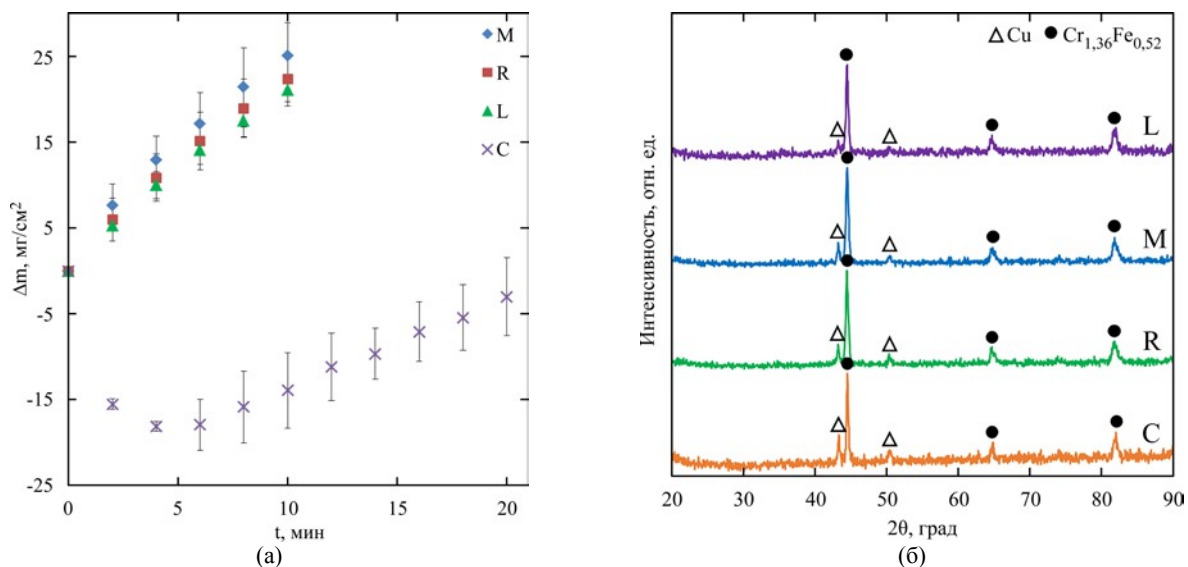


Рис. 3. Кинетика привеса катода при электроискровом нанесении покрытий (а) и рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий (б).

100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. Для предотвращения окисления поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 5 л/мин.

Кинетика массопереноса исследовалась поочередным взвешиванием катода через каждые 2 минуты ЭИЛ на аналитических весах Vibra НТ120 с точностью 0,1 мг. Для обеспечения воспроизводимости результатов привес катода был исследован для трех образцов из каждой серии. Фазовый состав приготовленных покрытий исследовался с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-K α излучении с диапазоном углов 2θ – 20–90°. Микроструктура покрытий изучалась с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Профили

поверхности подложек были получены на профилометре TR 200 (рис. 2). Тесты на циклическую жаростойкость проводили при температурах 700 и 900 °С на воздухе. Образцы в виде куба с ребром 6 мм выдерживали при заданной температуре в течение ~ 6 часов в муфельной печи, затем извлекали из нее и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания на жаростойкость образцы помещались в керамические тигли для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы образцов измеряли гравиметрическим способом. Износостойкость и коэффициент трения образцов исследовались согласно процедуре ASTM G99 – 17 при сухом трении скольжения на скорости 0,47 м \times с $^{-1}$ при нагрузке 25 Н. Время тестирования составляло 10 минут. В качестве контртела использовались диски из быстрорежущей стали М45 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом. Объем

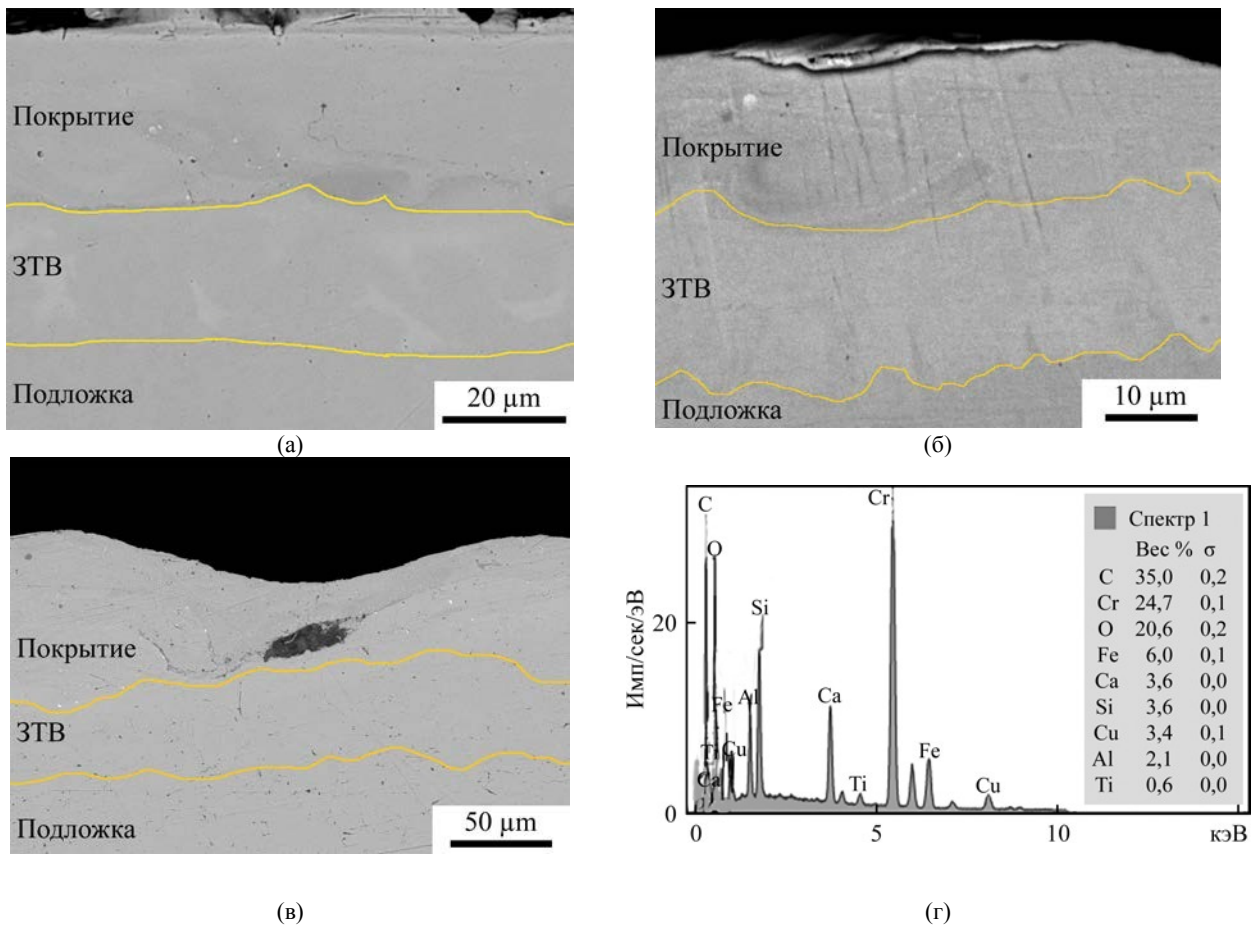


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий *M* (а); *R* (б); *C* (в) и ЭДС спектр темного включения на [рис. 4в,г.](#) износа рассчитывался через плотность покрытия, которую принимали равной плотности стали Ст3. Образец каждого типа испытывался по меньшей мере трехкратно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На [рис. 3а](#) показаны графики привеса подложек в процессе электроискрового осаждения покрытия. С ростом времени электроискровой обработки механически подготовленные подложки непрерывно набирали массу с примерно одинаковой скоростью. Однако поведение образца *C* сильно отличалось от остальных образцов, поскольку в начальные периоды времени он эродировал из-за электроискровой эрозии слоя ржавчины, а затем начал монотонно набирать массу. Скорость привеса образца *C* также была ниже по сравнению с остальными образцами.

Рентгеновские дифрактограммы приготовленных покрытий показаны на [рис. 3б](#). На рентгеновских спектрах покрытий наблюдались рефлексы феррохрома Fe-Cr (#34-396 базы PDWin) и меди (#4-836). Судя по интенсивностям рефлексов, в составе покрытий преобладал феррохром, представляющий собой твердый раствор хрома в железе. Это согласуется с данными работы [14], где обрабатывали сталь

M50 методом ЭИЛ, используя хромовый электрод. Рентгеновские спектры всех образцов были практически одинаковые. Данные по привесу катода и рентгенофазового анализа приводят к выводу, что электроискровое воздействие в методе ЭИЛ производит самоочистку поверхности от ржавчины, поскольку в образце *C* не обнаружены рефлексы оксидов железа.

На [рис. 4](#) показаны электронные изображения поперечного сечения покрытий *M*, *R* и *C* в режиме обратно отраженных электронов. В микроструктуре покрытий наблюдаются области конвективного перемешивания металлов. Покрытия имеют плотную структуру с малым количеством мелких пор и трещин. В верхних слоях подложки залегает зона термического влияния (ЗТВ) ([рис. 3](#)). Ее глубина составляла около 25 мкм, что свидетельствует о слабом термическом влиянии ЭИЛ на подложку. На некоторых участках покрытия *C* наблюдались крупные оксидные включения, представляющие собой остатки слоя ржавчины ([рис. 4в](#)). В составе включения помимо оксидов присутствуют компоненты абразивных материалов, используемых при подготовке шлифа. В целом данные СЭМ свидетельствуют о том, что величина шероховатости поверхности перед нанесением электроискровых покрытий Cr-Fe-Cu

Таблица 2. Шероховатость поверхности покрытий по критерию R_a

Образцы	L	M	R	C
Шероховатость, мкм	4.50	4.76	5.47	3.45
Стандартное отклонение, мкм	0.86	0.94	0.70	0.77

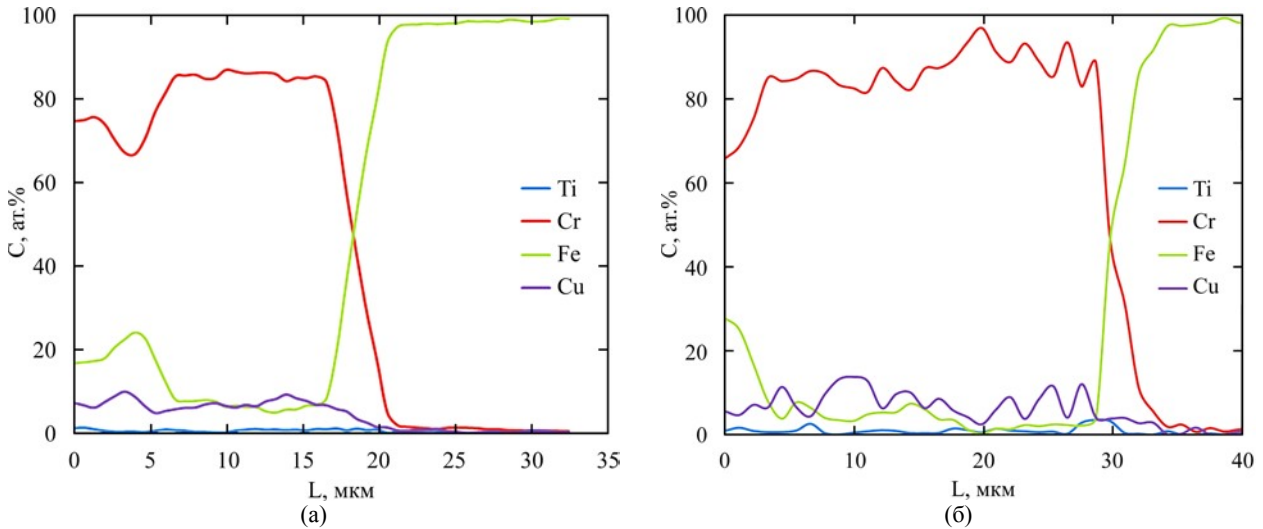


Рис. 5. Типичное распределение элементов по сечению покрытий M (а) и C (б).

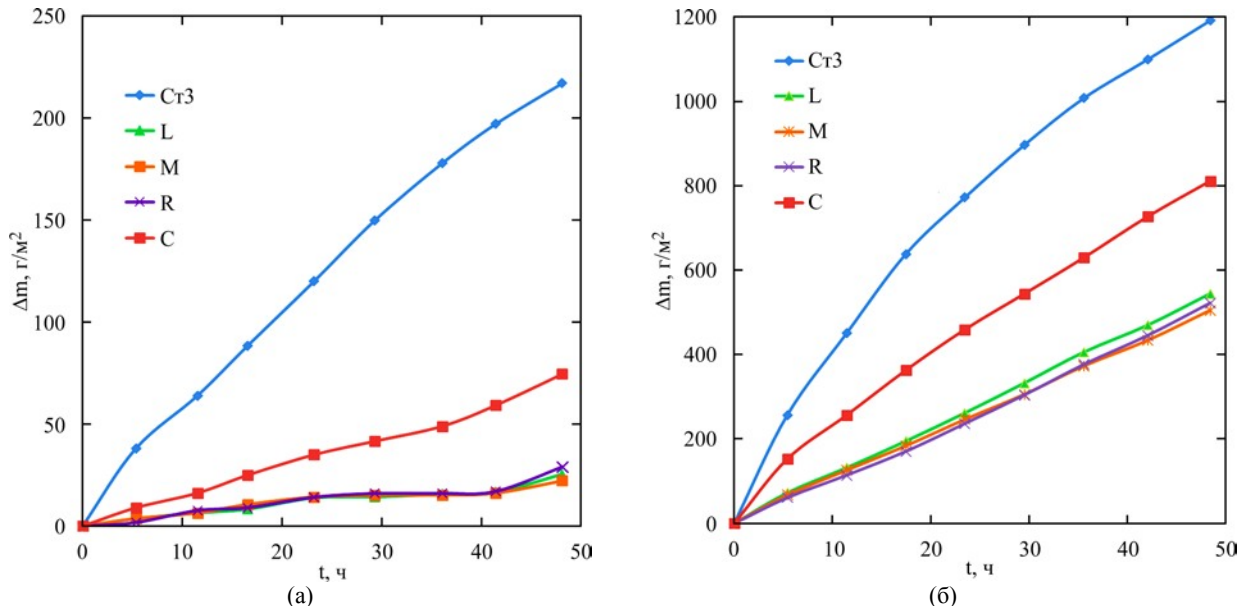


Рис. 6. Циклическая жаростойкость покрытий при температуре 700 (а) и 900 °С (б) по сравнению со сталью Ст3.

не сказывается на структуре покрытий, тогда как слой ржавчины вызывает возникновение крупных пор в покрытии. Шероховатость поверхности покрытий находилась в диапазоне от 3.45 до 5.47 (табл. 2).

Концентрация хрома в составе покрытий находилась в диапазоне от 65 до 90 ат.%. (рис. 5). Средняя концентрация меди в покрытиях составляла 7 ат.%, среднее содержание титана в покрытиях – 0,7 ат.%. Сопоставление данных по меди и титану показывает, что медь из гранул гораздо активнее переходит в покрытие по сравнению с титаном в процессе ЭИЛ. Это может быть обусловлено более высокой температурой плавления титана (1660 °С) по сравнению с медью (1083 °С). Данные по

элементному составу покрытий указывают на то, что порошковый компонент (хром) гораздо активнее переходит в структуру легированного слоя по сравнению с объемными электродами (гранулами). В общем данные ЭДС свидетельствуют о том, что качество подготовки поверхности не сказывается на распределении элементов в составе электроискровых покрытий.

На рис. 6 показаны результаты циклических испытаний образцов стали Ст3 с покрытиями Cr-Fe-Cu на жаростойкость при температурах 700 и 900 °С. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода в виде оксидов. По результатам 48 часов испытаний привес образцов с покрытиями составил от 22 до 74 и от 504 до 811 гм⁻² при температурах 700 и 900 °С

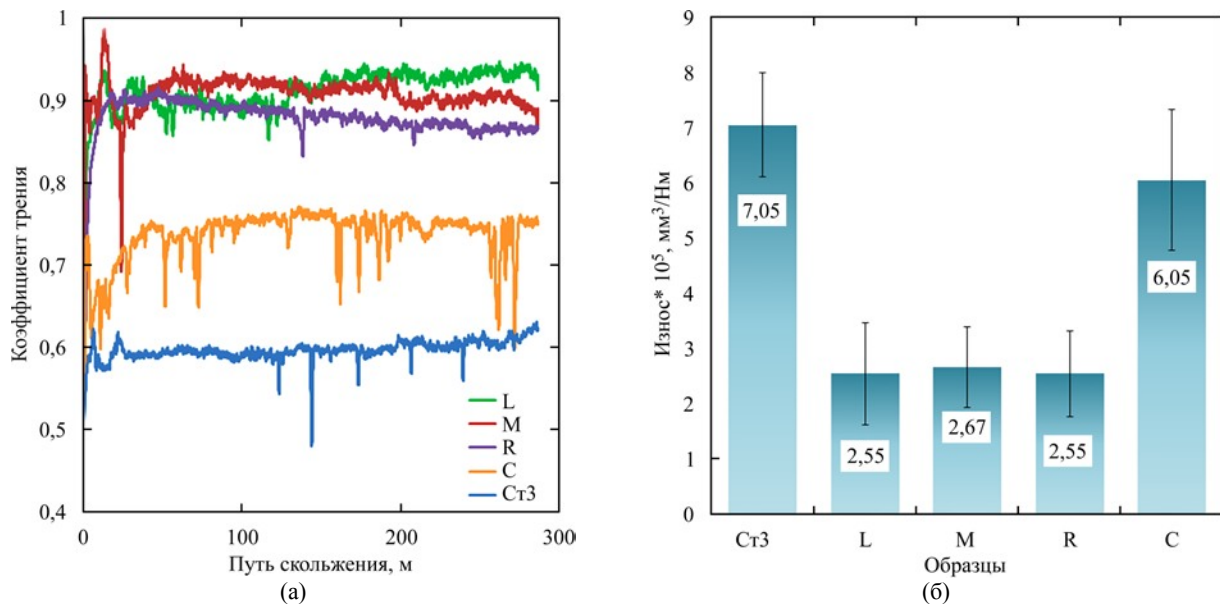


Рис. 7. Коэффициент трения (а) и износ (б) покрытий по сравнению со сталью Ст3 при нагрузке 25Н.

соответственно, что свидетельствует об ускорении окисления образцов более чем на порядок. В обоих случаях наибольший привес был у образца С. Характер высокотемпературного окисления остальных образцов был очень схожим. Это подтверждает данные о несущественной роли исходной шероховатости подложек на структуру электроискровых покрытий. Более высокая скорость окисления образца С связана с присутствием пор и каналов для проникновения кислорода в сформированном покрытии. Сравнение итогового привеса образцов позволяет заключить, что применение электроискровых Cr-Fe-Cu покрытий позволяет повысить жаростойкость стали Ст3 от 2,4 до 5 раз при температуре 700 °С и от 1,5 до 2,4 раза при 900 °С.

Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне от 0,74 до 0,91 (рис. 7а). Высокие значения коэффициента трения согласуются с данными работы по покрытию Fe-Cr, приготовленному индукционной наплавкой, где коэффициент составил 0,9 [15]. Коэффициент трения покрытий был выше, чем у стали Ст3 (0,59). Наиболее низкий коэффициент трения был у покрытия С. Несмотря на относительно высокие коэффициенты трения, приведенный износ Fe-Cr-Cu покрытий был ниже, чем у стали без покрытия (рис. 7б). Несмотря на наиболее низкий коэффициент трения, покрытие С показало наибольший износ. Вероятно, это связано с откалыванием фрагментов покрытия С из-за наличия крупных пор и сопутствующих дефектов. Это отражено в усилении колебаний силы трения на кривых коэффициента трения для образца С (рис. 7а). В случае остальных

покрытий средние значения износа были близкими и находились в диапазоне от $2,55 \times 10^{-5}$ до $2,67 \times 10^{-5}$ мм³/Нм.

ВЫВОДЫ

Была подготовлена серия подложек из стали Ст3 с шероховатостью поверхности в диапазоне R_a от 0,01 до 0,597 мкм для нанесения покрытий Fe-Cr-Cu методом электроискрового легирования. Проведенные исследования методами электронной микроскопии с ЭДС анализатором, рентгенофазового анализа, высокотемпературной газовой коррозии и трибологических испытаний позволяют сделать однозначный вывод о том, что исходная шероховатость поверхности стали Ст3 не оказывает влияния на характер осаждения материала при ЭИЛ и структуру осажденных покрытий. Это уверенно подтверждают данные по жаростойкости и трибологическим свойствам покрытий. Показано, что метод электроискрового легирования нелокализованным электродом с добавлением порошка хрома обеспечивает высокую воспроизводимость осаждаемых покрытий. Установлено, что электроискровая обработка может производить самоочистку слоя ржавчины до некоторой степени, однако полностью избавиться от нее не удастся, и в формируемом покрытии присутствуют крупные поры. Это отразилось на существенном снижении жаростойкости и износостойкости покрытия, нанесенного на подложку после атмосферной коррозии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Attarzadeh, N., Molaie, M., Babaei, K. and Fattah-alhosseini, A., New promising ceramic coatings for corrosion and wear protection of steels: a review, *Surf. Interf.*, 2021, vol. 23, art. ID 100997.
2. Самсонов, Г.В., Верхотуров, А.Д., Бовкун, Г.А., Сычев, В.С., *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наук. думка, 1976. 220 с.
3. Aghajani, H., Hadavand, E., Peighambaroust, N.S. and Khameneh-asl, S., Electro spark deposition of WC–TiC–Co–Ni cermet coatings on St52 steel. *Surfaces and Interfaces*, 2020, vol. 18, art. ID 100392.
4. Xie, Y. and Wang, M., Epitaxial MCrAlY coating on a Ni-base superalloy produced by electrospark deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, № 6, p. 3564.
5. Yang, S., Gao, S., Xue, W., Wu, B., et al., Investigations on microstructure, oxidation, and tribological behavior of NiCoCrAlYTa/Y2O3 blade tip protective coating produced by electro spark deposition over a wide temperature range, *Tribol.Internat.*, 2023, vol. 180, art. ID 108274.
6. Верхотуров, А.Д., *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании*, Дальневост. отделение РАН. Ин. материаловедения. Владивосток: Дальнаука, 1995. 320 с.
7. Wang, D., Deng, S., Chen, H., Wang, W., et al., Effect of Y₂O₃ addition on the microstructure and properties of NiCoCrAlYTa coatings prepared by electrospark deposition: From a perspective of thermal physical properties, *Surf. Coat Technol.*, 2022, vol. 451, art. ID 129040.
8. Cao, G., Zhang, X., Tang, G. and Ma, X., Microstructure and corrosion behavior of Cr coating on M50 steel fabricated by electrospark deposition, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2019, vol. 28, p. 4086.
9. Бурков, А.А., Кулик, М.А. Износостойкие и антикоррозионные покрытия на основе карбида хрома Cr₇C₃, полученные электроискровым осаждением, *Физикохим. поверхн. защита материалов*, 2020, т. 56, № 6, с. 667.
10. Bahrami, A., Delgado, A., Onofre, C., Muhl, S., et al., Structure, mechanical properties and corrosion resistance of amorphous Ti-Cr-O coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 374, p. 690.
11. Бурков, А.А., Крутикова, В.О., Быцура, А.Ю., Хе, В.К., Ti-Cr-Cu электроискровые покрытия на стали СТ3, *Пробл. черн. мет. материаловед.*, 2023, № 1, с. 93.
12. ГОСТ 9.308-85 Покрытия металлические и неметаллические неорганические взамен ГОСТ 9.012-73; введ.01.01.87, Москва: Изд-во стандартов, 1987. 4 с.
13. Бурков, А.А., Крутикова, В.О., Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул, *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2019, т. 2, с. 57.
14. Cao, G., Zhang, X., Tang, G. and Ma, X., Microstructure and corrosion behavior of Cr coating on M50 steel fabricated by electrospark deposition, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2019, vol. 28, p. 4086.
15. Yu, J., Liu, Y., Song, B. and Wang, J., Microstructure and properties of Fe-based alloy coating on gray cast iron fabricated using induction cladding, *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 9, p. 801.

Summary

The deposition of protective coatings can significantly improve the corrosion resistance and tribotechnical behavior of the surface of metal parts. Surface preparation before a coating deposition increases the cost per unit area of coating. Substrates were prepared from steel St3 with the surface roughness Ra from 0.01 to 0.597 μm, as well as with a rust layer, and the electrospark deposition (ESD) of a Cr-Fe-Cu coating was carried out. The conducted studies lead to the conclusion that the initial surface roughness of St3 steel in the Ra range from 0.01 to 0.597 μm does not affect the material deposition nature during ESD and the structure of the deposited coatings. This is unambiguously confirmed by the data on oxidation resistance and tribological behavior of coatings. With this in mind, it can be concluded that the method of ESD with a non-localized electrode with the addition of chromium powder provides high reproducibility of the deposited coatings. ESD can clean the rust layer to some extent, but it is not possible to completely get rid of it, and large pores are present in the formed coating. This was reflected in a significant decrease in the oxidation resistance and the wear resistance of the coatings.

Keywords: electrospark deposition, Cr-Fe-Cu coating, roughness, oxidation resistance, heat resistance, wear

Физико-химические и электрохимические свойства материалов на основе субоксидов титана

О. Б. Шмычкова*, В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко, А. Б. Величенко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепро, 49005, Украина, *e-mail: [o_shmychkova@ukr.net](mailto:shmychkova@ukr.net)

Поступила в редакцию 06.06.2023

После доработки 13.12.2023

Принята к публикации 15.12.2023

Исследовано влияние условий получения материалов на морфологию поверхности, фазовый состав и электрокаталитическую активность в реакциях выделения кислорода и водорода. Наклоны на зависимостях потенциала от логарифма плотности тока при выделении кислорода были 221 и 109 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок и для покрытий с тонким слоем платины, соответственно. Показано, что материалы являются полупроводниками *n*-типа. За счет стадии восстановления нанотрубок при катодной поляризации происходит образование субоксидов титана, что способствует увеличению электропроводности материала. Это также позволяет создать пористую развитую поверхность матрицы для электроосаждения каталитических слоев металла. Рассчитаны тафелевские наклоны для исследованных материалов в реакции выделения водорода.

Ключевые слова: диоксид титана, полупроводниковые свойства, реакция выделения кислорода, реакция выделения водорода, нанотрубки

УДК 544, 544.6, 541.13:541.183:541.138
<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.25>

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов электрохимического формирования каталитически активных систем является одной из важных задач современной электрохимии, поскольку существующие способы получения катализаторов трудоемки и технологически сложны [1].

Нанесение каталитического покрытия на подложку позволяет увеличить устойчивость катализатора к термическим и механическим нагрузкам. Электрохимический метод нанесения каталитически активного слоя дает возможность формировать покрытия необходимого состава и толщины, обеспечивает высокую адгезию, значительно сокращает время изготовления катализатора за счет исключения дополнительных стадий [2, 3]. При этом важное значение имеют не только природа и состояние активного слоя, но и материал подложки. Он должен характеризоваться хорошей электропроводностью, развитой поверхностью, а также высокой устойчивостью к коррозии в процессе эксплуатации.

TiO₂-нанотрубки представляют собой материалы с уникальной структурой и свойствами, что делает их привлекательными для широкого использования [4]. Эти материалы представляют собой параллельные трубки, состоящие из оксидов титана, расположенные перпендикулярно поверхности подложки. Они

находят большое применение в электронике, электрохимии, фотокатализе и других областях [5–7].

Необходимо отметить, что основным недостатком TiO₂ является его низкая электропроводность ($\sigma = 10^{-7} - 10^{-12}$ См/см). Диоксид титана – полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ, поэтому он эффективен как фотокатализатор только при облучении ультрафиолетовым светом. Считается, что TiO₂ фотокаталитически активен, если содержит ионы Ti³⁺, концентрация которых обычно не превышает $10^{18} - 10^{20}$ см⁻³ [8]. В процессе фотокатализа из-за образования кислорода Ti³⁺ окисляется до Ti⁴⁺, что приводит к снижению фотокаталитической активности материала. Для стабилизации и улучшения активности предложено модифицировать TiO₂, например, катионами металлов, обладающих переменной валентностью [9]. Введение катионов (например, Ni²⁺, Mo⁶⁺, V³⁺ и др.) или металлов платиновой группы в кристаллическую решетку диоксида титана приводит к перераспределению заряда в решетке, повышению дефектности структуры, а также увеличению электропроводности [10, 11]. Однако использование такого материала в качестве электрокатализатора неэффективно из-за низкой проводимости. В то же время, учитывая дефицитность и высокую стоимость металлов платиновой группы, большое внимание

уделяется снижению содержания благородных металлов в каталитически активных системах [12]. Рациональный выбор состава катализатора позволяет обеспечить покрытие необходимую электропроводность, термостойкость, уменьшить переходное сопротивление, повысить его коррозионную стойкость.

Существует несколько методов получения TiO_2 -нанотрубок: гидротермальный, электрохимический синтез или термическое разложение гидроксида титана [13–17], каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения. В качестве основной идеи для создания электрокатализаторов, предлагаемых авторами, в отличие от существующих аналогов, является использование при создании покрытий субоксидов титана в качестве матрицы. Такие системы достаточно легко получить при использовании 2-этапного электрохимического синтеза: на первой стадии при анодной поляризации на поверхности металлического титана будут синтезированы TiO_2 нанотрубки, которые на втором этапе путем катодной поляризации частично будут восстановлены с образованием субоксидов титана разной степени стехиометрии. Такой метод позволит создать пористую развитую поверхность матрицы для электроосаждения каталитических слоев платины, а последующая их термообработка при разном парциальном давлении кислорода даст возможность формировать композиты различного состава. При этом высокое количество катионных вакансий в матрице и дефицит ионов кислорода существенно увеличат мобильность атомов платины при термообработке, а образовавшийся композит будет иметь практически металлическую электропроводность. В настоящей работе были изучены закономерности формирования, физико-химические и полупроводниковые свойства композитов системы TiO_2 , покрытых тонким слоем платины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения работы использовали реактивы марок «хч» и «чда», а также бидистиллированную воду, полученную двукратной перегонкой водопроводной воды в стеклянном бидистилляторе типа БС. Для получения материалов была выбрана методика, описанная в [18, 19], включающая несколько этапов предварительной подготовки титановой подложки, таких как обезжиривание в NaOH и травление в 6 М HCl . В качестве коллектора тока применяли технический титан марки ВТ1-0 в виде фольги. Нанотрубки TiO_2 выращивали из Ti с использованием

двухстадийного анодирования и восстановления поверхности при катодной поляризации, как описано в [20, 21]. Метод анодирования является известным и простым способом, который позволяет формировать однородные нанотрубки и регулировать толщину оксидного слоя пленки [13]. Исходные нанотрубки получали путем анодирования фольги Ti в этиленгликоле с добавлением 0,3 мас.% фторида аммония и 2 об.% воды в течение 3 часов (1-е анодирование), а затем анодирования в этиленгликоле с 5 мас.% H_3PO_4 (2-е анодирование). Электрохимическое восстановление проводили в 1 М HClO_4 в течение 1 часа. Восстановление приводит к перераспределению заряда в решетке (уменьшению содержания кислорода) и повышению нестехиометричности структуры, что способствует увеличению электропроводности. После этого на подложку наносили тонкий сплошной слой платины из нитритного электролита платинирования [22]. Количество осажденной платины контролировали гравиметрически, оно составляло порядка 1 мг Pt на cm^2 . Далее образцы также подвергали термообработке на воздухе в трубчатой печи при 500 °С в течение 3 часов. Именно на этой стадии происходило формирование поверхностных слоев композитов за счет доокисления поверхностного слоя материала и инкапсуляции частиц платины в оксид титана.

Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3 LMU с использованием энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Oxford Instruments Aztec ONE с детектором X-Max^N20. Структуру покрытий анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD). Для сбора данных XRPD был использован дифрактометр STOE STADI P с пропусканием $\text{Cu K}\alpha_1$ -излучения, изогнутым Ge (111) монохроматором на первичном пучке. $2\theta/\omega$ -Сканирование, диапазон углов составлял $20,000\text{--}110,225^\circ 2\theta$ с шагом 0,015, а линейный позиционно-чувствительный детектор имел шаг записи $0,480^\circ 2\theta$ и время на шаг 75–300 с. Дополнительные параметры включали $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА и $T = 298$ К. Калибровку проводили с использованием стандартов NIST SRM 640b (Si) и SRM 676 (Al_2O_3). Предварительную обработку данных и качественный рентгенофазовый анализ производили с использованием программных пакетов STOE WinXPOW и PowderCell. Для уточнения кристаллической структуры фаз был применен метод Ритвельда [23] с использованием программы FullProf.2k.

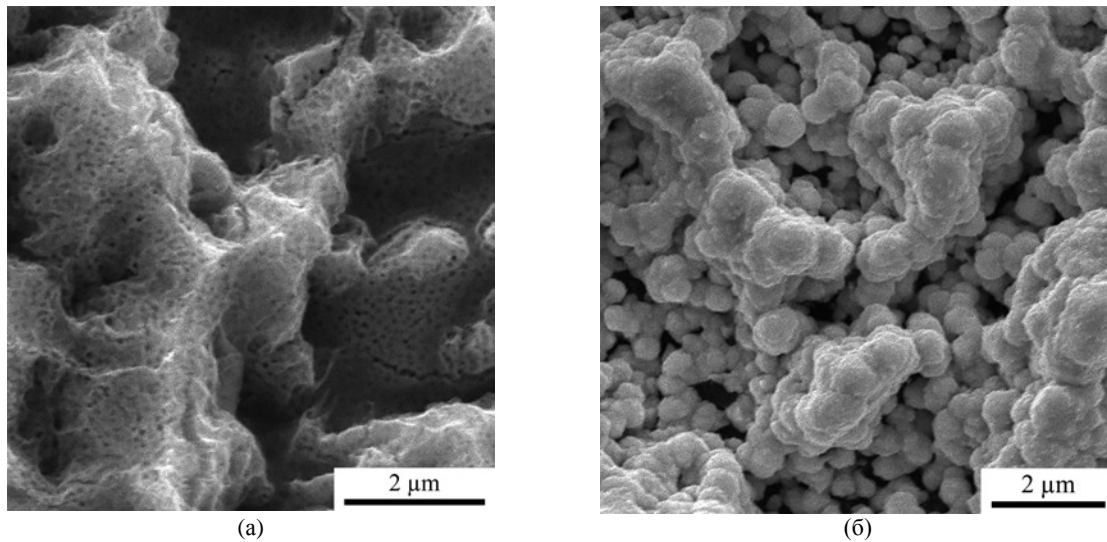


Рис. 1. СЭМ изображения: (а) – электрохимически синтезированных TiO_2 -нанотрубок; (б) – TiO_2 -нанотрубок, покрытых тонким слоем платины (содержание Pt 1 мг см^{-2}).

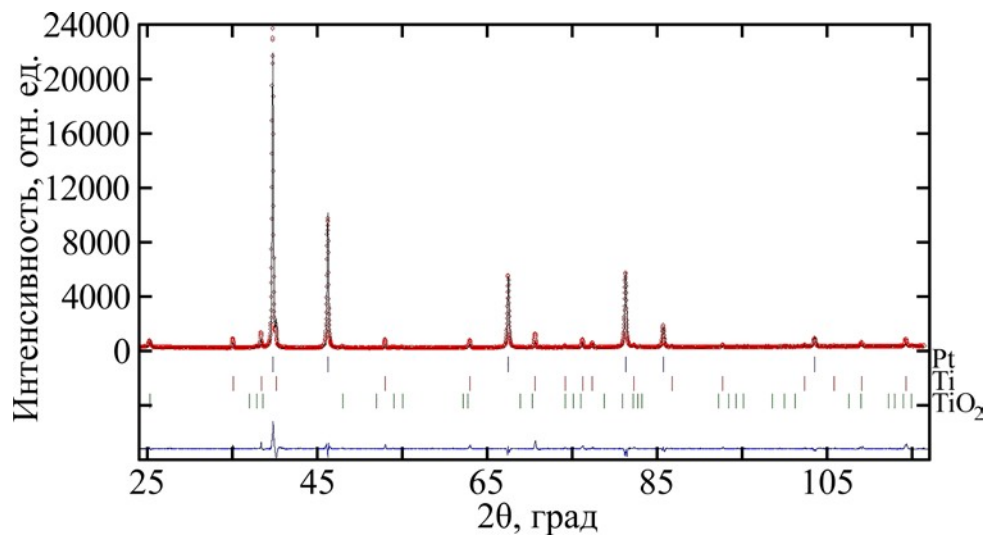


Рис. 2. Наблюдаемые и рассчитанные рентгеновские профили порошка для образца TiO_2 -Pt. Экспериментальные данные (кружки) и расчетный профиль (сплошная линия, проходящая через кружки) представлены вместе с расчетными положениями Брэгга (вертикальные палочки) и разностной кривой (нижняя сплошная линия).

Таблица 1. Фазовый состав, кристаллографические данные и параметры микроструктуры фаз с ГЦК-структурой для TiO_2 -Pt

Фазы	Параметры решетки a , Å	Объем элементарной ячейки V , Å ³	D , Å/ ϵ
Pt 62,8(4) мас.% Ti 25,4(4) мас.% TiO_2 анатаз 11,8(4) мас.%	3,92233(4)	60,3439(12)	435 / 0,0022

Параметры микроструктуры (то есть размер когерентно дифрагирующих областей, принятый за средний кажущийся размер кристаллитов D , и среднюю максимальную деформацию ϵ) определяли методом изотропного уширения линий [24] с использованием упрощенных методов интегральной ширины для отражения (200) гранцентрированных кубических ячеек Pt.

Химический состав объема и поверхности электрокаталитических покрытий анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре Quantera II (Physical Electronics, USA), оснащенный AlK α источником монохроматического рентгеновского излучения (1486 эВ, 15 кВ, 25 Вт).

Для исследования электрохимических свойств полученных материалов применяли методы квазистационарной вольтамперометрии и электродного импеданса с использованием компьютерного софта GAMRY Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000. Эксперименты проводили в различных электролитах в зависимости от поставленных целей. Все потенциалы приведены относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{нас.})}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку электрокаталитическая активность анодных материалов в электрокатализе определяется структурными и химическими факторами, в первую очередь рассмотрим влияние условий их получения на морфологию поверхности и фазовый состав.

Как следует из рис. 1, исходные TiO_2 -нанотрубки имеют типичную морфологию, характерную для материалов данного типа. На рис. 1а можно увидеть наногребенчатый узор из трубок с внутренним диаметром около 70 нм. Как следует из рис. 1б, покрытые тонким слоем платины TiO_2 -нанотрубки характеризуются развитой поверхностью, платина вследствие диффузии и спекания распределяется по поверхности образца. В результате термической обработки повышается степень кристалличности покрытия. Согласно данным рентгеновского микроанализа, наблюдается равномерное распределение элементов в структуре TiO_2 (35,3% O, 51,5% Ti для нанотрубок и 33,2% O, 62,0% Ti и 4,9% Pt для нанотрубок, покрытых слоем платины, соответственно).

Рентгенодифракционный спектр синтезированного материала показан на рис. 2. Очевидно наличие анатаза TiO_2 , элементарного титана. Сигналы рефлексов платины на поверхности TiO_2 -нанотрубок подавляются интенсивными пиками элементарного титана. Плоскость (111) осажденной Pt, в том числе самый высокий пик, перекрывается пиком элементарного титана при $2\theta = 39,76^\circ$. Другие пики Pt в диапазоне рентгеновского сканирования (при $2\theta = 47^\circ$ и 68°) относят к плоскостям (200) и (220) соответственно. Уширенный сигнал пиков является признаком рентгеноаморфной структуры образующегося материала, что согласуется с анализом СЭМ. Это обусловлено как уменьшением размеров кристаллитов, так и аморфизацией поверхности за счет гидратообразования в результате восстановления.

Фазовый состав исследованных образцов, кристаллографические данные и параметры микроструктуры для фаз с гранецентрированной

кубической (ГЦК) структурой (структурный тип Cu, пространственная группа Fm-3m) представлены в табл. 1.

Согласно данным РФС, на поверхности электрода, не подвергавшегося термообработке, платина существует в металлическом состоянии, тогда как титан находится как в виде металла, так и в виде интерметаллида Ti_xPt_y с небольшим содержанием платины, а также в оксидных соединениях Ti(IV). Из данных рентгеновского фотоэлектронного анализа следует, что распределение платины в объеме образца не является равномерным, а содержание платины существенно уменьшается от поверхности до подложки (от 92 до 67 вес.%), что подтверждает локальный характер покрытия платиной и согласуется с данными СЭМ. Поскольку термообработка способствует более равномерному распределению платины на поверхности, а также ее диффузии совместно с кислородом воздуха в объем покрытия, она приводит к образованию композита оксиды титана-платина.

При таком методе получения возможно образование двух аллотропных форм TiO_2 , отличающихся шириной запрещенной зоны. Это 3,2 эВ для анатаза и около 3,0 эВ для рутила [25]. Электронная структура диоксида титана была тщательно изучена с помощью различных методов [25–27]. Валентная зона TiO_2 в основном состоит из внешних *p*-электронов кислорода, а зона проводимости образована возбужденными ионами титана [28]. Особую роль для электронных свойств диоксида титана играет наличие частично окисленного титана (Ti^{3+}), выступающего донором, поскольку его энергетический уровень находится примерно на 0,2–0,8 эВ ниже зоны проводимости [25]. Наличие Ti^{3+} часто определяет проводимость TiO_2 . Если поверхностный слой полупроводникового электрода обеднен носителями заряда, экспериментальные данные (зависимость емкости электрода от потенциала) должны описываться уравнением Мотта–Шоттки. Предварительные исследования указывают на то, что изучаемые материалы являются сильно легированными полупроводниками ($N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$). В этом случае необходимо учитывать емкость слоя Гельмгольца C_H в уравнении Мотта–Шоттки [29]. Наклоны прямых остаются одинаковыми, но значение $E_{\text{пз}}$ учитывает емкость слоя Гельмгольца:

$$E_{\text{пз}} = E_{C^{-2}=0} + \frac{ezz_0 N}{2C_H^2} - \frac{kT}{e}. \quad (1)$$

Концентрации носителей заряда были определены по наклонам прямых (рис. 3), а

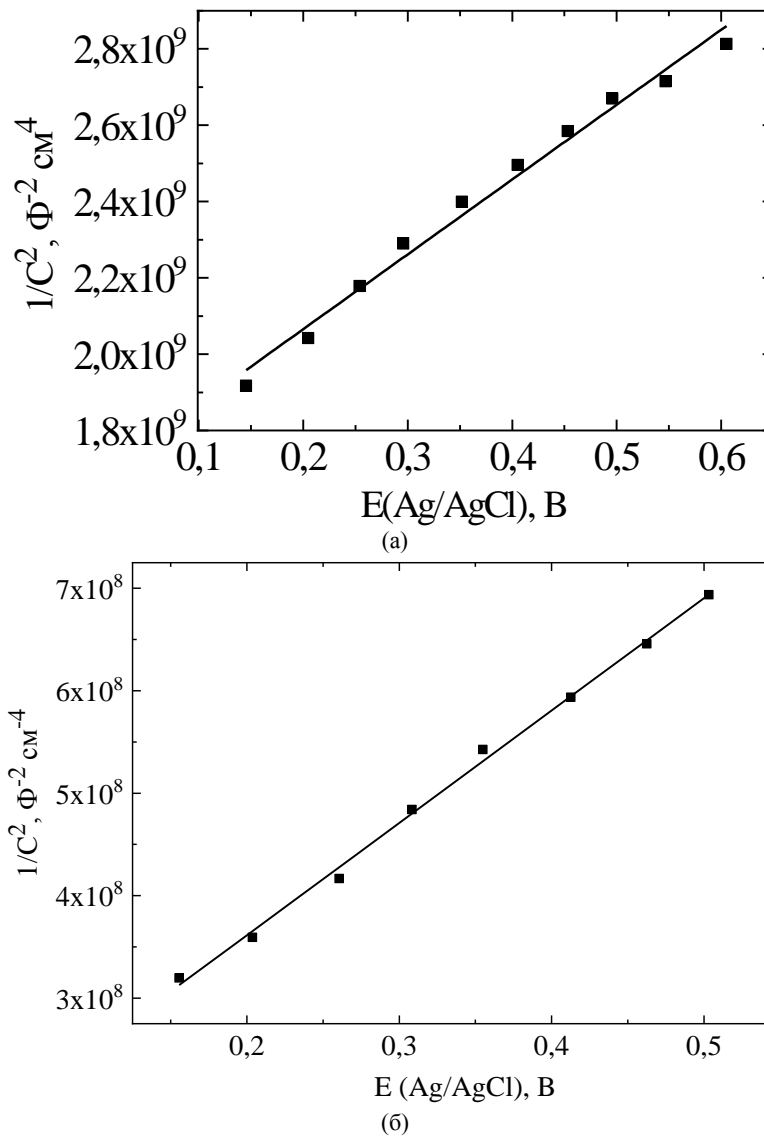


Рис. 3. Зависимости Мотта-Шоттки: (а) – для TiO_2 -нанотрубок и (б) – покрытых тонким слоем платины. Частота – 1000 Гц.

Таблица 2. Полупроводниковые свойства нанотрубок

Образец	b , В	Число носителей заряда, см^{-3}	Потенциал плоских зон, В
TiO_2	$5,02 \times 10^9$	$7,03 \times 10^{20}$	-0,02
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	$1,03 \times 10^8$	$3,43 \times 10^{22}$	-0,15

потенциалы плоской зоны получены из отсекаемых отрезков с использованием уравнения (1). Результаты представлены в табл. 2.

Во всех случаях прямые имеют положительный наклон, что указывает на принадлежность исследуемых материалов к полупроводникам n -типа. Анодная поляризация таких электродов выше потенциала плоских зон приведет к истощению носителей внутри полупроводника. Это, в свою очередь, вызовет уменьшение емкости полупроводниковой составляющей и увеличение наклона поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах. Следовательно, увеличение потенциала плоских

зон и числа носителей приводит к уменьшению искажения поляризационной кривой полупроводниковой составляющей.

Поляризационные кривые, представленные в полулогарифмических координатах, приведены на рис. 4. Измерения были проведены в 1 М HClO_4 с целью исключить нежелательные эффекты, которые могли бы быть обусловлены специфической адсорбцией компонентов электролита.

Сложность четырехэлектронной реакции выделения кислорода вызвана ее многостадийностью, а также участием в ней кислорода, адсорбированного на электроде. Существует мнение, впервые высказанное Ферстером [29], что кислород выделяется в

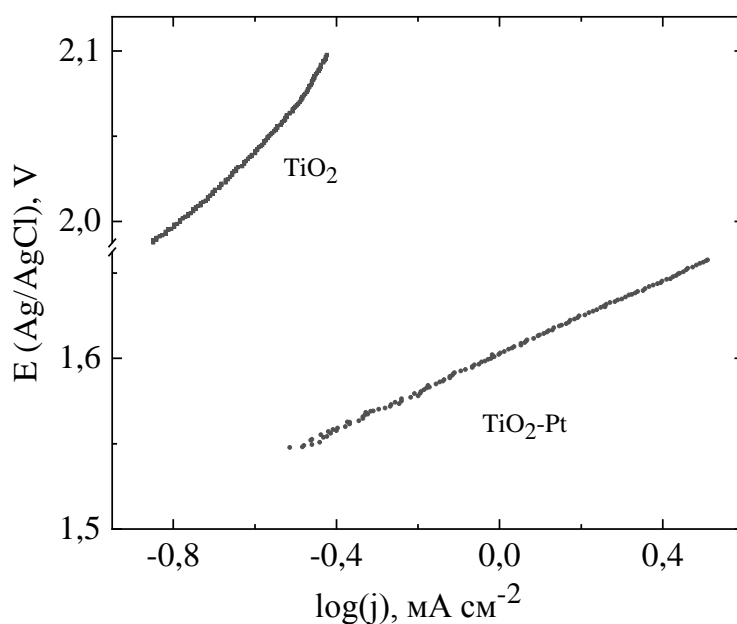
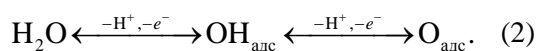


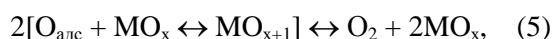
Рис. 4. Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода, приведенные в полулогарифмических координатах. Раствор – 1 М HClO_4 . Скорость развертки потенциала 5 мВ с^{-1} .

результате распада промежуточно образующихся неустойчивых высших оксидов. Переход последних в устойчивые оксиды (или в состояние исходного металла с одновременной потерей кислорода, выделяющегося в газообразном виде) определяет кинетику всей электродной реакции.

В дальнейшем было предложено большое число кинетических схем этой реакции [30]. Почти во всех из них принимается, что первой стадией является образование на поверхности электрода в результате разряда молекул воды или ионов OH^- адсорбированных кислородсодержащих частиц типа $\text{OH}_{\text{адс}}$ или $\text{O}_{\text{адс}}$:



В дальнейшем возможны разнообразные стадии их превращения, как чисто химические, так и протекающие по типу электрохимической десорбции:



(где М – материал электрода) и многие другие, в том числе аналогичные реакции с участием $\text{OH}_{\text{адс}}$.

Появление кислородного перенапряжения обычно связывают с замедленным протеканием одной из следующих стадий: разряда гидроксид–ионов или молекул воды (2), рекомбинации атомов кислорода (3), электрохимической десорбции радикалов $\text{O}_{\text{адс}}$ (4), образованием и распадом неустойчивых промежуточных оксидов (5). Весьма вероятно,

что при средних плотностях тока скорость реакции определяется кинетическими особенностями стадии образования кислородсодержащих частиц. При этом легко объяснить наблюдаемые на опыте значения коэффициента $b \approx 0,12 \text{ В}$. В других условиях лимитирующей может оказаться одна из стадий дальнейшего превращения этих частиц или же несколько последовательных стадий могут протекать с близкими кинетическими параметрами [31].

Иногда тафелевские зависимости имеют излом [32] при переходе от низких к высоким перенапряжениям. Это может быть объяснено тремя различными причинами, при которых изменяется: 1) механизм реакции; 2) скорость определяющая стадия при неизменном механизме; 3) степень заполнения поверхности [30].

Во всех исследуемых случаях кривые $E-\lg(j)$ линейны и характеризуются наклоном 221 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок и 109 мВ/дек для покрытий с тонким слоем платины соответственно. Во втором случае незначительные отклонения от теоретического значения могут объясняться либо структурной неоднородностью материала (в покрытии есть центры выделения кислорода разной природы, на которых может быть различная скорость определяющая стадия), либо развитой поверхностью покрытия.

Для TiO_2 -нанотрубок наблюдается нетипичный тафелевский наклон, практически вдвое превышающий теоретическое значение. Так как в растворе отсутствуют ионы, которые могли бы специфически адсорбироваться на

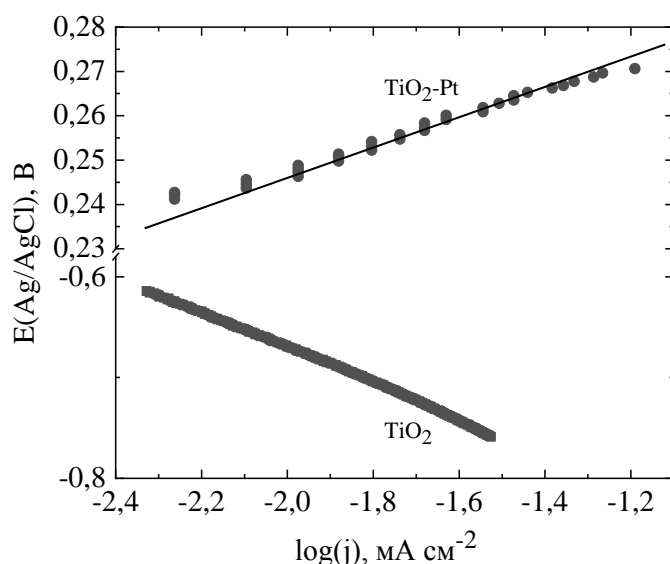


Рис. 5. Квазистационарные поляризационные кривые выделения водорода в 1 М HClO_4 , приведенные в полулогарифмических координатах. Скорость развертки потенциала 5 мВ с^{-1} .

поверхности электрода и блокировать ее, то такой эффект однозначно указывает на наличие полупроводниковой составляющей емкости электрода. Согласно полученным данным (см. табл. 2), изучаемые материалы являются полупроводниками n -типа и при их анодной поляризации выше потенциала плоских зон будет наблюдаться обеднение полупроводника носителями. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению емкости полупроводниковой составляющей и, как результат, возрастанию наклона поляризационной кривой, построенной в полулогарифмических координатах.

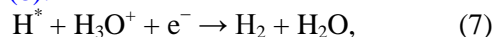
Любое покрытие, синтезированное из водного раствора, будет гидратированным, но в этом и его преимущество, поскольку такой материал нестехиометричен. За счет восстановления происходит образование субоксидов титана, характеризующихся наличием большого числа носителей заряда [33], что приводит к повышению электропроводности материала. Это позволит создать пористую развитую поверхность матрицы для электроосаждения каталитических слоев металла, как было показано в [33].

В кислой среде реакция выделения водорода (РВВ) протекает в две стадии с двумя возможными механизмами [34, 35]. H^+ или H_3O^+ адсорбируются на активном центре после процесса массопереноса, как показано в уравнении (6), где один электрон переносится с образованием промежуточного адсорбированного атома водорода ($*$ – центр адсорбции):



Далее возможны две стадии: электрохимической десорбции (7) или

химической десорбции, как показано в уравнении (8):



Для исследуемого материала механизм РВВ может быть проанализирован по значениям тафельского наклона [34, 35]: а) когда стадии (7) и (8) протекают намного быстрее, чем стадия (6), теоретические расчеты предсказывают наклон Тафеля 0,12 В дек^{-1} при 25 °С; б) когда предполагается, что механизм состоит только из стадий (6) и (7), причем стадия (7) является скоростью определяющей стадией, теоретический наклон Тафеля дает 0,39 В дек^{-1} ; в) наконец, когда механизм состоит из стадий (6) и (8) и стадия (8) лимитирующая, то теоретический наклон дает 0,29 В дек^{-1} .

Поляризационные кривые выделения водорода в кислой среде представлены на рис. 5. Рассчитанные тафельские наклоны составляют 175 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок и 30 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок, покрытых слоем платины, соответственно.

В случае TiO_2 -нанотрубок поверхность материала частично заблокирована наличием гидроксидов, на ней очень мало активных центров выделения водорода, что обуславливает ингибирование РВВ и приводит к большому наклону поляризационной кривой. В случае TiO_2 -нанотрубок, покрытых слоем платины, высокое количество катионных вакансий в матрице и дефицит ионов кислорода способствуют мобильности атомов платины при термообработке, ее диффузии в глубь композита и появлению большого числа активных центров для выделения водорода; в результате чего тафельский наклон поляризационной кривой выделения водорода на таком материале и составляет 30 мВ дек^{-1} .

ВЫВОДЫ

Установлено, что морфология поверхности электродов и их фазовый состав оказывают влияние на электрокаталитическую активность анодных материалов в электрохимических реакциях. Основной аллотропной модификацией TiO₂-нанотрубок в исследуемом композиционном материале является анатаз, в который включены частицы элементарного титана и платины. Термообработка повышает степень кристалличности материала за счет дегидратации и добора кислорода.

Исследуемые материалы являются сильно легированными полупроводниками с высокой концентрацией носителей заряда. Покрытие, полученное в результате двухстадийного анодирования, состоит в основном из нестабильного гидратированного оксида с большой долей дефектов, за счет восстановления при катодной поляризации образуются субоксиды титана, характеризующиеся большим числом носителей заряда. Наклон Тафеля в реакции выделения кислорода составляет 221 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок и 109 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок, покрытых слоем платины, соответственно. Для композиционного материала, содержащего платину, незначительные отклонения от теоретического значения могут объясняться либо структурной неоднородностью материала, либо развитой поверхностью покрытия. Для TiO₂-нанотрубок нетипичный тафелевский наклон, практически вдвое превышающий теоретическое значение, обусловлен полупроводниковой составляющей емкости электрода.

Расчитанные тафелевские наклоны в реакции выделения водорода составляют 175 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок и 30 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок, покрытых платиной, соответственно, что объясняется появлением большого числа активных центров для выделения водорода при нанесении каталитического слоя платины на композиционный материал и ингибированием РВВ на TiO₂-нанотрубках.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального фонда исследований Украины (номер гранта 0123U102758).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Walsh, F.C., Arenas, L.F. and Ponce de Leon, C., Developments in electrode design: structure, decoration and applications of electrodes for electrochemical technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2018, vol. 93, no. 11, p. 3073. <https://doi.org/10.1002/jctb.5706>
- Gurrappa, I. and Binder, L., Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization – A review, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, vol. 9, no. 4, art. ID 042001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/043001>
- Aliofkhaezraei, M., Walsh, F.C., Zangari, G., Kockar, H., et al., Development of electrodeposited multilayer coatings: A review of fabrication, microstructure, properties and applications, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, vol. 6, no. 1, art. ID 100141. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100141>
- Riboni, F., Nguyen, N.T., So, S. and Schmuki, P., Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties, *Nanoscale Horiz.*, 2016, vol. 1, p. 445. <https://doi.org/10.1039/C6NH00054A>
- Gautam, J., Yang, J.-M. and Yang, B.L., Transition metal co-doped TiO₂ nanotubes decorated with Pt nanoparticles on optical fibers as an efficient photocatalyst for the decomposition of hazardous gaseous pollutants, *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, vol. 643, art. ID 128786. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128786>
- Palomares-Reyna, D., Carrera-Crespo, J.E., Sosa-Rodriguez, F.S., Garcia-Perez, U.M., et al., Photoelectrochemical and ozonation process to degrade ciprofloxacin in synthetic municipal wastewater, using C, N-codoped TiO₂ with high visible-light absorption, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, vol. 10, art. ID 107380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107380>
- Nie, M., Sun, H., Liao, J., Li, Q., et al., Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy.*, 2021, vol. 46, no. 9, p. 6441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.135>
- Gurevich, Yu.Ya. and Pleskov, Yu.V., *Semicond. Semimet.*, 1983, vol. 19, p. 255. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60277-X](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60277-X)
- Butler, M.A., Aging effects in defect-doped semiconducting electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 338. <https://doi.org/10.1149/1.2129033>
- Jeong, J., Jung, D., Shin, E.W. and Oh, E.-S., Boron-doped TiO₂ anode materials for high-rate lithium ion batteries, *J. Alloys Comp.*, 2014, vol. 604, p. 226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>
- Zhang, W., Gong, Y., Mellott, N.P., Liu, D., et al., Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 276, p. 39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.098>

12. Moradi, M., Vasseghian, Y., Khataee, A., Kobya, M., et al., Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, vol. 87, p. 18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>
13. Yang, Y. and Hoffmann, M.R., Synthesis and stabilization of blue-black TiO₂ nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, no. 21, p. 11888. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03540>
14. Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H.E., et al., Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 microm in length, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, p. 16179. <https://doi.org/10.1021/jp064020k>
15. Dong, J., Ouyang, X., Han, J., Qiu, W., et al., Superhydrophobic surface of TiO₂ hierarchical nanostructures fabricated by Ti anodization, *Scr. Mater.*, 2013, vol. 69, p. 374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.01.014>
16. Albu, S.P., Roy, P., Virtanen, S. and Schmuki P., Self-organized TiO₂ nanotube arrays: critical effects on morphology and growth, *Isr. J. Chem.*, 2010, vol. 50, p. 453. <https://doi.org/10.1002/ijch.201000059>
17. Absalan, Y., Ryabov, M.A. and Kovalchukova, O.V., Thermal decomposition of bimetallic titanium complexes: A new method for synthesizing doped titanium nano-sized catalysts and photocatalytic application, *Mater. Sci. Eng. C.*, 2019, vol. 97, p. 813. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.077>
18. Velichenko, A., Kordan, V., Shmychkova, O., Knysh, V., et al., The effect of Ti/TiO₂ treatment on morphology, phase composition and semiconductor properties, *Voprosy khim. khim. tekhnol.*, 2022, vol. 4, p. 18. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-18-23>
19. Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T. and Velichenko, A., Template synthesis for the creation of photo- and electrocatalysts, *Voprosy khim. khim. tekhnol.*, 2023, vol. 3, p. 86. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-86-93>
20. Chen, M., Pan, Sh., Zhang, C., Wang, C., et al., Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrates using enhanced TiO₂-NTA/SnO₂-Sb anodes with/without PbO₂ layer, *Chem. Eng. J.*, 2020, vol. 399, art. ID 125756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125756>
21. Kim, Ch., Kim, S., Choi, J., Lee, J., et al., Blue TiO₂ nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 14, p. 113. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.062>
22. Shmychkova, O.B., Luk'yanenko, T.V., Amadelli, R. and Velichenko A.B., PbO₂ anodes modified by cerium ions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, vol. 50, no. 4, p. 493. <https://doi.org/10.1134/S2070205114040169>
23. *The Rietveld Method*, Young R.A. (Ed.), IUCr Monographs of Crystallography. New York: Oxford University Press, 1993. 298 p.
24. Rodriguez-Carvajal, J. and Roisnel, T., Line broadening analysis using FullProf*: Determination of microstructural properties, *Mater. Sci. Forum.*, 2004, vols. 443–444, p. 123.
25. Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W. and Freeman, A.J., Electronic and optical properties of anatase TiO₂, *Phys. Rev.*, 2000, vol. 61, p. 7459. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7459>
26. Luca, V., Djajanti, S. and Howe, R.F., Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev.*, 1998, vol. 102, p. 10650. <https://doi.org/10.1021/jp981644k>
27. Sanjines, R., Tang, H., Berger, H., Gozzo, F., et al., Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, p. 2945. <https://doi.org/10.1063/1.356190>
28. Landmann, M., Rauls, E. and Schmidt, W.G., The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J. Condens. Matter Phys.*, 2012, vol. 24, p. 1. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
29. Wu, X., Ling, Yu., Liu, L. and Huang, Zh., Enhanced photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on smooth TiO₂ nanotube array and its impedance analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 5, p. K65. <https://doi.org/10.1149/1.3089312>
30. Trasatti, S. and Lodi, G., Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides, *In: Electrodes of conductive metallic oxides*, Trasatti, S. (Ed.), Part B. Amsterdam: Elsevier, 1981, p. 521.
31. Trasatti, S., Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, no. 11, p. 1503. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5)
32. Amadelli, R., Maldotti, A., Molinari, A., Danilov, F.I., et al., Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on O₂ evolution at β-PbO₂ anodes in acid media, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 534, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01152-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01152-X)
33. Kasian, O.I., Luk'yanenko, T.V., Demchenko, P., Gladyshevskii, R.E., et al., Electrochemical properties of thermally treated platinumized Ebonex[®] with low content of Pt, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, p. 630 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.162>
34. Ometto, F.B., Paganin, V.A., Hammer, P. and Ticianelli, E.A., Effects of metal-support interaction in the electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction of the metal-decorated titanium dioxide supported carbon, *Catalysts*, 2023, vol. 13, art. ID 22. <https://doi.org/10.3390/catal13010022>
35. Niu, H., Wang, Q., Huang, C., Zhang, M., et al., Noble metal-based heterogeneous catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction, *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 4, art. ID 2177. <https://doi.org/10.3390/app13042177>

Summary

The influence of the synthesis conditions on the surface morphology, phase composition, and electrocatalytic activity of materials in oxygen and hydrogen evolution reactions was investigated. For instance, the slopes in the potential vs the logarithm of the current density dependencies during oxygen evolution were 221 and 109 mV/dec for TiO₂ nanotubes and platinum-coated layers, respectively. In the latter case, small deviations may be attributed to the structural heterogeneity of the material or the developed surface of the coating. As for pristine TiO₂ nanotubes, an atypical Tafel slope was observed, almost twice the theoretical value, indicating the presence of a semiconductor component in the electrode capacitance. Studies showed that the materials are n-type semiconductors. The cathodic polarization stage leads to the formation of titanium suboxides in the nanotube recovery phase, contributing to an increase in the material electrical conductivity.

This also allows for the creation of a porous developed surface matrix for the electrodeposition of catalytic metal layers. Tafel slopes were calculated for the investigated materials in the hydrogen evolution reaction. For TiO₂ nanotubes, a slope of 175 mV/dec was observed. The material surface was partially blocked by hydroxides, resulting in a low number of active centers for the hydrogen evolution, and the polarization curve had a steep slope. In the case of TiO₂ nanotubes coated with a platinum layer, a high number of cationic vacancies in the matrix and a deficit of oxygen ions facilitated the mobility of platinum atoms, leading to the emergence of a large number of active centers for the hydrogen evolution. As a result, the Tafel slope of the polarization curve was found to be 30 mV/dec.

Keywords: titanium suboxides, semiconductor properties, oxygen evolution reaction, hydrogen evolution reaction, nanotubes

Электретные свойства пленок ПЭТФ/ AlO_x с защитным покрытием на основе акриловых сополимеров

И. А. Загидуллина^a, М. Ф. Галиханов^{a,b,*}, А. А. Гужова^a,
И. И. Муратов^a, Р. М. Гарипов^a, А. А. Ефремова^a

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015, Россия

^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, 420088, Россия

*e-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022

После доработки 09.10.2023

Принята к публикации 17.10.2023

Описано создание и исследование короноэлектретов из ламинатов полиэтилентерефталатной пленки с нанослоем из оксидов алюминия и защитным покрытием на основе акриловых сополимеров. Изучаемые пленки обладают достаточно высокими и стабильными электретными свойствами. При этом в акриловом слое короноэлектрета преобладает дипольная поляризация вследствие ориентации кислородсодержащих группировок атомов и сегментов макромолекул, протекающая под действием коронного разряда, а в полиэтилентерефталатном слое преимущественно расположены инжектированные носители заряда, концентрирующиеся на границах раздела фаз ПЭТФ–оксид алюминия и аморфной и кристаллической фаз полимера.

Ключевые слова: короноэлектрет, полиэтилентерефталат, оксид алюминия

УДК 541.67:678.5

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.35>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к гибким материалам, применяемым для упаковки продуктов питания, предъявляются высокие требования по целому ряду эксплуатационных свойств [1–3]. Одним из перспективных направлений в упаковке пищевых продуктов является применение активных материалов, способных воздействовать на продукт, что, в сочетании с традиционными методами обработки продуктов, позволяет повышать их срок годности. В ряде работ показано, что к подобным активным материалам относятся и электретные пленки [4–6].

Одним из самых простых и широко применяемых методов электретирования полимерных пленок является процесс их обработки в униполярном коронном разряде. При этом пленки подвергаются действию неоднородного электростатического поля, которое создается при использовании достаточно высокого напряжения между двумя асимметричными электродами, например, точечным электродом, расположенным на определенном расстоянии от одной стороны пленки, и заземленной пластиной–электродом с другой стороны пленки. Высокий потенциал коронирующего электрода ускоряет ионы собственного знака – отрицательные (в этом случае имеются и электроны) или положительные, возникающие в результате ионизации воздуха благодаря тому, что напряжение становится больше порогового

значения. Эти ионы, ускоренные электрическим полем, достигают поверхности полимерной пленки и некоторые из них рекомбинируются на поверхностях материалов, вызывая в них химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в энергетические ловушки различной природы [7, 8]. Величина и стабильность электретных свойств полимерных материалов зависит, во-первых, от количества и глубины залегания (и энергетической, и геометрической) носителей заряда и, во-вторых, от скорости высвобождения их из ловушек, которая определяется, главным образом, значением удельной электропроводности материалов (объемной и поверхностной).

Перспективными упаковочными материалами являются пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с нанослоями из оксидов алюминия (AlO_x) благодаря высоким прочностным свойствам, хорошим барьерным характеристикам, низкой кислородопроницаемостью, а также стойкости к процессу стерилизации [9, 10]. Электретные свойства этого материала были изучены в работе [9]. Однако недостатками пленок ПЭТФ/ AlO_x являются низкая стойкость к деформациям, проблемное нанесение печатного оттиска по нанослою оксида алюминия вследствие плохой адгезии печатных красок. Для устранения этих недостатков на пленки с нанослоем AlO_x наносят защитные органические

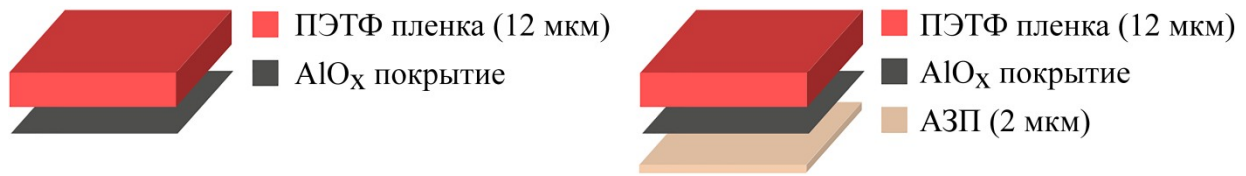


Рис. 1. Структура изучаемых пленок.

Таблица 1. Свойства объектов исследования ПЭТФ/АlO_x и ПЭТФ/АlO_x/АЗП [15]

Свойства	ПЭТФ/АlO _x	ПЭТФ/АlO _x /АЗП
Внешний вид пленки	Ровная, бесцветная, прозрачная пленка без механических включений	Ровная, бесцветная, прозрачная пленка без механических включений
Толщина, мкм	12,05	14,16
Толщина покрытия АЗП на пленке, мкм	без покрытия	2,11
Масса одного квадратного метра, г/м ²	16,85	19,40
Масса покрытия АЗП на пленке, г/м ²	–	2,55
Свободная поверхностная энергия, мН/м	48	36
Коэффициент трения (статический)	0,218	0,351
Коэффициент трения (кинетический)	0,159	0,317
Кислородопроницаемость, см ³ /м ² ×сутки	5,09	3,42
Светопропускание, %	90,1	91,4
Прозрачность, %	93,1	93,8
Замутненность, %	4,11	4,27
Усилие отслаивания скотча, Н/25мм	6,49	8,27
Эластичность покрытия при изгибе, мм	–	1
Устойчивость покрытия к действию липкой ленты, баллы	–	5

покрытия, создавая таким образом триплексные ламинаты. Среди органических покрытий наиболее подходящими являются покрытия на основе акриловых лаков, которые отличаются высокой прозрачностью, хорошей адгезией и влагостойкостью [11–13]. Такие лаки возможно наносить одновременно с основным технологическим процессом изготовления многослойной упаковки. Однако каким образом наличие лакового покрытия будет влиять на процессы перевода пленок в электрретное состояние (в частности, обработкой униполярным коронным разрядом), не исследовалось.

Поэтому изучение электрретных свойств ламинатов пленки ПЭТФ/АlO_x с защитным покрытием на основе акриловых сополимеров является актуальным не только в научном, но и в практическом плане. Это и стало целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны промышленно производимые (ЗАО «Данафлекс») пленка из полиэтилентерефталата с нанослоем оксида алюминия (ПЭТФ/АlO_x) и ПЭТФ/АlO_x с акриловым защитным покрытием (ПЭТФ/АlO_x/АЗП). Для получения акрилового

защитного покрытия (АЗП) использован лак на основе этилацетата и акриловых сополимеров, содержащих в качестве основного элементарного звена бутилметакрилат и элементарные звенья на базе гидроксиэтил-метарилата и метакриловой кислоты [14]. Структура изучаемых пленок и толщины слоев представлены на рис. 1, а свойства пленочных материалов приведены в табл. 1. Толщина напыленного в вакууме слоя АlO_x составляет 40–60 нм.

Для электрретирования пленок ПЭТФ/АlO_x и ПЭТФ/АlO_x/АЗП их обрабатывали в отрицательном коронном разряде при напряжении, подаваемом на электрод, 35 кВ в течение 30 с. Предварительно образцы выдерживались в термощкафу при 90 °С в течение 600 с (рис. 2). Электрретирование части образцов проводили со стороны полиэтилентерефталатной пленки (обозначение образцов ПЭТФ/АlO_x и ПЭТФ/АlO_x/АЗП), а другую часть – со стороны АlO_x (обозначение образцов АlO_x/ПЭТФ) или акрилового защитного покрытия (обозначение образцов АЗП/АlO_x/ПЭТФ).

Потенциал поверхности V_s , эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{эф}$ и напряженность электрического поля E пленок измеряли методом периодического экранирования приемного электрода (прибор ИПЭП-1).

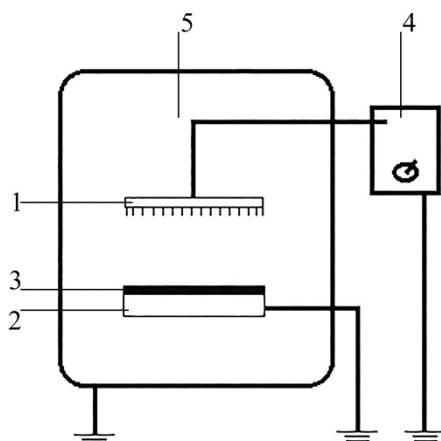


Рис. 2. Схема электретирующей установки: 1 – коронирующий электрод; 2 – заземленный электрод; 3 – образец пленки; 4 – генератор высокого напряжения; 5 – термокамера.

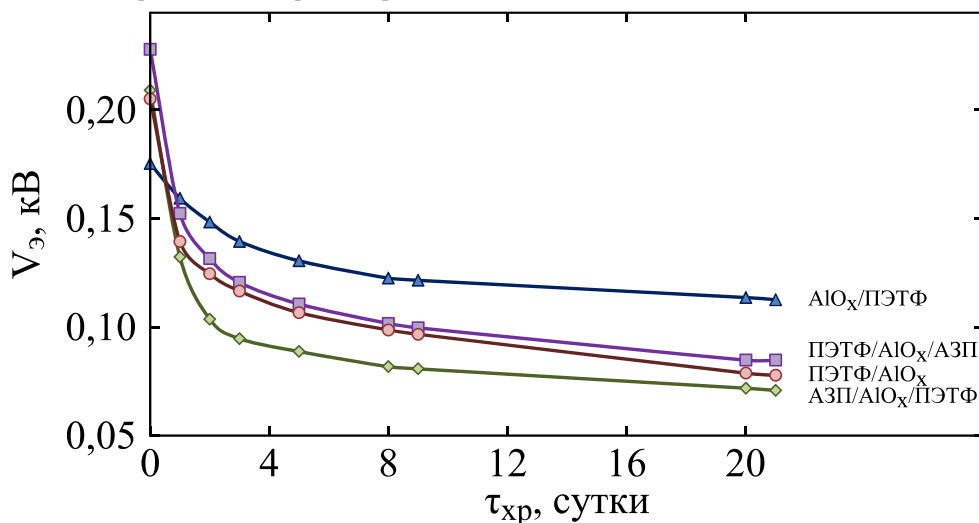


Рис. 3. Спад потенциала поверхности полимерных пленок при хранении (при обозначении образцов верхний электретируемый слой указан первым).

Таблица 2. Электретные свойства исследуемых образцов

Образец	Начальное значение			Значение на 50-е сутки		
	$V_{э}$, кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²	$V_{э}$, кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²
ПЭТФ/ AlO_x	0,205	12,11	0,106	0,071	4,64	0,038
$AlO_x/ПЭТФ$	0,175	10,82	0,100	0,108	7,29	0,061
ПЭТФ/ $AlO_x/АЗП$	0,228	14,18	0,126	0,080	4,95	0,043
АЗП/ $AlO_x/ПЭТФ$	0,209	13,04	0,115	0,066	4,49	0,034

Удаление акрилового защитного покрытия проводили с помощью растворителя (этилацетата), затем пленка просушивалась, после чего проводились измерения электретных свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После получения коронозлектретов проводили анализ значений потенциала поверхности, эффективной поверхностной плотности зарядов и напряженности электрического поля и их изменения в процессе хранения. Для всех исследуемых образцов наблюдаются аналогичные кривые спада потенциала поверхности от време-

ни хранения: в первые пять суток значение $V_{э}$ экспоненциально уменьшается, а затем стабилизируется на некотором значении (рис. 3). Та же картина наблюдается и при измерении других электретных характеристик образцов – $\sigma_{эф}$ и E (табл. 2). Величина электретных характеристик полимеров зависит от количества инжектированных носителей зарядов, проникающих внутрь материала во время поляризации в коронном разряде и закрепляющихся на энергетических ловушках различной природы. В начальный период времени кривая спада потенциала поверхности имеет крутой отрезок, обусловленный высвобождением инжектированного заряда из мелких энергетических ловушек. Затем

наступает фаза стабилизации заряда, когда значения V_s , $\sigma_{эф}$ и E короноэлектретов при хранении меняются незначительно. Величина заряда в данном случае обусловлена количеством инжектированных носителей зарядов, попавших в глубокие объемные ловушки.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Если мы электретируем исследуемые образцы со стороны полиэтилентерефталата, то, по сути, электретируем сам ПЭТФ, учитывая, что глубина проникновения инжектированного заряда в этот полимер составляет не более 1 мкм [7, 16]. Этот полимер отличается высокими значениями и стабильностью электретных характеристик, изучению электретов на его основе посвящены многие исследования [7, 16–20]. Доказано, что электретное состояние в полиэтилентерефталате обусловлено совместным проявлением гомо- и гетерозарядов, хотя, конечно, разделение суммарного заряда электретов на гомозаряды и гетерозаряды достаточно условно. В феноменологической теории электретов заряд состоит из двух составляющих – инжектированного заряда и поляризации:

$$\sigma_{эф}(t) = \sigma_{инж}(t) - P(t).$$

Ловушками для инжектированного (гомо-) заряда могут служить кислородсодержащие группы, химические примеси, адсорбированные молекулы, граница раздела кристаллической и аморфной фаз и наличие диполей и дипольных группировок, которые могут ориентироваться во время электретирования в коронном разряде. Однако эта поляризация затруднена вследствие малой подвижности макромолекул полимера при условиях электретирования и быстро релаксирует после снятия воздействия униполярным коронным разрядом. Релаксационные дипольно-сегментальные процессы в ПЭТФ обуславливают и высвобождение части инжектированного заряда. Количество инжектированного заряда, попавшего в глубокие энергетические ловушки полиэтилентерефталата достаточно для проявления им высоких и стабильных электретных свойств (рис. 3, табл. 2).

Небольшая разница в электретных свойствах ПЭТФ/ AlO_x и ПЭТФ/ AlO_x /АЗП может быть обусловлена тем, что сформировавшаяся в процессе поляризации коронным разрядом в нижнем акриловом слое система упорядоченных диполей способствует удержанию гомозаряда (инжектированных носителей заряда) в объеме полиэтилентерефталата за счет сил кулоновского притяжения.

При электретировании пленки из полиэтилентерефталата с нанослоем из оксидов алюминия

со стороны AlO_x получаются электреты с несколько более высокими значениями потенциала поверхности, эффективной поверхностной плотности зарядов и напряженности электрического поля (рис. 3, табл. 2). Это может быть связано с присутствием границы раздела фаз ПЭТФ–оксид алюминия. Дело в том, что при поляризации неоднородных материалов в поле коронного разряда происходит захват носителей заряда на межфазных границах, что обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла–Вагнера) [7].

Иная картина наблюдается при изучении электретных свойств ПЭТФ/ AlO_x с защитным покрытием на основе акриловых сополимеров. Это вполне предсказуемо, так как низкие электретные характеристики короноэлектретов на основе полярных полимеров известны [7]. Есть даже исследования, показывающие зависимость электретируемости полимеров в коронном разряде от степени их полярности [21]. Дипольные группы биоразлагаемого полимера – АЗП способствуют захвату инжектированных носителей зарядов энергетически мелкими поверхностными ловушками, вследствие чего происходит быстрый спад зарядов короноэлектретов (рис. 3, табл. 2).

Возникает вопрос об участии полиэтилентерефталата и оксида алюминия в процессах электретирования пленки со стороны покрытия. Выяснить, находятся ли носители заряда (гетеро- или инжектированного гомозаряда) только в слое акрилового защитного покрытия, можно, следуя методике, предложенной авторами работ [6, 22] ранее. Необходимо приготовить электрет на основе пленки ПЭТФ/ AlO_x /АЗП, измерить его электретные свойства, а затем смыть верхний слой растворителем. Если после этого пленка ПЭТФ/ AlO_x будет обладать электретными свойствами, значит, некоторая доля инжектированного заряда достигла объема полиэтилентерефталата либо в объеме полимера произошло формирование гетерозаряда (в этом случае знак заряда электрета поменяется на противоположный).

Результаты опытов по изучению картины распределения заряда по толщине электрета на основе пленки АЗП/ AlO_x /ПЭТФ представлены на рис. 4.

Видно, что при удалении акрилового защитного покрытия электретные характеристики материала увеличиваются. Это говорит о том, что, во-первых, инжектированный заряд достигает слоев ПЭТФ и AlO_x и, во-вторых, в слое АЗП преобладает дипольная поляризация. Это согласуется с приведенными выше рассуждениями.

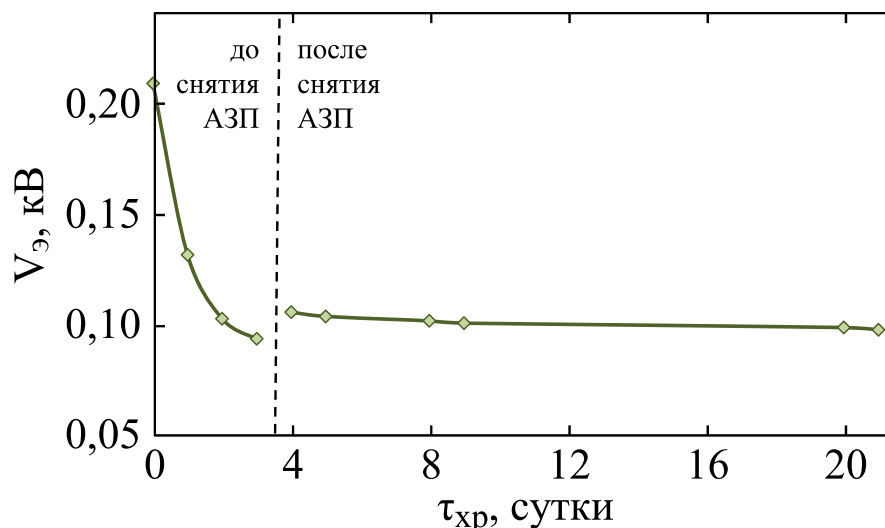


Рис. 4. Спад потенциала поверхности полимерной пленки АЗП/AlO_x/ПЭТФ до и после удаления акрилового защитного покрытия.

ВЫВОДЫ

Подытоживая приведенные результаты, можно предложить модельное представление о картине распределения гомо- и гетерозарядов в коронозлектретах на основе пленок из полиэтилентерефталата с нанослоем из оксидов алюминия и с акриловым защитным покрытием. В акриловом слое коронозлектрета преобладает дипольная поляризация вследствие ориентации кислородсодержащих группировок атомов и сегментов макромолекул, протекающая под действием коронного разряда. Безусловно, время релаксации такой поляризации мало, в первые несколько суток хранения происходит разрушение системы упорядоченных диполей.

В полиэтилентерефталатном слое преимущественно расположены инжектированные носители заряда, концентрирующиеся на границах раздела фаз ПЭТФ–оксид алюминия и аморфной и кристаллической фаз полиэтилентерефталата. Данная категория энергетических ловушек относится к глубоким уровням захвата инжектированных носителей заряда и обуславливает достаточно высокие и стабильные электретенные характеристики изучаемых пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation*. Piringner, O.G., Baner, A.L., Eds. New York: Wiley-VCH, 2000.
2. *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Application*. Ebnesajjad; S., Ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.
3. Breil, J., Oriented film technology. *Multilayer Flexible Packaging*. Wagner J.R. Jr., Ed. Elsevier Inc., 2016, p. 119.
4. Ando, K., Ogawa, K., Nishiura, E., Okumura, Y., et al., *Packaging material made of electret material and packaging method*. US Patent No. 5266369, issued November 30, 1993.
5. Galikhanov, M., Guzhova, A. and Borisova, A., Effect of active packaging material on milk quality, *Bulg. Chem. Commun.*, 2014, vol. 46 (Special Issue B), p. 142.
6. Galikhanov, M., Corona electrets based on filler-loaded polymers: structure, properties and applications, *IEEE TDEI*, 2022, vol. 29, no. 3. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2022.3159841>
7. Sessler, G.M. and Gerhard-Multhaupt, R., Eds. *Electrets*. Morgan Hill, CA: Laplacian Press, 1998.
8. Yovcheva, T., *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science, 2010. 60 с.
9. Galikhanov, M., Guzhova, A., Efremova, A. and Nazmieva, A., Effect of aluminum oxide coating on structural, barrier and electret properties of polyethylene terephthalate films, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2015, vol. 22, no. 3, p. 1492. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.7116342>
10. Muratov, I., Garipov, R., Efremova, A. and Khasanov, A., The effect of surface treatment of PET films on adhesive properties, *Key Eng. Mater.*, 2020, vol. 869, p. 394. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.869.394>
11. Муратов, И.И., Гарипов, Р.М., Хасанов, А.И., Загидуллин, А.И., и др., Основные принципы защиты неорганических нанопокровов от механических разрушений при изготовлении барьерной упаковочной пленки, *Вестн. Технологич. Унив. (Казань)*, 2018, т. 21, № 5, с. 78.
12. Муратов, И.И., Гарипов, Р.М., Ефремова, А.А., Влияние акрилового защитного покрытия на основные эксплуатационные свойства многослойного ламината на основе ПЭТФ пленки

- с нанослоем оксида алюминия, *Вестн. Технологич. Унив.*, (Казань), 2021, т. 24, № 11, с. 75.
13. Muratov, I., Garipov, R. and Efremova, A., Effect of the type of adhesives on the properties of multilayer packaging material based on PET/AlOx film with acrylic coating before and after the sterilization process, *Key Eng. Mater.*, 2021, vol. 899, p. 104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.104>
 14. Муратов, И.И., Верижников, М.Л., Шагиев Л.И., Гарипов, Р.М., *Многослойный высокобарьерный полимерный материал для упаковки пищевых продуктов*. РФ пат. RU 2764617 C1, 2022. Бюл. № 2. 11 с.
 15. Муратов, И.И., Высокобарьерные упаковочные ламинаты с акриловым покрытием для защиты нанослоя оксида алюминия. Дис. На соискание ученой степени кандид. Технич. Наук. Казанский национ. Исслед. Технологич. Унив, Казань, 2022.
 16. Tai, L.S., Wong, Y.W., Poon, Y.M. and Shin, F.G., Characteristics of corona-charged PET sandwich electrets, *Mater. Sci. Forum*, 2005, vol. 480–481, p. 123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.480-481.123>
 17. Gasanov, A.Sh., Magerramov, A.M., Nuriev, M.A. and Orudzhev, I.A., Relaxation of the electret charges of PET films after the action of aerosol particles, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 343. <https://doi.org/10.3103/S1068375512040060>
 18. Rahmani, B., Douliche, N. and Wafik Khemici M., Study of partial crystallization of polyethylene terephthalate (PET) by thermally stimulated currents and differential scanning calorimetry methods, *Proc. 15th Int. Symp. On Electrets*, ISE 2014. Baltimore, USA, 10–13 August 2014, p. 3.18.
 19. Rui, Kou, Ying, Zhong and Yu, Qiao, Flow electrification of a corona-charged polyethylene terephthalate film, *Langmuir*, 2020, vol. 36, no. 32, p. 9571. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01596>
 20. Galikhanov E.M., Lyakhovich A.M. and Luchkin A.G., Study of corona discharge treated poly(ethylene terephthalate) films by atomic force microscopy, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, т. 1588(1), с. 012014. doi: 10.1088/1742-6596/1588/1/012014
 21. Галиханов, М.Ф., Бударина, Л.А., Коронозэлектреты на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом, *Пласт, массы*, 2002, № 1, с. 40.
 22. Галиханов, М.Ф., Желтухина, Е.А., Фирсова, Е.А., Распределение заряда в коронозэлектрете на основе бутадиенового каучука, *ЭОМ*, 2014, т. 50, № 4, с. 94.

Summary

This paper describes the study of corona electrets made of a polyethylene terephthalate (PET) laminate film with an aluminum oxide nanolayer with a protective coating based on acrylic copolymers. Those films showed rather high and stable electret properties. At this, dipole polarization prevailed at the acrylic layer due to the orientation of oxygen-containing groups of atoms and macromolecular segments under the corona discharge, while injected charge carriers were located predominantly in polyethylene terephthalate layer at interfaces of both PET-aluminum oxide and amorphous-crystalline regions of the polymer.

Keywords: corona electret, polyethyleneterephthalate, aluminum oxide

Динамическое поверхностное натяжение заряженной сферической капли воды

А. И. Григорьев^{а,*}, Н. Ю. Колбнева^{б,**}, С. О. Ширяева^{б,***}

^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН Москва, 119526, Россия

^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль, 150000, Россия,

*e-mail: grigorai@mail.ru

e-mail: kolbneva-nata@yandex.ru, *e-mail: shir@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023

После доработки 11.05.2023

Принята к публикации 19.05.2023

В асимптотических расчетах первого порядка малости по безразмерной амплитуде осцилляций капли воды исследуется на модели идеальной несжимаемой жидкости влияние эффекта динамического поверхностного натяжения на параметры осцилляций. Показано, что эффект динамического поверхностного натяжения существенно проявляется на частотах внешнего воздействия, обратных к времени релаксации воды. На таких частотах под влиянием внешних воздействий происходит разрушение двойного электрического слоя (нарушение упорядоченности молекул воды в приповерхностном слое), свободная энергия поверхности увеличивается, а с нею и величина поверхностного натяжения жидкости. На акустическое излучение от капли динамическое поверхностное натяжение влияет через изменение коэффициента поверхностного натяжения. Вклад в электромагнитное излучение осциллирующей капли связан с разрушением упорядоченности приповерхностных молекул воды в двойном электрическом слое.

Ключевые слова: динамическое поверхностное натяжение, упорядоченность дипольных молекул, релаксация

УДК 532.6:537.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.41>

ВВЕДЕНИЕ

Эффект динамического поверхностного натяжения реализуется для полярных жидкостей и характеризуется изменением величины коэффициента поверхностного натяжения при кратковременных или периодических кратковременных силовых воздействиях на поверхность капли [1].

Отметим, что физико-химическая природа обсуждаемого процесса связана с формированием двойного электрического слоя у поверхности капли. Суть этого явления в том, что молекулы воды являются диполями, а свободная поверхность воды в поверхностном слое ориентирует дипольные молекулы отрицательно заряженными полюсами наружу из объема [2, 3], и это неоднократно подтверждалось в экспериментах. В итоге полюса электрических диполей с положительным знаком заряда направлены внутрь капли и притягивают из объема капли отрицательные ионы. В результате в приповерхностном слое жидкости толщиной порядка десятков нанометров появляется нечетко очерченный (размытый) объемный электрический заряд. Поскольку этот процесс идет самопроизвольно, поверхностная свободная энергия уменьшается. Таким образом, образование двойного электрического слоя ведет к

появлению некой упорядоченности в ориентации дипольных молекул (согласно [3] упорядоченность диполей происходит за счет учета как дипольного, так и квадрупольного взаимодействия молекул), к снижению поверхностной энергии и уменьшению коэффициента поверхностного натяжения. Экспериментально обнаружено, что максимальное значение динамического поверхностного натяжения (при полной разупорядоченности приповерхностных диполей) на 25% выше его равновесного значения, достигаемого при максимальной упорядоченности [4]. Следует отметить, что количество публикаций, посвященных динамическому поверхностному натяжению, велико, см., например, [5–8].

Внешние силовые воздействия разрушают упорядоченную структуру двойного электрического слоя, увеличивая при этом поверхностную энергию и, как следствие, коэффициент поверхностного натяжения.

Высокочастотная капиллярная волна, бегущая по поверхности жидкости, будет разрушать упорядоченность диполей, поскольку частицы жидкости под поверхностной волной находятся в состоянии движения по окружностям [9, с. 57], что, следовательно, и приводит к повышению поверхностного натяжения. Явление самопро-

извольного восстановления упорядоченности называется *релаксацией*, а характерное время возвращения системы в равновесное состояние – *характерным временем релаксации*.

Для учета эффекта динамического поверхностного натяжения воспользуемся известной формулой Максвелла [5], когда коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ учитывает величины поверхностного натяжения жидкости в состоянии упорядоченности приповерхностных молекул и в состоянии их полной разупорядоченности:

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma^*}{1 - i\omega_n \tau_r} = \sigma_0 - \frac{i\omega_n \sigma^* \tau_r}{1 - i\omega_n \tau_r};$$

$$\sigma^* = \sigma_{\infty} - \sigma_0. \quad (1)$$

В (1) i – мнимая единица; τ_r – характерное время релаксации (время, за которое мгновенно деформированный приповерхностный слой жидкой капли возвращается в равновесное состояние); σ_0 – значение коэффициента поверхностного натяжения равновесной структуры капли (для нулевой частоты внешнего воздействия); σ_{∞} – максимальное значение коэффициента поверхностного натяжения капли для весьма высоких частот (при разрушенной упорядоченной структур двойного электрического слоя); σ^* – поправка к величине σ_0 , связанная с отклонением приповерхностного слоя капли от равновесного состояния в результате эффекта релаксации.

Очевидно, что учет динамического поверхностного натяжения приведет к усложнению спектра капиллярных осцилляций жидкой капли.

В связи со сказанным представляется целесообразным исследование влияния эффекта динамического поверхностного натяжения на капиллярно-волновые движения поверхности проводящей капли.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть имеется неподвижная сферическая капля радиуса R идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости с массовой плотностью ρ_1 , несущая электрический заряд Q . Коэффициент поверхностного натяжения границы раздела сред обозначим σ . В качестве внешней среды примем идеальную несжимаемую диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_{ex} и массовой плотностью ρ_2 .

Вследствие теплового движения молекул жидкости на поверхности капли создается капиллярное волновое движение весьма малой амплитуды, не превышающей 0,1 нм [10].

Однако из-за внешних силовых воздействий (коагуляции, дробления, столкновений, трения о воздух и т.д.) амплитуда капиллярных волн в капле может существенно превышать указанную величину [11].

Рассмотрение задачи проведем в сферической системе координат с началом в центре масс сферы при использовании осесимметричной постановки.

Движения жидкости в капле и во внешней среде будем считать потенциальными, выражая поле скоростей $\vec{V}_j(r, \theta, t)$ через градиенты гидродинамических потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$ [9]:

$$\vec{V}_j(r, \theta, t) = \nabla \psi_j(r, \theta, t);$$

$$(j = 1, 2). \quad (2)$$

Здесь величины с индексом $j = 1$ характеризуют каплю, с $j = 2$ – среду.

Искажение равновесной сферической формы $\xi(\theta, t)$, вызванное капиллярным движением, будем считать малым вместе с величинами полей скоростей течения жидкости в капле и среде $\vec{V}_j(r, \theta, t)$ и гидродинамических потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$.

Уравнение границы раздела капли и среды в произвольный момент времени t запишем в виде:

$$r(\theta, t) = R + \xi(\theta, t),$$

где амплитуда волнового движения поверхности капли много меньше ее равновесного радиуса: $\max|\xi|/R \ll 1$.

Моделируя каплю идеальным проводником, предполагаем, что скорость перераспределения поверхностного заряда существенно превосходит скорости течений жидкости в ней. Тогда электрическое поле в окрестности капли, создаваемое ее равномерно распределенным зарядом, будем полагать квазистационарным, описываемым электрическим потенциалом $\Phi(r, \theta, t)$, связанным с напряженностью поля $\vec{E}(r, \theta, t)$ соотношением:

$$\vec{E}(r, \theta, t) = -\nabla \Phi(r, \theta, t). \quad (3)$$

Электрический потенциал вдоль возмущенной поверхности обозначим Φ_s .

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Математическая формулировка задачи о капиллярных осцилляциях заряженной капли состоит из уравнений движения внутренней и внешней сред капли (уравнения Эйлера):

$$\frac{d\vec{V}_j(r, \theta, t)}{dt} = -\frac{1}{\rho_j} \nabla P_j(r, \theta, t);$$

$$(j = 1, 2); \quad (4)$$

уравнения непрерывности:

$$\operatorname{div} \vec{V}_j(r, \theta, t) = 0; (j = 1, 2); \quad (5)$$

и уравнений Максвелла:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0; \operatorname{div} \vec{E} = 0. \quad (6)$$

Использование (2) позволяет привести равенство (5) к уравнениям Лапласа для гидродинамических потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$:

$$\Delta \psi_j(r, \theta, t) = 0; (j = 1, 2); \quad (7)$$

Подставляя (3) в (6), находим, что первое из уравнений системы (6) удовлетворяется тождественно, а второе сводится к уравнению Лапласа для потенциала электростатического поля $\Phi(r, \theta, t)$:

$$\Delta \Phi(r, \theta, t) = 0. \quad (8)$$

Из уравнений (4) получим соотношения для давлений в капле $P_1(r, \theta, t)$ и во внешней среде $P_2(r, \theta, t)$:

$$P_j(r, \theta, t) = P_{0j} - \rho_j \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial t}; (j = 1, 2),$$

где P_{0j} – постоянные давления внутри ($j = 1$) и вне капли ($j = 2$).

Кроме того, необходимо, чтобы искомые потенциалы $\psi_j(r, \theta, t)$, $\Phi(r, \theta, t)$ удовлетворяли условиям ограниченности (естественным граничным условиям) в начале координат и на бесконечном удалении от капли:

$$r \rightarrow 0: \psi_1(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (9)$$

$$r \rightarrow \infty: \psi_2(r, \theta, t) \rightarrow 0; \Phi(r, \theta, t) \rightarrow 0. \quad (10)$$

На границе раздела сред $r = R + \xi(\theta, t)$ должны выполняться гидродинамические и электростатические граничные условия:

равенства нормальных компонент скоростей движения внутренней и внешней сред:

$$\vec{n}_1 \times \nabla \psi_1(r, \theta, t) = \vec{n}_2 \times \nabla \psi_2(r, \theta, t) \equiv \vec{n} \times \nabla \psi(r, \theta, t);$$

$$\vec{n} = \vec{n}_1 = -\vec{n}_2;$$

кинематическое:

$$\frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} \approx \vec{n} \times \nabla \psi(r, \theta, t);$$

динамическое условие для нормальной компоненты тензора напряжений:

$$P_1(r, \theta, t) - P_2(r, \theta, t) + P_q(r, \theta, t) - P_\sigma(r, \theta, t) = 0;$$

$$P_q(r, \theta, t) = \frac{\varepsilon_{ex}}{8\pi} (\nabla \Phi(r, \theta, t))^2;$$

$$P_\sigma(r, \theta, t) = \sigma \operatorname{div} \vec{n}(r, \theta, t)$$

и условие постоянства электрического потенциала поверхности капли:

$$\Phi(r, \theta, t) = \Phi_s.$$

Добавим к сформулированной выше задаче дополнительные интегральные условия сохранения объема капли, отсутствия движения ее центра масс:

$$\int_V r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3;$$

$$\int_V \vec{r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 0;$$

$$V = [0 \leq r \leq R + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi]$$

и постоянства полного заряда капли:

$$-\frac{\varepsilon_{ex}}{4\pi} \oint_S \vec{n}(r, \theta, t) \times \nabla \Phi(r, \theta, t) dS = Q;$$

$$S = [r = R + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi].$$

В выписанных выражениях \vec{n}_1 – внешний орт нормали по отношению к капле; \vec{n}_2 – внешний орт нормали по отношению к внешней среде; $P_q(r, \theta, t)$ – давление электрических сил; $P_\sigma(r, \theta, t)$ – давление сил поверхностного натяжения.

Решение сформулированной (7), (8), (9), (10), (11) задачи будем искать классическими методами теории возмущений [12] в линейном приближении по малому параметру ε , в качестве которого выберем отношение амплитуды капиллярных осцилляций капли к ее радиусу $\varepsilon \equiv |\xi|/R \ll 1$. В рамках метода прямого разложения возмущение равновесной формы $\xi(\theta, t)$, потенциалы $\psi_j(r, \theta, t)$, $\Phi(r, \theta, t)$ и давления $P_j(r, \theta, t)$, $P_q(r, \theta, t)$, $P_\sigma(r, \theta, t)$ представим в виде асимптотических разложений:

$$\xi(\theta, t) = \xi^{(1)}(\theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$\psi_j(r, \theta, t) = \psi_j^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); (j = 1, 2);$$

$$\Phi(r, \theta, t) = \Phi^{(0)}(r, \theta) + \Phi^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$P_j(r, \theta, t) = P_j^{(0)}(r, \theta, t) + P_j^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$P_q(r, \theta, t) = P_q^{(0)}(r, \theta) + P_q^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$P_\sigma(r, \theta, t) = P_\sigma^{(0)}(r, \theta) + P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2),$$

где верхний индекс обозначает порядок малости по ε соответствующих компонент.

АНАЛИЗ

Разложим в общем случае комплексную частоту осцилляций n -й моды капли на вещественную и мнимую части:

$$\omega_n \equiv \text{Re } \omega_n + i \text{Im } \omega_n \equiv \omega'_n + i\eta_n$$

и будем решать задачу стандартными методами (см., например, [13]). Частоту полагаем комплексной потому, что в капле полярной жидкости, какой является вода, поверхностные капиллярные волны будут разрушать упорядоченность молекул в приповерхностном слое и изменять свободную энергию поверхности воды, что будет сопровождаться затуханием. В итоге найдем с учетом (1) дисперсионное уравнение для капиллярных осцилляций капли, принимая во внимание динамическое поверхностное натяжение:

$$\omega_n^3 + i \frac{\omega_n^2}{\tau_r} - \omega_n \left(\omega_{n0}^2 + \frac{\sigma_*}{\sigma_0} \omega_{n0}'^2 \right) - i \frac{\omega_{n0}^2}{\tau_r} = 0; \quad (n \geq 2); \quad (12)$$

$$\omega_{n0}^2 = \frac{\sigma_0}{R^3} \frac{n(n-1)(n+1)(n+2)}{(\rho_1(n+1) + \rho_2 n)};$$

$$\omega_{n0}'^2 = \frac{\sigma_0}{R^3} \frac{n(n-1)(n+1)(n+2)}{(\rho_1(n+1) + \rho_2 n)} \left[1 - \frac{W}{(n+2)} \right];$$

$$W = \frac{Q^2}{4\pi\sigma_0 R^3},$$

где величины, отмеченные нижним индексом 0, относятся к равновесному состоянию поверхности капли; n – номер моды; ω_n – комплексная частота осцилляций n -й моды заряженной капли при разрушенной упорядоченной структуре двойного электрического слоя, $\text{Re } \omega_n \equiv \omega'_n$ – собственная частота осцилляций заряженной капли при разрушенной упорядоченной структуре двойного электрического слоя; η – декремент затухания; W – параметр Рэлея [14], характеризующий устойчивость капли по отношению к собственному заряду; ω_n – частота осцилляций n -й моды, ω_{n0} , ω_{n0}' – частоты осцилляций n -й моды заряженной и незаряженной капель, имеющих равновесную структуру приповерхностного слоя жидкости.

Несложно видеть, что второй и четвертый коэффициенты дисперсионного уравнения являются мнимыми и что учет динамического поверхностного натяжения сказывается на увеличении порядка дисперсионного уравнения по сравнению с уравнением, выписанным без учета релаксации. Это происходит за счет появления затухания капиллярных осцилляций капли, связанных с релаксацией поверхностной

энергии (коэффициента поверхностного натяжения) к их равновесным значениям в процессе восстановления двойного электрического слоя.

Для численных иллюстраций обратимся к каплям естественного происхождения: облакам, туманам [15, 16]. Будем оценивать характеристики осцилляций десятой моды $n = 10$, поскольку период их осцилляций близок к характерному времени релаксации.

Для отыскания численных решений примем средние физико-химические характеристики водяных капель: $\sigma_0 = 73$ дин/см, $\rho_1 = 1$ г/см³, $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ, $\varepsilon_{ex} = 1$, $\sigma_{\infty} = 91$ дин/см, $\sigma_* = 18$ дин/см, $\rho_2 = 1,3 \times 10^{-3}$ г/см³, $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с.

Анализируя численные решения, получаем, что первый корень $\omega_{10}^{(1)}$ определяет чисто апериодическое затухание, а второй и третий корни $\omega_{10}^{(2)}$, $\omega_{10}^{(3)}$ соответствуют медленно затухающим осцилляциям облачных капель (в этом случае декремент затухания на четыре порядка ниже частоты собственных осцилляций) и весьма быстрым затухающим осцилляциям мелких дождевых капель ($\eta_{10}^{(j)}$ на один–два порядка меньше $\text{Re } \omega_{10}^{(j)}$). Одновременно с этим увеличение размера капли приводит к увеличению отношения $|\eta_{10}^{(j)}| / \text{Re } \omega_{10}^{(j)}$ так, что

осцилляции крупных дождевых капель имеют апериодический характер. Из полученных численных решений выясняется, что при снижении размеров капель включение эффекта динамического поверхностного натяжения приводит к возрастанию собственных частот осцилляций по сравнению с частотами, определяемыми без учета релаксации (см. [13]). Отсюда можно сделать вывод, что вызванные релаксацией поверхностного натяжения затухающие осцилляции облачных капель соответствуют высоким частотам $\text{Re } \omega_{10} \times \tau_r \gg 1$.

Для того чтобы иметь возможность проиллюстрировать зависимости характеристик затухающих осцилляций капли, в аналитических выражениях для частоты выделим вещественную $\text{Re } \omega_n^{(j)}$ и мнимую $\text{Im } \omega_n^{(j)}$ компоненты. Решения уравнения (12), полученные в пакете аналитических вычислений MATHEMATICA, имеют вид:

$$\text{Re } \omega_n^{(1)} = 0; \quad \text{Re } \omega_n^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_0 + \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_1;$$

$$\text{Re } \omega_n^{(3)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_0 - \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_1;$$

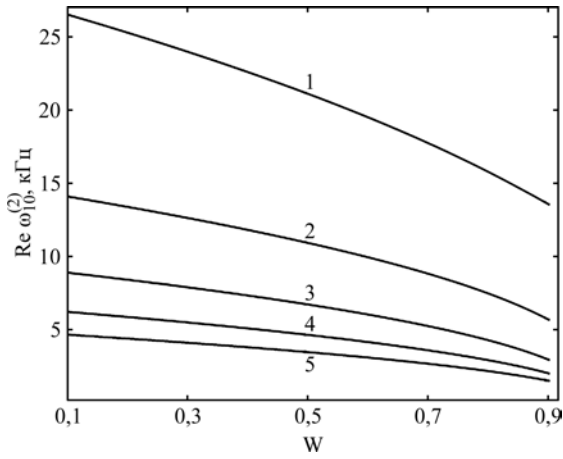


Рис. 1. Зависимость вещественной компоненты $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ комплексной частоты осцилляций заряженной капли от величины параметра Рэлея W , рассчитанная при $n = 10$, $\epsilon_{ex} = 1$, $\rho_1 = 1 \text{ г/см}^3$, $\rho_2 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$, $\sigma_0 = 73 \text{ дин/см}$, $\sigma_\infty = 91 \text{ дин/см}$, $\sigma_* = 18 \text{ дин/см}$, $\tau_r = 1 \times 10^{-4} \text{ с}$. Кривая 1 построена при $R = 0,05 \text{ см}$, кривая 2 – при $R = 0,075 \text{ см}$, кривая 3 – при $R = 0,1 \text{ см}$, кривая 4 – при $R = 0,125 \text{ см}$, кривая 5 – при $R = 0,15 \text{ см}$.

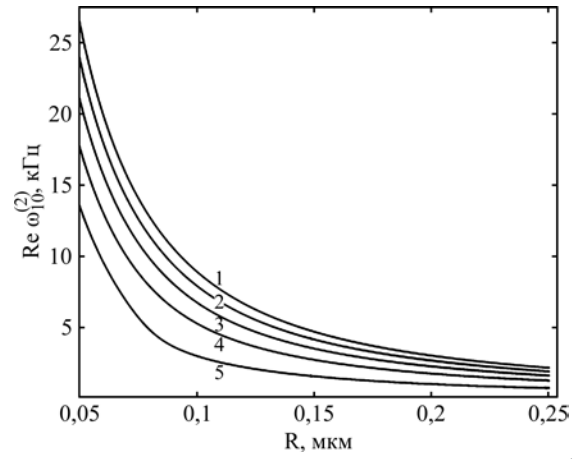


Рис. 2. Зависимость вещественной компоненты $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ комплексной частоты осцилляций заряженной дождевой капли от ее радиуса R , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $W = 0,1$, кривая 2 – $W = 0,3$, кривая 3 – $W = 0,5$, кривая 4 – $W = 0,7$, кривая 5 – $W = 0,9$.

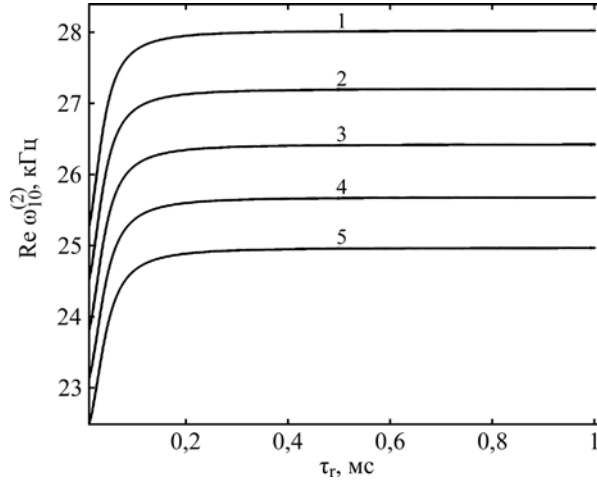


Рис. 3. Зависимость вещественной компоненты $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ комплексной частоты осцилляций от характерного времени релаксации τ_r при тех же прочих значениях, что на рис. 1. Кривая 1 построена при $R = 0,5 \text{ мм}$, кривая 2 – при $R = 0,51 \text{ мм}$, кривая 3 – при $R = 0,52 \text{ мм}$, кривая 4 – при $R = 0,53 \text{ мм}$, кривая 5 – при $R = 0,54 \text{ мм}$.

$$\text{Im } \omega_n^{(1)} \equiv \eta_n^{(1)} = - \left(\frac{\chi_1}{3} + \alpha_0 + \alpha_1 \right);$$

$$\text{Im } \omega_n^{(2)} = \text{Im } \omega_n^{(3)} \equiv \eta_n^{(2)} = - \left(\frac{\chi_1}{3} + \frac{\alpha_0}{2} + \frac{\alpha_1}{2} \right);$$

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt[3]{2\delta_0}}{3(\delta_1 + \delta_2)^{\frac{1}{3}}}; \quad \alpha_1 = \frac{(\delta_1 + \delta_2)^{\frac{1}{3}}}{3\sqrt[3]{2}};$$

$$\delta_0 = \chi_1^2 - \chi_2; \quad \delta_1 = 2\chi_1^3 - 9\chi_1\chi_2 + 27\chi_3;$$

$$\delta_2 = 3\sqrt[3]{3|\chi_1^2\chi_2^2 - 4\chi_2^3 - 4\chi_1^3\chi_3 + 18\chi_1\chi_2\chi_3 - 27\chi_3^2|};$$

$$\chi_1 = \frac{1}{\tau_r}; \quad \chi_2 = \omega_{n0}^2 + \frac{\sigma_*}{\sigma_0} \omega_{n0}^2; \quad \chi_3 = \frac{\omega_{n0}^2}{\tau_r}.$$

На рис. 1 и 2 представлены зависимости вещественной части комплексной частоты $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ от величины некомпенсированного

заряда на капле (от величины параметра Рэлея W) и от ее радиуса, построенные согласно (20). Приведенные зависимости качественно ожидаемы из общих тенденций электрогидродинамики: видно, что частота снижается с увеличением заряда и радиуса капли.

На рис. 3 приведена зависимость $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ от характерного времени релаксации τ_r и радиуса. Видно, что зависимости от τ_r для всех рассмотренных радиусов капли при $\tau_r < 0,1 \text{ мс}$ и $\tau_r > 0,1 \text{ мс}$ примерно линейные, но с существенно различными углами наклона: в первом случае зависимость $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ от τ_r много заметнее.

Другими словами, зависимость $\text{Re } \omega_{10}^{(2)}$ от характерного времени релаксации τ_r в области малых значений τ_r существеннее. Если еще вспомнить про разрушение упорядоченности молекул воды

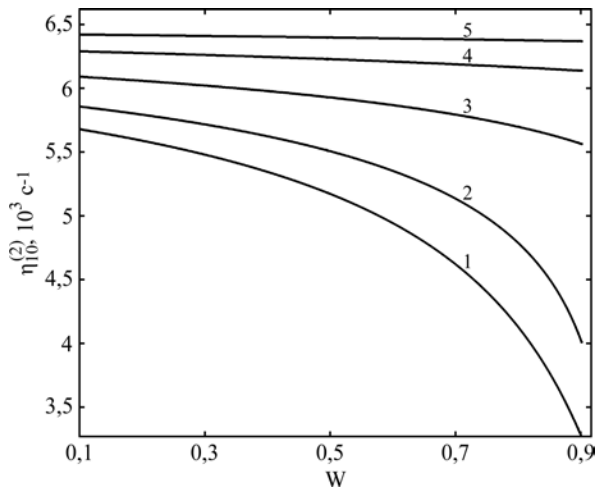


Рис. 4. Зависимость декремента затухания $\eta_{10}^{(2)}$ капиллярных осцилляций заряженной дождевой капли от величины параметра Рэлея W , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $R = 0,05$ см, кривая 2 – $R = 0,075$ см, кривая 3 – $R = 0,1$ см, кривая 4 – $R = 0,125$ см, кривая 5 – $R = 0,15$ см.

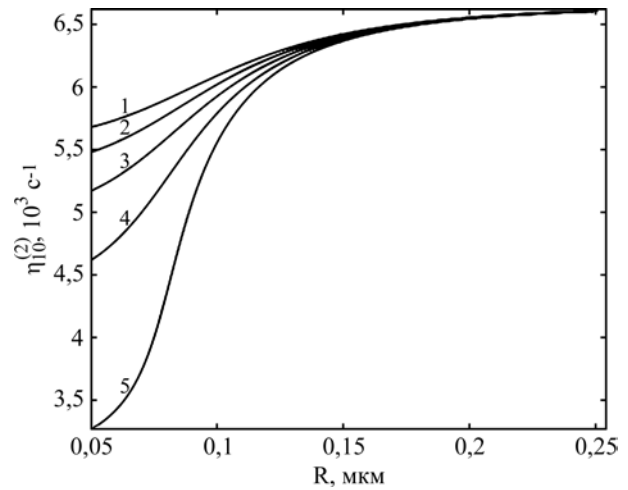


Рис. 5. Зависимость декремента затухания $\eta_{10}^{(2)}$ капиллярных осцилляций заряженной дождевой капли от ее радиуса R , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $W = 0,1$, кривая 2 – $W = 0,3$, кривая 3 – $W = 0,5$, кривая 4 – $W = 0,7$, кривая 5 – $W = 0,9$.

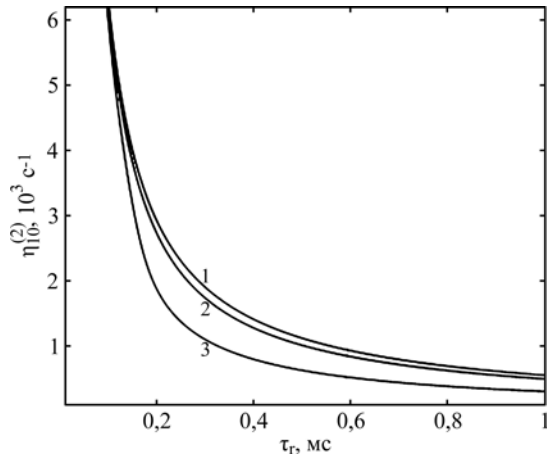


Рис. 6. Зависимость декремента затухания $\eta_{10}^{(2)}$ капиллярных осцилляций капли радиуса $R = 1,1$ мм от характерного времени релаксации τ_r , рассчитанная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $W = 0,1$, кривая 2 – $W = 0,5$, кривая 3 – $W = 0,9$.

в ее приповерхностном слое при кратковременном силовом воздействии и увеличении в этой области значения коэффициента поверхностного натяжения воды, то все становится ясным.

На рис. 4 и 5 приведена зависимость декремента затухания, вызванного релаксацией поверхностного натяжения, от величины заряда (параметра Рэлея) и радиуса капли. Уменьшение величины декремента затухания с ростом заряда до значений, близких к критическим для реализации неустойчивости капли по отношению к собственному заряду, связано с убыванием частоты осцилляций при приближении заряда капли к критическому значению [13]. Рост величины декремента затухания с увеличением

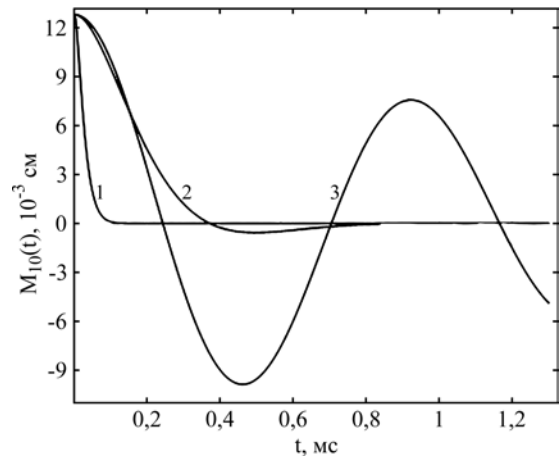


Рис. 7. Зависимость от времени t амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной формы заряженной капли радиуса $R = 1,283$ мм с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ. Расчеты проведены при $n = 10$, $\epsilon_{ex} = 1$, $\rho_1 = 1$ г/см³, $\rho_2 = 1,3 \times 10^{-3}$ г/см³, $\sigma_0 = 73$ дин/см, $\sigma_\infty = 91$ дин/см, $\sigma_* = 18$ дин/см. Кривая 1 построена при $\tau_r = 1 \times 10^{-5}$ с, кривая 2 – при $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с, кривая 3 – при $\tau_r = 1 \times 10^{-3}$ с.

радиуса капли и уменьшением заряда капли с выходом зависимости $\eta_{10}^{(2)}(R, Q)$ на медленно возрастающую асимптотику, по всей вероятности, есть результат наложения двух тенденций: $\eta_{10}^{(2)}$ растет с увеличением R , но падает с уменьшением Q .

На рис. 6 нанесена зависимость декремента затухания $\eta_{10}^{(2)}$ капиллярных осцилляций капли радиуса $R = 1,1$ мм, вызванного релаксацией поверхностного натяжения, от характерного времени релаксации τ_r . Видно, что при уменьшении τ_r декремент затухания быстро увеличивается, что соответствует увеличению

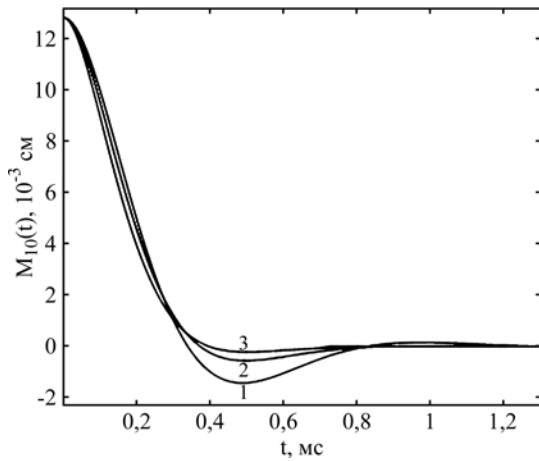


Рис. 8. Зависимость от времени t амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной формы заряженной капли радиуса $R = 1,283$ мм с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ, совершающей затухающие капиллярные осцилляции. Расчеты проведены при тех же значениях физических величин, что на рис. 1.

Кривая 1 соответствует $\left| \eta_{10}^{(2)} \right| / \operatorname{Re} \omega_{10}^{(2)} = 0,7$ при $\tau_r = 1,366 \times 10^{-4}$ с, кривая 2 – $\left| \eta_{10}^{(2)} \right| / \operatorname{Re} \omega_{10}^{(2)} = 1$ при $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с, кривая 3 – $\left| \eta_{10}^{(2)} \right| / \operatorname{Re} \omega_{10}^{(2)} = 1,3$ при $\tau_r = 0,791 \times 10^{-4}$ с.

роли разрушения упорядоченности молекул воды в ее приповерхностном слое при малых τ_r .

На рис. 7 и 8 показана зависимость от времени t амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной сферической формы заряженной капли радиуса $R = 1,283$ мм с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ, совершающей затухающие, благодаря релаксации поверхностного натяжения, капиллярные осцилляции.

Из рис. 7 заметно, что вид кривых и скорость затухания сильно зависят от степени малости принятого при расчетах значения характерного времени релаксации τ_r и изменяются от весьма быстрого затухания кривой 1 (при $\tau_r = 10^{-5}$ с) до весьма медленного (при $\tau_r = 10^{-3}$ с). На рис. 8 приведены кривые из малой окрестности точки $\left| \eta_{10}^{(2)} \right| / \operatorname{Re} \omega_{10}^{(2)} = 1$ ($\tau_r = 10^{-4}$ с). Затухание быстрое.

Кривые с номером 2 одинаковы на рис. 1 и 2.

На рис. 9 приведена зависимость амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной формы заряженной капли радиуса $R = 1,283$ мм с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ от характерного времени релаксации τ_r , рассчитанная в различные моменты реального времени.

Возьмем сечение приведенных на рис. 9 кривых вертикальными линиями, соответствующими конкретным значениям τ_r , получим картину изменения амплитуды осцилляций от реального времени при заданных значениях τ_r . Видно, что при малых значениях τ_r амплитуда

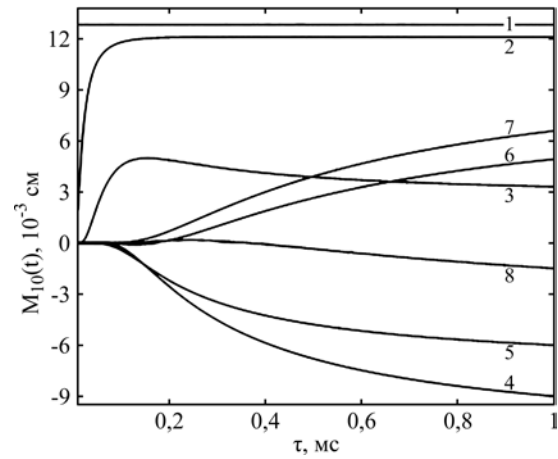


Рис. 9. Зависимость амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной формы заряженной капли радиуса $R = 1,283$ мм с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ от характерного времени релаксации τ_r , построенная в различные моменты времени при тех же значениях физико-химических параметров, что на рис. 7. Кривая 1 построена при $t = 0$, кривая 2 – при $t = 0,05$ мс, кривая 3 – при $t = 0,2$ мс, кривая 4 – при $t = 0,4$ мс, кривая 5 – при $t = 0,6$ мс, кривая 6 – при $t = 0,8$ мс, кривая 7 – при $t = 1$ мс, кривая 8 – при $t = 1,2$ мс.

капиллярных осцилляций падает до нуля за полпериода осцилляций.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ, ЕГО РАЗРУШЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

На основе вышеприведенных графиков (см., например, рис. 7–9) можно представить себе следующую картину временной эволюции пограничного двойного электрического слоя. Двойной электрический слой у поверхности полярной жидкости формируется самопроизвольно с появлением самопроизвольной ориентации приповерхностных диполей отрицательно заряженными концами диполей, направленными наружу по отношению к жидкости, поскольку этот процесс сопровождается уменьшением свободной энергии поверхности жидкости (экспериментально [4, 8] установлено, что уменьшается величина коэффициента поверхностного натяжения жидкости – поверхностная плотность свободной энергии [17]). Положительно заряженные концы диполей из объема жидкости притягивают отрицательные ионы и вызывают дополнительную ориентацию дипольных молекул, получается устойчивая структура, жестко привязанная к поверхности и размытая изнутри жидкости. При кратковременном (когда время воздействия приблизительно равно характерному времени релаксации) силовом воздействии на поверхность жидкости этот двойной электрический слой

разрушается, на его разрушение идет механическая энергия волны, свободная энергия единицы поверхности растет и величина коэффициента поверхностного натяжения (определяющегося поверхностной плотностью свободной энергии [17, с. 351]) увеличивается. Примером силового воздействия на поверхность жидкости может являться высокочастотная капиллярная волна, бегущая по поверхности (или стоячая, как в случае капли), разрушающая упорядоченность диполей у поверхности жидкости [9, с. 57]).

За время τ_r упорядоченность диполей (равновесная структура приповерхностного слоя жидкости) восстанавливается. А затем описанный процесс возобновляется.

ИЗЛУЧЕНИЕ ОТ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ АКУСТИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ

Что касается излучения осциллирующей капли, то следует отметить, что акустическое излучение может измениться только в связи с изменением величины коэффициента поверхностного натяжения жидкости примерно пропорционально $\sqrt{\sigma}$, а что касается электромагнитного излучения, то вопрос несколько сложнее. Капля заряжена, жидкость (в приповерхностном слое, по крайней мере) состоит из полярных молекул, создающих вокруг себя электрическое поле. При разрушении упорядоченности в ориентации молекул электростатическое поле, ими созданное, исчезает, что приводит к появлению электромагнитного импульса. Возникает вопрос об оценке хотя бы по порядку величины интенсивности такого излучения. Единственное, что можно сказать о таком излучении, это то, что оно должно быть квадрупольным, ибо сама параллельная ориентация диполей воды на ее поверхности обязана взаимодействию квадруполь воды с диполями [3], а его частота должна быть порядка τ_r^{-1} .

Интенсивность регулярного электромагнитного излучения, связанного с осцилляциями заряженной капли давно сосчитана [18, 19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Величина коэффициента динамического поверхностного натяжения может зависеть от частоты внешнего воздействия на поверхность воды. Выяснилось, что ориентация диполей в поверхностном слое жидкости слабо реагирует на силовые воздействия с частотами $\omega \ll \tau_r^{-1}$, а при воздействии на нее с частотой $\omega \sim \tau_r^{-1}$ упорядоченная ориентация диполей воды в ее

приповерхностном слое нарушается и величина коэффициента поверхностного натяжения жидкости увеличивается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00598 «Гидродинамика и энергетика капли и капельных струй: формирование, движение, распад, взаимодействие с контактной поверхностью», <https://rscf.ru/project/19-19-00598/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Owens, D.K., The dynamic surface tension of sodium dodecyl sulfate solutions, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1969, vol. 29, no. 3, p. 496.
- Гирс, С.П., Влияние границы раздела вода–воздух на зарядение облачных капель. В кн.: *Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах*. Л.: Изд. ЛГУ, вып. 1, 1972. 181 с.
- Френкель, Я.И., *Теория явлений атмосферного электричества*. Л.–М.: Гостехтеориздат, 1949. 155 с.
- Hauner, I.M., Deblais, A., Beattie, J.K., Kellay, H., et al., The dynamic surface tension of water, *Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, p. 1599.
- Быковский, Ю.А., Маныкин, Э.А., Нахутин, И.Е., Полуэктов П.П., и др., Спектр поверхностных колебаний жидкости с учетом релаксационных эффектов, *ЖТФ*, 1976, т. 46, вып. 10, с. 2211.
- Kochurova, N.N. and Rusanov, A.I., Dynamic surface properties of water: Surface tension and surface potential, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1981, vol. 81, no. 2, p. 297.
- Кочурова, Н.Н., Русанов, А.И., Релаксация поверхностных свойств водных растворов поверхностно-активных веществ и механизм адсорбции, *Успехи химии*, 1993, т. 62, вып. 12, с. 1150.
- Ширяева, С.О., Григорьев, А.И., О влиянии эффекта релаксации поверхностного натяжения на спектр движений жидкости с заряженной свободной поверхностью, *ЖТФ*, 2000, т. 70, вып. 6, с. 31.
- Saint Vincent, M.R.D., Petit, J., Aytouna, M., Delville, J.P., et al., Dynamic interfacial tension effects in the rupture of liquid necks, *J. Fluid Mech.*, 2012, vol. 692, p. 499.
- Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М., *Механика сплошных сред*. М.: Гостехтеориздат, 1953. 788 с.
- Френкель, Я.И., К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме, *ЖЭТФ*, 1936, т. 6, № 4, с. 348.

11. Стерлядкин, В.В., Натурные измерения колебаний капель осадков, *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*, 1988, т. 24, № 6, с. 613.
12. Найфе, А.Х., *Методы возмущений*. М.: Мир, 1976. 455 с.
13. Rayleigh, F.R.S., On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *Phil. Mag.*, 1882, vol. 14, p. 184.
14. Григорьев, А.И., Колбнева, Н.Ю., Ширяева, С.О., Об акустическом излучении слабо заряженных капель, осциллирующих во внешнем однородном электростатическом поле, *Изв. РАН. Серия МЖГ*, 2022, № 5, с. 80. <https://doi.org/10.31857/S0568528122050061>
15. Мазин, И.П., Шметер, С.М., *Облака. Строение и физика образования*. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 280 с.
16. Мазин, И.П., Хргиан, А.Х., Имянитов, И.М., *Облака и облачная атмосфера*. Справочник. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 647 с.
17. Френкель, Я.И., *Кинетическая теория жидкостей*. Л.: Наука, 1975. 592 с.
18. Калечиц, В.И., Нахутин, И.Е., Полуэктов, П.П., О возможном механизме радиоизлучения конвективных облаков, *ДАН СССР*, 1982, т. 262, № 6, с. 1344.
19. Григорьев, А.И., Колбнева, Н.Ю., Ширяева, С.О., *Электромагнитное излучение капли, осциллирующей в грозовом облаке*. Москва–Берлин: Директ–Медиа, 2021. 200 с.

Summary

In the asymptotic calculations of the first order of smallness by the dimensionless amplitude of oscillations of the water drop, the effect of the dynamic surface tension on the parameters of oscillations was investigated on the model of an ideal incompressible liquid. It was shown that the effect of the dynamic surface tension is significantly manifested at the frequencies of the external influence of the order inverse to the water relaxation time. At such frequencies, under the influence of the external influences, the double electric layer is destroyed (there is a violation of the order of water molecules in the near-surface layer), the free energy of the surface increases, and, with it, the value of the surface tension of the liquid. The dynamic surface tension affects the acoustic radiation from the droplet through a change in the value of the surface tension coefficient. The contribution to electromagnetic radiation of the oscillating droplet is associated with the destruction of the ordering of the near-surface water molecules in the double electric layer.

Keywords: dynamic surface tension, ordering of dipole molecules, relaxation

Основные электрофизические характеристики природной трехфазной дисперсной системы «грозовое облако–земля»

М. И. Баранов

Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт «Молния»
Национального технического университета «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, 61013, Украина, e-mail: baranovmi49@gmail.com

Поступила в редакцию 23.12.2021

После доработки 27.07.2022

Принята к публикации 03.08.2022

Приведены результаты инженерного расчета основных электрофизических характеристик трехфазной дисперсной системы земной тропосферы «грозовое облако–земля», в облаке которой несущая газообразная воздушная фаза содержит мелкие жидкие капли воды и мелкие твердые диэлектрические частицы. Полученные результаты будут способствовать прогнозированию грозовой обстановки в тропосфере Земли при минимальной исходной метеорологической информации, дальнейшему развитию физики линейной молнии и решению проблемы молниезащиты воздушных и наземных объектов и обслуживающего их персонала.

Ключевые слова: заряд, потенциал и энергия грозового облака, ток разряда облака на землю, молния, расчет

УДК 621.3.015.52:541.182.2: 537.311.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.50>

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительные успехи мирового научного сообщества в области многолетнего теоретического и экспериментального изучения атмосферного электричества, до сих пор проблемной задачей остается та, которая связана с определением основных электрофизических характеристик формируемого в тропосфере Земли многофазного грозового облака, представляющего для оказавшихся вблизи него в околоземном воздушном пространстве объектов авиационной и ракетно-космической техники, а также наземных стратегических технических объектов (например, сооружений атомных и тепловых электрических станций) серьезную потенциальную электромагнитную угрозу [1–3]. К указанным характеристикам грозового облака, возникающего в земной тропосфере, согласно [4], из кучево-дождевого облака при выполнении ряда критических условий, следует отнести: накопленный в облаке суммарный электрический заряд q_{Σ} ; электрический потенциал φ_r в объеме облака; электрическую энергию W_0 , запасаемую мелкодисперсными включениями облака; вероятные амплитудно-временные параметры (АВП) импульсного тока $i_L(t)$ линейной молнии в сильнооточном плазменном канале длинного воздушного искрового электрического разряда облака на землю (в защищаемый технический объект). От знания этих электрофизических характеристик во многом зависит прогноз инженеров и метеорологов о возможной электромагнитной угрозе для защищаемых наземных

объектов и летательных аппаратов, оказавшихся в зоне формирования, развития и действия такого электрически активного атмосферного облака. Умение расчетного оперативного определения указанных характеристик грозового облака позволяет прогнозировать грозовую опасность и обстановку в том или ином районе планеты Земля, а также определенным образом расширяет наши знания в области атмосферного электричества и физики длинного воздушного искрового разряда (молнии) и последствий воздействия подобного сильнооточного атмосферного искрового разряда на защищаемые технические объекты с обслуживающим их персоналом и окружающую эти объекты среду. Поэтому рассмотрение новых электрофизических подходов к решению указанных проблемных вопросов в области атмосферного электричества является актуальной в мире научно-технической задачей.

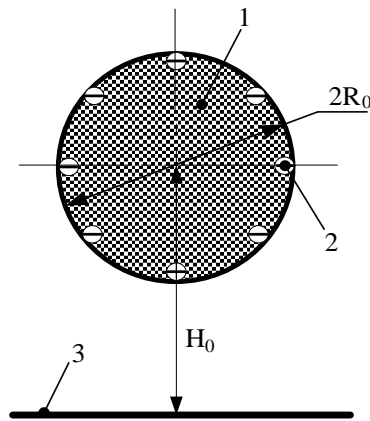
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим крупномасштабную область тропосферы Земли (нижнюю часть земной атмосферы высотой до 11 км) в умеренных широтах в теплый весенне-летний период года, когда возможно образование кучево-дождевых и соответственно грозовых облаков [1–4]. Считаем, что в данной воздушной области и соответственно в рассматриваемом нами грозовом облаке присутствуют [3–5]: во-первых, восходящие теплые и нисходящие холодные воздушные потоки; во-вторых, водяной пар и продукты его конденсации – мелкие жидкие

капли воды, возникающие за счет испарения влаги с земных сухопутных, речных и морских поверхностей; в-третьих, мелкие твердые диэлектрические частицы (например, из диоксида кремния и иных соединений), поднятые вверх воздушными потоками как с земной суши, так и с дымовыми естественными (частицы вулканического происхождения) и искусственными (частицы промышленного происхождения) выбросами. При выборе количественных показателей (геометрических размеров и концентрации) для указанных жидких капель воды и твердых диэлектрических частиц будем основываться на экспериментальных данных, приведенных в [3, 4, 6] и характерных для реальных грозовых облаков. При этом одним из интегральных критериев достоверности выбора расчетных численных значений этих показателей будет являться усредненная объемная плотность электрического заряда σ_V (Кл/м³) в атмосферном грозовом облаке, обычно регистрируемая опытным путем с помощью аппаратуры летающих электрофизических лабораторий [2, 4]. Согласно данным из [4], средний r_w жидких капель воды для грозового облака составляет (2,5–5) мкм, а их усредненная объемная плотность (концентрация) – $N_w \approx (1–10) \times 10^8$ м⁻³. Что касается твердых диэлектрических частиц, присутствующих в атмосферном грозовом облаке, то их средние размеры соизмеримы с размерами жидких капель воды, а их усредненная объемная плотность (концентрация) N_d может изменяться в широком диапазоне: от $(1–5) \times 10^6$ м⁻³ для кучево-дождевых облаков до $(1–10) \times 10^8$ м⁻³ для газо-дымовых облаков вулканического происхождения [4, 6].

Пусть в рассматриваемом грозовом облаке усредненная объемная плотность сферических капель воды радиусом $r_w \approx 5$ мкм численно составляет $N_w \approx 10^8$ м⁻³, а круглых твердых диэлектрических частиц радиусом $r_d \approx 5$ мкм – $N_d \approx 5 \times 10^6$ м⁻³ [4, 5]. Указанная концентрация N_d твердых диэлектрических микровключений в атмосферном грозовом облаке принимается в 10 раз меньшей по сравнению с аналогичным параметром в [7], где при расчетной оценке энергетических характеристик грозового облака не было учтено влияние присутствия внутри него заряжающихся в теплых восходящих воздушных потоках круглых жидких микровключений воды. В этой связи грозовое облако в рассматриваемом приближении можно считать природной микрогетерогенной трехфазной дисперсной системой, в которой мелкие жидкие капли воды (фаза 1) и мелкие твердые диэлектрические частицы (фаза 2) находятся во взвешенном состоянии в несущей газообразной воздушной

среде (фаза 3) [8]. Возможные физические механизмы биполярной электризации в исследуемой области земной атмосферы мелких капель воды радиусом r_w и мелких твердых диэлектрических частиц радиусом r_d были рассмотрены ранее в [4, 5]. Согласно этим механизмам электризации, жидкие микрокапли воды радиусом r_w в атмосферных теплых восходящих воздушных потоках могут получать отрицательный электрический заряд, равный по модулю $q_w \approx 4\pi\epsilon_0 r_w \phi_g$, а твердые диэлектрические микрочастицы радиусом r_d – аналогичный электрический заряд $q_d \approx 4\pi\epsilon_0 r_d \phi_g$, где $\phi_g \approx 0,25$ В – модуль электрокинетического потенциала Гельмгольца [4], а $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная [9]. Из приведенных расчетных соотношений для q_w и q_d следует, что в рассматриваемом случае при $r_w \approx r_d \approx 5$ мкм отрицательный заряд электризации мелких жидких капель воды и мелких твердых диэлектрических частиц в грозовом облаке по модулю будет численно составлять $q_w \approx q_d \approx 1,39 \times 10^{-16}$ Кл. Видно, что этот заряд примерно в 870 раз превышает элементарный заряд e_0 электрона, численно равный по модулю $e_0 \approx 1,602 \times 10^{-19}$ Кл [9]. Примем, что исходный объем V_r грозового облака в первом приближении представляет собой прямоугольную призму с габаритными размерами в горизонтальном основании 1000 м на 1000 м и высотой 3000 м ($V_r \approx 3 \times 10^9$ м³), центр которой расположен на высоте $H_0 \approx 3000$ м над плоской поверхностью земли. Согласно [3, 4], именно с подобных высот начинается в земной тропосфере активное образование облачных зарядов. Для выполнения приближенного математического моделирования электрофизических процессов в грозовом облаке остановимся на его упрощенной расчетной модели, представляющей сферу наружным радиусом R_0 , содержащую при $H_0 \approx 3000$ м равномерно распределенные по ее расчетному объему $V_0 = V_r = 4\pi R_0^3 / 3 = 3 \times 10^9$ м³ (при $R_0 \approx 895$ м) указанные электрически заряженные мелкодисперсные включения (см. рисунок). Пусть в воздушном промежутке с наименьшей длиной l_c рассматриваемой системы «грозовое облако–земля» приближенно выполняются нормальные атмосферные условия (давление воздуха составляет $1,013 \times 10^5$ Па, а его температура равна 0 °С [9]). С учетом принятых допущений в приближенном виде требуется расчетным путем определить искомые значения накопленного в упрощенной модели грозового облака суммарного электрического заряда q_Σ , электрического потенциала ϕ_r в сферическом объеме



Схематический вид упрощенной расчетной модели отрицательно заряженного грозового облака сферической формы наружным радиусом R_0 , размещенного на высоте H_0 над плоской земной поверхностью неограниченных размеров (1 – трехфазное облако; 2 – электрон; 3 – поверхность земли).

исследуемого мелкодисперсного облака, запасаемой рассматриваемым атмосферным облаком электрической энергии W_0 и АВП импульса тока $i_L(t)$ линейной молнии при длинном воздушном электрическом искровом разряде в указанной электростатической мелкодисперсной системе «грозовое облако–земля».

Цель статьи – инженерный расчет основных электрофизических характеристик (полного электрического заряда q_Σ облака, усредненной в облаке объемной плотности электрического заряда σ_V , электрического потенциала ϕ_r облака, запасаемой в облаке электрической энергии W_0 , удельной электрической энергии в облаке w_{0V} и АВП импульсного тока $i_L(t)$ электрического разряда облака на землю) принятой трехфазной мелкодисперсной системы земной тропосферы «грозовое облако–земля».

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ПОЛНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА q_Σ ГРОЗОВОГО ОБЛАКА

Учитывая принятую для тропосферы Земли упрощенную расчетную модель грозового облака, для суммарного электрического заряда q_Σ рассматриваемого атмосферного облака сферической формы, размещенного над землей (см. рисунок), можно записать следующее расчетное соотношение:

$$q_\Sigma = (q_w N_w + q_d N_d) V_0. \quad (1)$$

Из (1) при принятых исходных данных ($q_w \approx q_d \approx -1,39 \times 10^{-16}$ Кл, $N_w \approx 10^8$ м⁻³, $N_d \approx 5 \times 10^6$ м⁻³, $R_0 \approx 895$ м; $V_0 \approx V_r \approx 3 \times 10^9$ м³) следует, что в исследуемом случае значение полного отрицательного электрического заряда грозового облака численно составляет $q_\Sigma \approx -43,8$ Кл. Полученное по (1) расчетное численное значение суммарного электрического

заряда $q_\Sigma \approx -43,8$ Кл в принятом грозовом облаке полностью соответствует нормированному значению отрицательного заряда $q_L = -(50 \pm 10)$ Кл для короткого удара молнии с импульсным аperiodическим током электрического разряда временной формы 10 мкс/350 мкс в наземные технические объекты, удовлетворяющие III–IV уровням их молниезащиты по требованиям международного стандарта ИЕС 62305-1: 2010 [10, 11]. Кроме того, отметим, что расчетное численное значение усредненной объемной плотности электрического заряда σ_V в упрощенной расчетной модели грозового облака сферической формы, определяемое, согласно (1), как $\sigma_V = (q_w N_w + q_d N_d) \approx -1,46 \times 10^{-8}$ Кл/м³ и характеризующее степень его грозовой «зрелости», соответствует известным экспериментальным данным для среднего значения плотности объемного заряда $\sigma_V \approx \pm(0,3-3) \times 10^{-8}$ Кл/м³ в реальном грозовом облаке тропосферы Земли [3, 4]. Это обстоятельство может указывать на достоверность используемых нами количественных параметров для r_w , r_d , N_w и N_d .

Согласно приведенному выше аналитическому соотношению для среднего значения плотности объемного электрического заряда $\sigma_V = 4\pi\epsilon_0\phi_g(r_w N_w + r_d N_d)$ в облаке, вклад рассматриваемых наэлектризованных круглых твердых диэлектрических частиц в суммарный электрический заряд $q_\Sigma \approx \sigma_V V_0$ (при $V_0 \approx V_r \approx 3 \times 10^9$ м³) исследуемого грозового облака будет незначительным (не более 5%). В этой связи при используемой объемной плотности $N_d \approx 5 \times 10^6$ м⁻³ твердых диэлектрических частиц радиусом $r_d \approx 5$ мкм их влиянием в грозовом облаке, содержащем круглые жидкие капли воды с рассматриваемыми количественными параметрами ($r_w \approx 5$ мкм; $N_w \approx 10^8$ м⁻³), можно пренебрегать.

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА φ_r ГРОЗОВОГО ОБЛАКА

Используя для нахождения радиального распределения в принятой расчетной модели грозового облака электрического потенциала φ_r электрофизический подход, приведенный в [12], для искомого потенциала φ_r в грозовом облаке сферической формы с наружным радиусом R_0 получаем:

$$\varphi_r = q_\Sigma (3R_0^2 - r^2) / (8\pi\epsilon_0 R_0^3), \quad (2)$$

где r – текущий радиус в сферическом объеме исследуемого мелкодисперсного грозового облака.

Из (2) при $r = 0$ для электрического потенциала $\varphi_r|_{r=0} = \varphi_0$ в центре рассматриваемого трехфазного дисперсного грозового облака сферической конфигурации находим:

$$\varphi_0 = 3q_\Sigma / (8\pi\epsilon_0 R_0). \quad (3)$$

При $r = R_0$ из (2) для электрического потенциала $\varphi_r|_{r=R_0} = \varphi_R$ на наружной поверхности сферы принятой расчетной модели грозового облака вытекает следующее соотношение:

$$\varphi_R = q_\Sigma / (4\pi\epsilon_0 R_0). \quad (4)$$

Из (3) и (4) видно, что в центре рассматриваемого грозового облака электрический потенциал φ_0 в 1,5 раза превышает электрический потенциал φ_R , приобретаемый наружной сферической поверхностью исследуемой модели данного облака. Выявленный характер радиального распределения электрического потенциала φ_r в сферической модели грозового облака позволяет уточнить малоизученный на сегодня в области атмосферного электричества физический механизм зарядной «подпитки» плазменного канала длинного воздушного искрового электрического разряда грозового облака на землю или в защищаемый воздушный (наземный) технический объект [4]. При установленном выше радиальном распределении в принятой расчетной модели облака величины φ_r в случае электрического пробоя воздушного промежутка в системе «грозовое облако–земля» (см. рисунок) минимальной длиной $l_c = (H_0 - R_0)$ для компенсации убыли электрического потенциала φ_R на наружной поверхности грозового облака к ней из внутренних зон этого грозового облака с более высоким электрическим потенциалом $\varphi_r > \varphi_R$ будут самопроизвольно в автоматическом режиме подтекать электрические заряды (в рассматриваемом на рисунке случае – свободные электроны). Именно эти заряды при

наличии высокопроводящего плазменного канала длинного воздушного искрового разряда между грозовым облаком и землей и будут пополнять в нем носители импульса электрического тока $i_L(t)$ линейной молнии.

Численная оценка по (3) и (4) электрических потенциалов внутри и снаружи рассматриваемого грозового облака при $q_\Sigma \approx -43,8$ Кл и $R_0 \approx 895$ м показывает, что в этом случае искомые величины по модулю становятся примерно равными: $\varphi_0 \approx 659$ МВ, а $\varphi_R \approx 439$ МВ. Из известных на сегодня количественных данных для электрического потенциала φ_r грозового облака можно указать лишь его численное значение примерно в 100 МВ, приведенное в [13]. Для проверки достоверности (верификации) полученного по (4) расчетного значения электрического потенциала $\varphi_R \approx 439$ МВ заряженной сферы рассматриваемого грозового облака используем численную оценку значения напряженности E_R электростатического поля вблизи его наружной сферической поверхности ($r \approx R_0$). С одной стороны, для оценки уровня напряженности E_R можно воспользоваться приближенным соотношением следующего вида:

$$E_R \approx \varphi_R / R_0. \quad (5)$$

В этом случае из (5) при $\varphi_R \approx 439$ МВ и $R_0 \approx 895$ м следует, что $E_R \approx 490$ кВ/м. С другой стороны, для нахождения в исследуемом электростатическом случае величины напряженности E_R с учетом теоремы Остроградского-Гаусса применим более точное соотношение, имеющее вид [12]:

$$E_R = \sigma_0 / \epsilon_0, \quad (6)$$

где $\sigma_0 = q_\Sigma / (4\pi R_0^2)$ – эквивалентная плотность электрического заряда на наружной поверхности сферы рассматриваемого грозового облака расчетным радиусом R_0 .

Из (6) при $q_\Sigma \approx 43,8$ Кл и $R_0 \approx 895$ м для E_R получаем, что $E_R \approx 491$ кВ/м. Видно, что оба приведенных для искомого напряженности E_R численных значения практически полностью совпадают. В этой связи можно говорить о работоспособности расчетных соотношений (1) и (4), определяющих в принятой модели грозового облака суммарный заряд q_Σ и электрический потенциал φ_R наружной сферической поверхности исследуемого облака. Что касается радиального распределения в грозовом облаке напряженности E_r электростатического поля, то оно определяется выражением вида [5, 12]:

$$E_r = q_\Sigma r / (4\pi\epsilon_0 R_0^3). \quad (7)$$

Согласно (7) при $r = 0$ напряженность $E_r|_{r=0} = E_0$ в центре исследуемого грозового облака оказывается равной нулю. При $r = R_0$ искомая напряженность по (7) принимает значение $E_r|_{r=R_0} = E_R$, описываемое (6). Поэтому значение E_R по (6) оказывается наибольшим в радиальном распределении напряженности E_r электростатического поля в сферическом объеме V_0 рассматриваемого мелкодисперсного грозового облака. Приведенные данные для радиального распределения напряженности E_r электростатического поля в отрицательно заряженном грозовом облаке однозначно указывают на то, что в случае однородного характера пространственного изменения носителей электричества в его сферическом объеме V_0 развитие электронных лавин [4, 13], являющихся предвестником возникновения в сверхвысоковольтной электростатической системе «грозное облако–земля» электрического пробоя длинного воздушного промежутка (появления молнии), будет всегда начинаться с наружной поверхности или края облака. Полученное по (5) расчетное значение напряженности $E_R \approx 490$ кВ/м при принятых атмосферных условиях приближается к критическому значению напряженности электрического поля, соответствующему предпробивной стадии электрофизических процессов в длинном воздушном промежутке $l_c = (H_0 - R_0)$ электростатической системы «грозное облако–земля» [4, 14].

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ W_0 ГРОЗОВОГО ОБЛАКА

При оценке электрической энергии W_0 , запасаемой в рассматриваемой трехфазной мелкодисперсной системе «грозное облако–земля», примем, что электрический потенциал φ_E плоской поверхности земли неограниченных геометрических размеров в пределе приближается к своему нулевому значению ($\varphi_E \approx 0$) [4]. В общем же случае для оценки численных значений электрической энергии W_0 исследуемого грозового облака можно использовать следующее расчетное соотношение:

$$W_0 \approx 0,5C_E U_0^2, \quad (8)$$

где $C_E \approx q_\Sigma / U_0$ – эквивалентная емкость сверхвысоковольтной системы «грозное облако–земля»; $U_0 \approx (\varphi_R - \varphi_E)$ – разность электрических потенциалов наружной сферической поверхности грозового облака, ограниченной радиусом R_0 , и плоской неограниченной

поверхности земли.

С учетом принятых допущений выражение (8) существенно упрощается и принимает следующий окончательный расчетный вид для электрической энергии W_0 в грозовом облаке:

$$W_0 \approx 0,5q_\Sigma \varphi_R. \quad (9)$$

Из (9) при $q_\Sigma \approx -43,8$ Кл и $\varphi_R \approx -439$ МВ находим, что в рассматриваемом случае величина запасаемой электрической энергии W_0 в сверхвысоковольтной электростатической мелкодисперсной системе «грозное облако–земля» численно составляет около $W_0 \approx 9,61 \times 10^9$ Дж. Отметим, что численные данные величины электрической энергии W_0 для грозового облака любой геометрической формы тропосферы Земли в литературных источниках на сегодня отсутствуют. Найденное численное значение электрической энергии W_0 позволяет оценить расчетную удельную электрическую энергию $w_{0V} = W_0 / V_0$, запасаемую исследуемым грозовым облаком. Так, при $W_0 \approx 9,61 \times 10^9$ Дж и $V_0 \approx 3 \times 10^9$ м³ искомое значение величины w_{0V} будет численно составлять примерно $w_{0V} \approx 3,2$ Дж/м³. Исходя из полученного численного значения для w_{0V} , при известных геометрических размерах реального грозового облака и соответственно занимаемом им объеме V_r можно в первом приближении оценить запасаемую в нем электрическую энергию W_r по следующему расчетному выражению: $W_r \approx w_{0V} \times V_r$.

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА АВП ИМПУЛЬСНОГО ТОКА $i_L(t)$ В КАНАЛЕ ДЛИННОГО ВОЗДУШНОГО ИСКРОВОГО РАЗРЯДА ГРОЗОВОГО ОБЛАКА НА ЗЕМЛЮ

С этой целью используем классический электротехнический подход, характерный для анализа электромагнитных процессов в электрической цепи со сосредоточенными RLC-параметрами [15]. Вначале оценим численное значение индуктивности L_c прямолинейного цилиндрического плазменного канала молнии наибольшим радиусом r_{mc} при электрическом искровом разряде грозового облака на землю в длинном воздушном промежутке наименьшей длиной $l_c \approx (H_0 - R_0)$ по формуле [16]:

$$L_c \approx (2\pi)^{-1} \mu_0 l_c [\ln(2l_c / r_{mc}) - 1], \quad (10)$$

где $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная [9].

Из (10) при $H_0 \approx 3000$ м, $R_0 \approx 895$ м, $l_c \approx (H_0 - R_0) \approx 2105$ м и $r_{mc} \approx 20 \times 10^{-3}$ м [17] следует, что в рассматриваемом случае сосредоточенная индуктивность L_c канала длинного

воздушного искрового разряда грозового облака на землю будет принимать численное значение, равное $L_c \approx 4,74 \times 10^{-3}$ Гн. При оценке численного значения активного сопротивления R_c цилиндрического канала грозового воздушного разряда будем исходить из того, что погонное активное сопротивление R_{c0} исследуемого сильноточного канала, согласно расчетно-экспериментальным данным из [17], для повторной импульсной D -компоненты тока искусственной молнии отрицательной полярности амплитудой $I_{mD} \approx -92,3$ кА, соответствующей времени $t_{mD} \approx 15$ мкс, численно составляет около $R_{c0} \approx 0,92$ Ом/м. Тогда для активного сопротивления R_c канала грозового разряда исследуемого облака на землю (см. рисунок) находим, что $R_c \approx R_{c0} \times L_c \approx 1,93 \times 10^3$ Ом. Из полученных расчетных данных следует, что в исследуемом электрофизическом случае для указанных электрических параметров $R_c \approx 1,93 \times 10^3$ Ом, $L_c \approx 4,74 \times 10^{-3}$ Гн и $C_E \approx q_S / \varphi_R \approx 10^{-7}$ Ф рассматриваемой сверхвысоковольтной разрядной цепи в системе «грозовое облако–земля» выполняется неравенство вида: $R_c > 2(L_c / C_E)^{1/2}$. А это означает, что в плазменном канале грозового разряда будет протекать аperiodический импульс тока $i_L(t)$ линейной молнии [15, 17]. В этой связи для определения АВП импульсного тока $i_L(t)$ в канале длинного электрического искрового разряда грозового облака на землю (в защищаемый от молнии объект) можно использовать соотношение вида [15, 17]:

$$i_L(t) = \varphi_R [(\alpha_2 - \alpha_1)L_c]^{-1} \times \times [\exp(-\alpha_1 t) - \exp(-\alpha_2 t)], \quad (11)$$

где α_1, α_2 – коэффициенты формы аperiodического импульсного тока грозового разряда (молнии), соответственно равные $\alpha_1 = \delta - (\delta^2 - \omega_0^2)^{1/2}$ и $\alpha_2 = \delta + (\delta^2 - \omega_0^2)^{1/2}$; $\delta = R_c / (2L_c)$ – коэффициент затухания импульсного тока линейной молнии; $\omega_0 = (L_c C_E)^{-1/2}$ – собственная круговая частота импульсного разрядного тока в электрофизической дисперсной системе «грозовое облако–земля».

Время t_{mL} , соответствующее амплитуде I_{mL} импульсного тока $i_L(t)$ грозового разряда по (11), может быть определено по известному в электротехнике аналитическому соотношению вида [15]:

$$t_{mL} = \ln(\alpha_2 / \alpha_1) / (\alpha_2 - \alpha_1). \quad (12)$$

Используя (11) и (12), для расчетных исходных данных $R_c \approx 1,93$ кОм, $L_c \approx 4,74$ мГн и $C_E \approx 100$ нФ получаем, что в рассматриваемом нами случае: $\delta \approx 2,03 \times 10^5$ с⁻¹; $\omega_0 \approx 45,93 \times 10^3$ с⁻¹;

$\alpha_1 \approx 5 \times 10^3$ с⁻¹; $\alpha_2 \approx 4,01 \times 10^5$ с⁻¹; $t_{mL} \approx 11,1$ мкс. Заметим, что найденный расчетным путем временной параметр t_{mL} хорошо согласуется с требованиями указанного выше международного стандарта IEC 62305-1: 2010, характерными для аperiodического импульса тока временной формы 10 мкс/350 мкс короткого удара молнии в наземные объекты промышленной энергетики [10, 11]. Тогда, согласно (11), при $\varphi_R \approx -439$ МВ, $L_c \approx 4,74$ мГн и $t = t_{mL} \approx 11,1$ мкс расчетное значение амплитуды I_{mL} импульса тока $i_L(t)$ линейной молнии для исследуемого случая ($\delta \approx 2,03 \times 10^5$ с⁻¹; $\omega_0 \approx 45,93 \times 10^3$ с⁻¹; $\alpha_1 \approx 5 \times 10^3$ с⁻¹; $\alpha_2 \approx 4,01 \times 10^5$ с⁻¹) будет численно составлять $I_{mL} \approx -218,5$ кА. Полученное значение для амплитуды I_{mL} аperiodического импульса тока $i_L(t)$ в канале длинного воздушного искрового разряда грозового облака на землю (в защищаемый от грозовых разрядов технический объект) хорошо коррелирует с АВП импульсного тока $i_L(t)$, соответствующими коротким ударам линейной молнии в наземные объекты электроэнергетики и удовлетворяющими I уровню их молниезащиты ($I_{mL} = -(200 \pm 20)$ кА) по требованиям действующего международного стандарта IEC 62305-1: 2010 [10, 11]. Что касается расчетного значения длительности τ_p аperiodического импульса тока $i_L(t)$ линейной молнии на уровне $0,5 I_{mL}$, то она для исследуемого случая оказывается приблизительно равной $\tau_p \approx 0,76 R_c C_E \approx 147$ мкс. Практически аналогичное значение временного параметра τ_p (с расхождением в пределах 3%) при $\alpha_1 \approx 5 \times 10^3$ с⁻¹ следует и из известной в области высоковольтной импульсной техники зависимости следующего вида [3, 17]: $\tau_p \approx 0,76 / \alpha_1 \approx 152$ мкс.

Полученные данные позволяют уточнить сделанный нами предварительный выбор численного значения радиуса $r_{mc} \approx 20$ мм плазменного канала воздушного грозового искрового разряда на землю. С учетом принятых допущений и формулы Брагинского для расчетной оценки наибольшего радиуса r_{mc} плазменного канала воздушного искрового разряда (молнии) можно использовать соотношение [14, 17]:

$$r_{mc} = 0,093 (|I_{mL}|)^{1/3} (t_{mL})^{1/2}. \quad (13)$$

Из (13) при $|I_{mL}| \approx 218,5$ кА и $t_{mL} \approx 11,1$ мкс получаем, что уточненное численное значение для радиуса r_{mc} канала мощного воздушного искрового разряда в исследуемой мелкодисперсной системе «грозовое облако–земля» будет составлять $r_{mc} \approx 18,7$ мм. Видно, что расхождение этого уточненного численного значения наибольшего радиуса r_{mc} прямолинейного

плазменного канала линейной молнии с его предварительно принятым нами численным значением $r_{mc} \approx 20$ мм не превышает 7%.

Таким образом, представлены результаты расчетной оценки рассмотренных основных электрофизических характеристик для исследуемой природной мелкодисперсной системы «грозовое облако–земля», в которой реальное грозовое облако произвольного объема V_r предварительно приведено к эквивалентной сферической форме расчетным радиусом $R_0 \approx (3V_r / 4\pi)^{1/3}$ своего прежнего объема $V_0 = V_r = 4\pi R_0^3 / 3$. Показано, что при минимальной исходной метеорологической информации и ограниченных данных об электромагнитной обстановке в зоне формирования и развития в земной тропосфере указанного грозового облака (фактически только по степени его грозовой «зрелости» – значению в нем объемной плотности электрического заряда σ_V и его ориентировочным габаритным геометрическим размерам – занимаемому объему V_r и высоте H_0 размещения центра облака над поверхностью земли) можно оперативно рассчитать рассмотренные основные электрофизические характеристики исследуемого грозового облака. Кроме того, достаточно аргументированно в первом приближении можно оценить грозовую опасность для защищаемых от молнии объектов наземной промышленной инфраструктуры и пребывающих в тропосфере Земли летательных аппаратов, а также спрогнозировать дальнейшее развитие грозовой «картины» в окружающей атмосферной среде с защищаемыми наземными и воздушными объектами и исследуемой сверхвысоковольтной электрофизической системой «грозовое облако–земля».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен новый подход к инженерному расчету основных электрофизических характеристик для упрощенной модели трехфазной дисперсной системы «грозовое облако–земля», содержащей взвешенные в газообразной атмосферной фазе электрически заряженные в теплых восходящих воздушных потоках тропосферы Земли мелкие круглые жидкие капли воды и мелкие круглые твердые диэлектрические частицы. Эти характеристики включают: накопленный в облаке суммарный электрический заряд q_Σ ; усредненную в облаке объемную плотность электрического заряда σ_V ; возникающий в облаке электрический потенциал ϕ_r ; запасаемую облаком электрическую энергию W_0 ; удельную электрическую энергию в облаке w_{0V} ; АВП

импульсного тока $i_L(t)$ линейной молнии в плазменном канале длинного воздушного электрического искрового разряда облака на землю (в защищаемый от молнии технический объект). Для ряда указанных характеристик полученные расчетные данные соответствуют известным экспериментальным результатам и техническим требованиям действующего международного стандарта ИЕС 62305-1: 2010 для коротких ударов линейной молнии в наземные объекты промышленной инфраструктуры.

2. Для используемой упрощенной расчетной модели трехфазной дисперсной системы с грозовым облаком сферической формы радиусом $R_0 \approx 895$ м и объемом $V_0 \approx V_r \approx 3 \times 10^9$ м³ при высоте $H_0 \approx 3000$ м его размещения над плоской поверхностью земли показано, что при выбранных исходных количественных параметрах принятых жидких и твердых микровключений ($r_w \approx r_d \approx 5$ мкм; $N_w \approx 10^8$ м⁻³; $N_d \approx 5 \times 10^6$ м⁻³) искомые значения указанных электрофизических характеристик исследуемой системы по модулю численно составляют: полный электрический заряд облака – $q_\Sigma \approx 43,8$ Кл; усредненная объемная плотность в облаке электрического заряда – $\sigma_V \approx 1,46 \times 10^{-8}$ Кл/м³; электрический потенциал наружной поверхности облака – $\phi_R \approx 439$ МВ; электрическая энергия облака – $W_0 \approx 9,61$ ГДж; удельная электрическая энергия в облаке – $w_{0V} \approx 3,2$ Дж/м³; амплитуда импульса тока линейной молнии в канале длинного воздушного электрического искрового разряда облака на землю – $I_{mL} \approx 218,5$ кА, соответствующая времени $t_{mL} \approx 11,1$ мкс. Эти приближенные расчетные количественные данные для указанных электрофизических характеристик атмосферного электричества наглядным образом демонстрируют нам огромную электрическую силу и мощь, накапливаемую естественным путем в тропосфере Земли трехфазным мелкодисперсным грозовым облаком сферической формы средних геометрических размеров ($R_0 \approx 895$ м).

3. Показано, что для используемой объемной плотности $N_d \approx 5 \times 10^6$ м⁻³ электрически заряженных круглых твердых диэлектрических частиц радиусом $r_d \approx 5$ мкм их влиянием на протекание электрофизических процессов в грозовом облаке, содержащем также электрически заряженные круглые жидкие капли воды с рассматриваемыми параметрами ($r_w \approx 5$ мкм; $N_w \approx 10^8$ м⁻³), можно пренебрегать.

4. Полученные результаты будут способствовать возможности выполнения инженерами и метеорологами расчетной оценки грозовой опасности для промышленной инфраструктуры

(например, объектов электроэнергетики, магистральных подземных нефте- и газопроводов с их наземными перекачивающими станциями) и прогнозирования в первом приближении электромагнитной обстановки в том или ином географическом районе нашей планеты с активной грозовой деятельностью в процессе формирования и развития в земной тропосфере реального грозового облака с усредненной объемной плотностью электрического заряда σ_V его мелкодисперсных включений, предварительно приведенного по величине занимаемого им объема V_r к расчетному грозовому облаку сферической формы эквивалентным радиусом $R_0 \approx (3V_r / 4\pi)^{1/3}$ и объемом $V_0 = V_r = 4\pi R_0^3 / 3$ с прежней объемной плотностью σ_V своего распределенного электрического заряда отрицательной (положительной) полярности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uman, M.A., Natural and artificially-initiated lightning and lightning test standards, *Proc. IEEE*, 1988, vol. 76, no. 12, p. 1548. <https://doi.org/10.1109/5.16349>.
2. Базелян, Э.М., Райзер, Ю.П., *Физика молнии и молниезащита*. М.: Физматлит, 2001. 319 с.
3. Кужекин, И.П., Ларионов, В.П., Прохоров, Е.Н., *Молния и молниезащита*. М.: Знак, 2003. 330 с.
4. Бортник, И.М., Белогловский, А.А., Верещагин, И.П., Вершинин, Ю.Н., и др., *Электрофизические основы техники высоких напряжений: Учебник для ВУЗов*. М.: Издательский дом МЭИ, 2010. 704 с.
5. Baranov, M.I., New hypothesis and electrophysics nature of additional mechanisms of origin, accumulation and division of electric charges in the atmospheric clouds of Earth, *Electr. Eng. Electromechan.*, 2018, no. 1, p. 46. <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2018.1.07>.
6. <http://www.astronet.ru/db/msg/1244664> (accessed 15 July 2012).
7. Baranov, M.I., Power descriptions of a storm cloud of troposphere of Earth: features of their calculation and applied utilization, *Electr. Eng. Electromechan.*, 2018, no. 3, p. 37. <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2018.3.05>.
8. Нигматулин, Р.И., *Основы механики гетерогенных сред*. М.: Наука, 1978. 336 с.
9. Кузьмичев, В.Е., *Законы и формулы физики*. Киев: Наукова думка, 1989. 864 с.
10. *Protection against lightning. Part 1: General principles*. IEC 62305-1: 2010. Geneva: IEC Publ., 2010. 72 p.
11. Baranov, M.I., Koliushko, G.M., Kravchenko, V.I. and Rudakov, S.V., A generator aperiodic current pulses of artificial lightning with a rationed temporal form of 10/350 μ s with an amplitude of $\pm (100-200)$ kA, *Instrum. Experim. Techniques*, 2015, vol. 58, no. 6, p. 745. <https://doi.org/10.1134/S0020441215060032>.
12. Яворский, Б.М., Детлаф, А.А., *Справочник по физике*. М.: Наука, 1990. 624 с.
13. Бржезицкий, В.О., Білий, І.В., Бойко, М.І., Гуль, В.І., и др., *Техніка і електрофізика високих напруг: Навчальний посібник*. Харків: НТУ «ХП» – Торнадо, 2005. 930 с.
14. Райзер, Ю.П., *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1987. 592 с.
15. Нейман, Л.Р., Демирчян, К.С., *Теоретические основы электротехники: Учебник для вузов в 2 томах. Том 1*. Л.: Энергоиздат, 1981. 536 с.
16. Кнопфель, Г., *Сверхсильные импульсные магнитные поля*. М.: Мир, 1972. 391 с.
17. Баранов, М.И., *Избранные вопросы электрофизики. Монография в 4 томах. Том 3: Теория и практика электрофизических задач*. Харьков: Точка, 2014. 400 с.

Summary

The results of engineering calculation of basic electrophysical characteristics of a three-phase dispersed system of the Earth troposphere “storm cloud-earth”, in the cloud of which a bearing gaseous air phase contains fine liquid water drops and small solid dielectric particles, are presented. The indicated characteristics are as follows: the total electric charge q_Σ concentrated in a storm cloud of a given spherical volume V_0 with finely dispersed charged inclusions in the form of water droplets of the radius r_w and solid dielectric particles of the radius r_d with the given corresponding average volume densities N_w and N_d , respectively; the electric potential ϕ_r in the spherical volume V_0 of a storm cloud with a specified outer radius R_0 ; the electrical energy W_0 accumulated in the volume V_0 of a storm cloud with finely dispersed inclusions; and the amplitude and temporal parameters of the pulse current $i_L(t)$ of the lightning in the plasma channel of a long air spark electrical discharge from the storm cloud to the ground. It is shown that at $r_w \approx r_d \approx 5 \mu\text{m}$, $N_w \approx 10^8 \text{ m}^{-3}$, $N_d \approx 5 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, $R_0 \approx 895 \text{ m}$ and the height of the center of a spherical storm cloud (with its volume of $V_0 \approx 3 \times 10^9 \text{ m}^3$) $H_0 \approx 3000 \text{ m}$ above the ground level, the following numerical values (in modulus) of the sought parameters of the system under consideration could be obtained: the accumulated cloud charge of $q_\Sigma \approx 43.8 \text{ C}$; the electric potential on the outer cloud surface of $\phi_R \approx 439 \text{ MV}$; the electric energy of $W_0 \approx 9.61 \text{ GJ}$; the amplitude of the lightning current of $I_{mL} \approx 218.5 \text{ kA}$ corresponding to the time $t_{mL} \approx 11.1 \mu\text{s}$. The obtained results are in a good agreement with known experimental data related to the atmospheric electricity. They will contribute to a possibility of predicting thunderstorm conditions in the Earth troposphere with the minimal initial meteorological information, the further development of the nature of the atmospheric electricity, the physics of the linear lightning and solving the problem of the lightning protection of air and ground facilities and their personnel.

Keywords: electrical charge, potential and energy of storm cloud, current of discharge of storm cloud on earth, lightning, calculation

Влияние пружинения высокопрочной стали DP780 на предельные возможности ее формообразования при электрогидравлической штамповке

В. М. Косенков*, Л. П. Коломийцева

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: v.m.kosenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2022

После доработки 05.12.2023

Принята к публикации 12.12.2023

На примере штамповки детали коробчатой формы из листовой высокопрочной стали импульсным электрогидравлическим методом исследованы предельные возможности ее формообразования с учетом пружинения материала. Определено влияние радиуса кривизны и формы поверхности углов детали на изменение структуры высокопрочной стали DP780 и появление в ней дефектов. Получены соотношения между радиусом кривизны поверхности детали и толщиной заготовки, при которых отсутствуют дефекты в структуре стали DP780 и достигаются предельные возможности ее деформирования с минимальным пружинением материала.

Ключевые слова: электрический разряд в воде, листовые высокопрочные стали, пружинение, электрогидравлическая штамповка, предельные возможности формоизменения

УДК 621.7.044.4:621.98

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.58>

ВВЕДЕНИЕ

Листовая штамповка материалов в холодном состоянии служит основной технологией изготовления корпусных изделий автомобильной, авиационной, космической и других передовых областей промышленности [1–13]. Она позволяет существенным образом уменьшить время изготовления деталей и обеспечить необходимое качество продукции. Непрерывное повышение требований к прочности, массе и эксплуатационным характеристикам машин и аппаратов способствовало созданию новых высокопрочных сплавов, которые имеют большое деформационное и скоростное упрочнение и значительную анизотропию механических свойств [4, 5, 7–12]. Традиционные квазистатические методы штамповки деталей из таких сплавов приводят к существенной проблеме их изготовления, которая вызвана большими остаточными напряжениями в изделиях на заключительном этапе их штамповки, вызывающими появление больших упругих деформаций после снятия нагрузки на деталь [14]. Это явление, называемое пружинением, приводит к существенному отличию формы готового изделия от формы матрицы. Дальнейшее устранение этого дефекта изделия требует больших затрат времени и ресурсов, снижающих эффективность технологии изготовления продукции. Проблема

усложняется еще и тем, что многие высокопрочные сплавы имеют значительную степень анизотропии механических свойств [7, 11], приводящую к появлению, кроме пружинения, еще и коробления детали, устранение которого также требует дополнительных операций обработки. Таким образом, эти явления существенно усложняют изготовление детали нужной формы и не позволяют получить необходимые радиусы кривизны ее поверхности.

Значительные перспективы имеют технологии формоизменения высокопрочных материалов давлением с высокой концентрацией потоков энергии, в том числе и с применением импульсных электрогидравлических процессов [2–10, 13, 14]. Однако количественные оценки этого явления имеют частный характер и не позволяют обобщить результаты для технологий, используемых на практике. Поэтому актуальной становится задача устранения эффекта пружинения деталей или его уменьшения до приемлемого уровня в процессе формообразования деталей.

Импульсную электрогидравлическую штамповку (ЭГШ) деталей из листовых металлов обычно выполняют с использованием матриц [2, 3, 14]. Под действием давления жидкости, возникающего в результате электрического разряда, листовой материал заполняет полость матрицы, испытывая динамический контакт с ее поверхностью, и приобретает форму детали.

При статической штамповке листовых материалов они, как правило, испытывают двухосное нагружение, при котором возможности релаксации касательных напряжений в материале под нагрузкой ограничены. В процессе импульсной штамповки в некоторые моменты времени материал испытывает объемное напряженное состояние, обеспечивающее эффективную релаксацию касательных напряжений, возникающих во время заполнения матрицы деформируемой пластиной [12, 13]. Объемное напряженное состояние материала возникает под действием ударных волн в жидкости, действующих на пластину, а также в результате ее динамического контактного взаимодействия с поверхностью матрицы.

Предельные возможности листовой ЭГШ определяются многими факторами, но, в конечном итоге, они зависят от упругих свойств деформируемого материала. Листовые высокопрочные стали характеризуются намного большими пределами текучести, чем традиционно используемые для холодной штамповки стали 08кп, 08пс, 08Ю, и соответственно от 2 до 3 раз большими упругими напряжениями и деформациями, поэтому энергия упругого деформирования высокопрочных сталей до 10 раз выше. Эти обстоятельства приводят к появлению большого пружинения деталей, получаемых традиционными способами холодной листовой штамповки [4–9]. Импульсные методы штамповки, к которым относится ЭГШ, позволяют существенно уменьшить влияние пружинения на предельные возможности деформирования высокопрочных сталей.

Предельные возможности формообразования детали, как правило, достигаются на этапе калибровки детали, полученной в ходе штамповки, но они существенно зависят от особенностей операций штамповки. Если на этапе штамповки деформация материала детали достигла предельной, тогда ее невозможно изготовить, так как при калибровке такая деталь разрушится из-за превышения прочностных возможностей материала.

Детали коробчатой формы наиболее сложны для изготовления из листовых сталей методами холодной штамповки. В них в наибольшей степени проявляется влияние пружинения материала на предельные возможности его формоизменения. Штамповке таких деталей посвящено большое количество работ [15–17]. Основная проблема возникает при заполнении заготовкой двугранных и трехгранных углов матрицы в процессе штамповки. Из этого

следует, что основные ограничения формообразования детали связаны с формированием угловых переходов ее поверхности, в которых пружинение материала заготовки проявляется в наибольшей степени.

Учитывая предельные возможности формообразования детали вытяжкой и формовкой с помощью гидравлических и механических прессов, определены основные технологические требования к конструкции полых листовых деталей [1]. В частности, радиусы закруглений у фланца матрицы r_m должны быть по возможности больше $r_m \geq (2-4) \times S_0$, а радиусы закругления у дна матрицы r_n могут быть взяты большими $r_n \geq (2-4) \times S_0$, где S_0 – толщина заготовки.

При ЭГШ деталей коробчатой формы из листовых высокопрочных сталей подобные рекомендации для выбора r_n отсутствуют или не имеют научного обоснования. Поэтому цель данной работы – определение предельных возможностей формообразования деталей коробчатой формы ЭГШ из высокопрочных листовых сталей, при которых влияние пружинения минимально, на примере стали DP780.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование предельных возможностей деформирования листовых высокопрочных сталей электрогидравлическим методом выполняли на примере изготовления детали коробчатой формы. Основное внимание уделяли заполнению двугранного угла матрицы между ее дном и стенкой. Чтобы не было ограничений по заполнению угла матрицы, радиус его вершины не превышал 0,1 толщины заготовки S_0 .

В углах детали ее поверхность приобретает форму, близкую к дуге окружности (рис. 1). Чем меньше радиус дуги окружности, тем силы упругого сопротивления (пружинения) заготовки ее деформированию больше по сравнению с силами давления жидкости на заготовку. Поэтому в результате уменьшения радиуса углов заготовки ее дальнейшее пластическое деформирование прекращается.

При импульсном деформировании заготовки на ее угловые поверхности действует не только давление жидкости, но и силы инерции, определяемые скоростью движения заготовки вблизи углов матрицы. Силы инерции могут действовать на заготовку только в том случае, если перед ее нагружением был зазор (δ) между поверхностями заготовки и матрицы, обеспечивающий возможность ускорения движения заготовки до контакта со стенками матрицы (рис. 2).

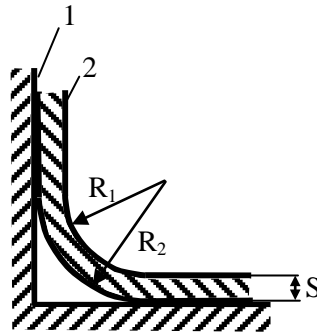


Рис. 1. Заполнение заготовкой угла матрицы: 1 – матрица; 2 – заготовка.

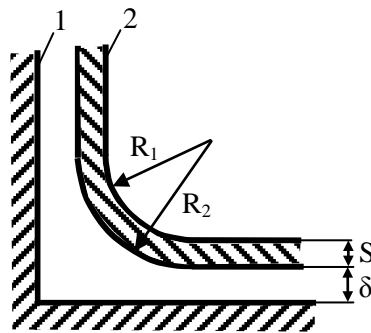


Рис. 2. Положение заготовки до заполнения угла матрицы: 1 – матрица; 2 – заготовка.

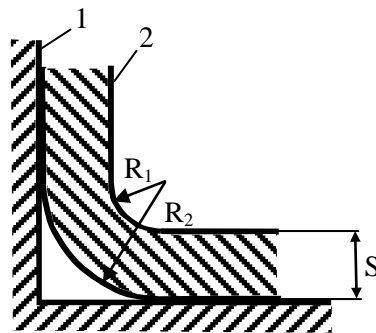


Рис. 3. Заполнение заготовкой угла матрицы с малыми радиусами кривизны: 1 – матрица; 2 – заготовка.

Необходимо также учитывать, что радиусы кривизны внутренней (R_1) и внешней (R_2) поверхностей угла заготовки отличаются на толщину ее стенки (S) (рис. 1). Если R_1 близок по величине к S или меньше S , тогда материал в углу заготовки деформируется в условиях объемного напряженного состояния (рис. 3).

Обязательным условием изготовления деталей является отсутствие в ней дефектов структуры, существенно ухудшающих прочностные свойства материала по сравнению с его исходным состоянием и существенно понижающие эксплуатационные характеристики готовых изделий [18–22]. Появление таких дефектов будем использовать в качестве критерия оценки предельной возможности формообразования листовых высокопрочных сталей при импульсной штамповке и калибровке.

Представляет интерес определение связи между появлением дефектов структуры материала и геометрическими параметрами угла детали R_1 , R_2 и S_0 . Если такая связь существует,

то это существенно облегчит диагностику появления дефектов материала детали и также может служить критерием оценки предельной возможности формообразования листовых высокопрочных сталей при импульсной штамповке и калибровке.

Для исследования влияния пружинения материала на предельные возможности формообразования листовых высокопрочных сплавов при импульсной штамповке использовали электрогидравлический пресс Т1226Б и разработанную нами экспериментальную оснастку.

Вытяжку листовой заготовки выполняли в разъемную матрицу с полостью прямоугольной формы с закругленными вертикальными углами радиусом 10 мм, глубиной 20 мм, длиной 109 мм и шириной 40 мм (рис. 4). Перетяжные радиусы матрицы равны 3 мм.

Предварительно на траверсе пресса Т1226Б закрепляли матрицу (рис. 4), ориентированную полостью вниз. Осесимметричное поле давления на заготовку в цилиндрической разрядной

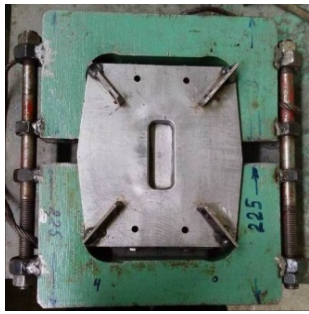


Рис. 4. Разъемная матрица для вытяжки детали, с клиновыми скобами и винтовыми зажимами.



Рис. 5. Высоковольтный электрод на рабочем столе пресса T1226Б.



Рис. 6. Разрядная камера с прижимным кольцом в сборе (сверху на подвижной траверсе пресса T1226Б закреплена матрица).



Рис. 7. Деформированный образец №2 с разметкой, перед разрезкой его для изготовления шлифов.



Рис. 8. Деформированный образец №3 с разметкой, перед разрезкой его для изготовления шлифов.



Рис. 9. Деформированный образец №60 с разметкой, перед разрезкой его для изготовления шлифов.

камере обеспечивали соосным расположением в ней электродной системы. Для этого использовали высоковольтный электрод, показанный на рис. 5. Его размещали на рабочем столе пресса T1226Б, а сверху устанавливали корпус разрядной камеры, низковольтный электрод и прижимное кольцо (рис. 6), на которое укладывали листовую заготовку и прижимали к ней матрицу, опуская траверсу пресса. Полость разрядной камеры заполняли водой. Подключали резистивный делитель напряжения к высоковольтному электроду, а пояс Роговского устанавливали на кабеле низковольтного электрода для измерения напряжения и силы тока в канале разряда с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS 2024В.

Деформирование пластины выполняли волнами давления, генерируемыми электрическими разрядами в воде. Результаты измерения обрабатывали с помощью компьютерной программы MS Excel.

Емкость конденсаторной батареи (С) составляла 52 мкФ, а напряжение ее заряда (U_0) варьировали от 25 до 50 кВ. При этом индуктивность

разрядного контура (L) составляла 5,3 мкГн, а сопротивление внешних элементов разрядного контура (R_{sh}) (без канала разряда) – 0,04 Ом. Расстояние между электродами (l_{ch}) варьировали от 50 до 100 мм.

Пружинение детали после ее деформирования определяли как разность размеров полости матрицы и детали в сходственных точках их поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование предельных возможностей формообразования листовых высокопрочных сплавов при импульсной штамповке и калибровке в матрице (рис. 4) выполняли на примере образцов стали DP780 толщиной $S_0 = 1,36$ мм (рис. 7–9). Образец №2 деформировали с помощью последовательности двух разрядов с энергией, запасаемой в конденсаторной батарее $E_0 = 65$ кДж ($U_0 = 50$ кВ, $l_{ch} = 100$ мм) (рис. 7). Образец №3 деформировали с помощью последовательности трех разрядов (рис. 8) с увеличением энергии каждого

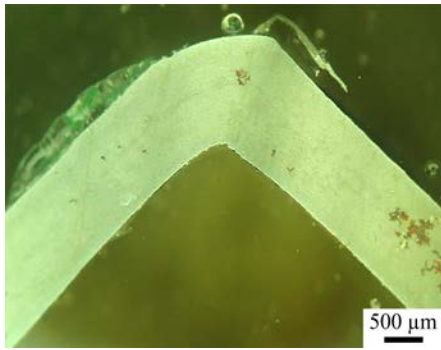


Рис. 10. Форма фрагмента образца №2/1 после соударения с дном матрицы (дно детали справа).

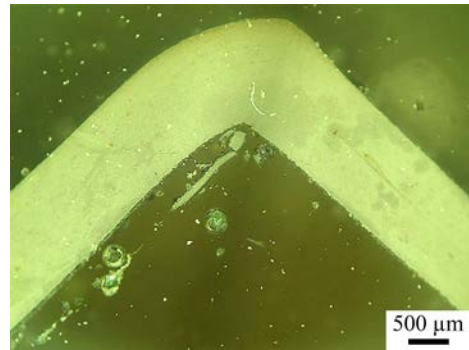


Рис. 11. Форма фрагмента образца №3/1 после соударения с дном матрицы (дно детали справа).

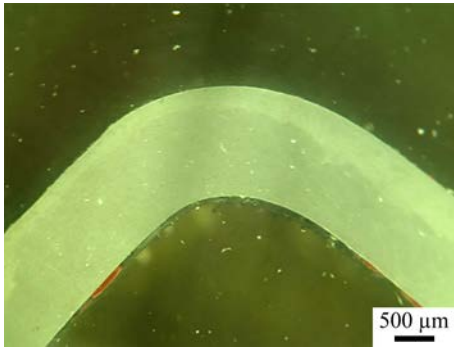


Рис. 12. Форма фрагмента образца №60/4 после соударения с дном матрицы (дно детали слева).

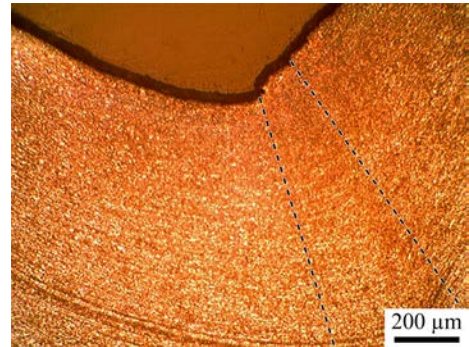


Рис. 13. Текстура образца №2/1 вблизи внутреннего угла (штриховыми линиями обозначены полосы сдвига материала).

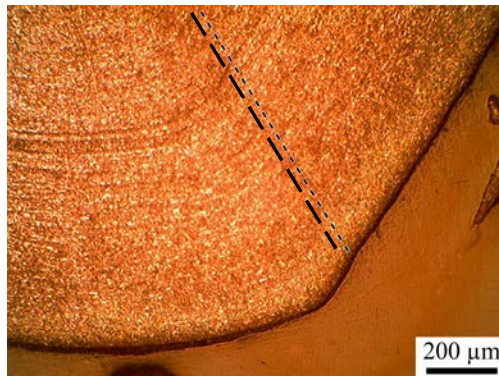


Рис. 14. Текстура образца №2/1 вблизи внешнего угла (штриховой линией обозначена полоса сдвига материала).

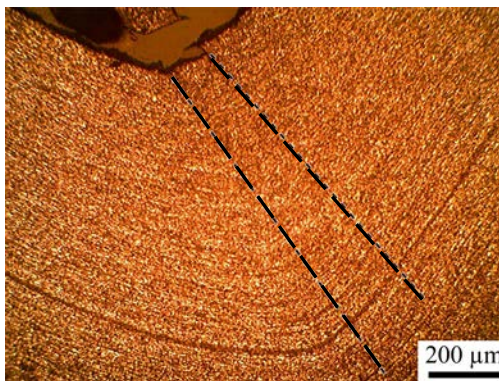


Рис. 15. Текстура образца №3/1 вблизи внутреннего угла (штриховыми линиями обозначены полосы сдвига материала).

разряда от $E_0 = 23,4$ кДж ($U_0 = 30$ кВ, $l_{ch} = 52$ мм) до $E_0 = 65$ кДж ($U_0 = 50$ кВ, $l_{ch} = 52$ мм). Образец №60 деформировали с помощью последовательности четырех разрядов (рис. 9) с увеличением энергии каждого разряда от $E_0 = 23,4$ кДж ($U_0 = 30$ кВ, $l_{ch} = 100$ мм) до $E_0 = 65$ кДж ($U_0 = 50$ кВ, $l_{ch} = 100$ мм). Структуру

исследовали в поперечном сечении образцов посередине их длины (рис. 7–9).

В процессе ЭГШ поверхности образцов №2 и №3 испытывали интенсивное динамическое контактное взаимодействие со стенками матрицы, поэтому форма их углов отличается от дуги окружности (рис. 10, 11) по сравнению с

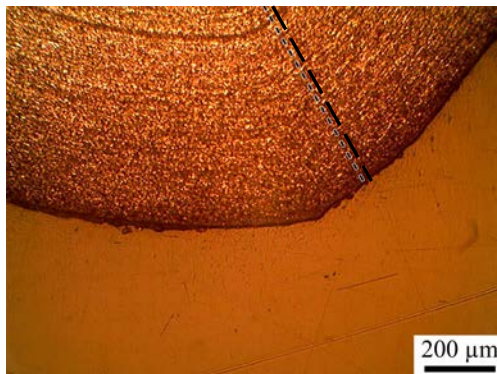


Рис. 16. Текстура образца №3/1 вблизи внешнего угла (штриховой линией обозначена полоса сдвига материала).

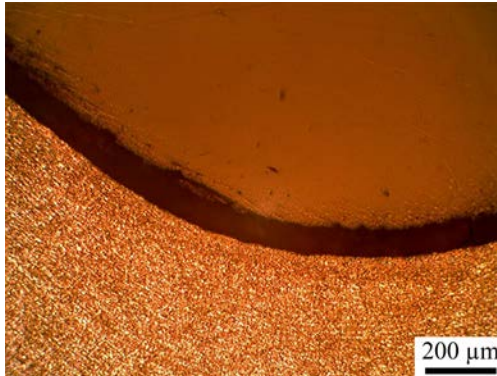


Рис. 17. Текстура образца №60/4 вблизи внутреннего угла (полосы сдвига материала отсутствуют).

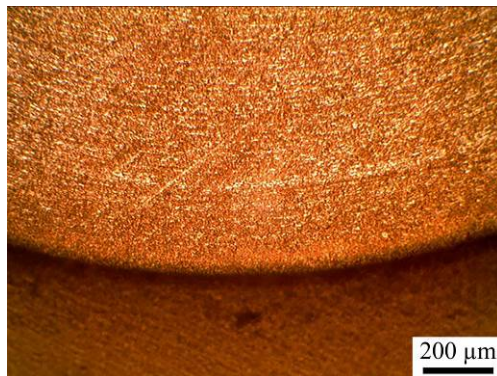


Рис. 18. Текстура образца №60/4 вблизи внешнего угла (полосы сдвига материала отсутствуют).

Таблица 1. Толщина образца вдоль полосы сдвига S_{sh} и минимальная толщина его стенки S_{min} вблизи угла

№ образца	Толщина S_{sh} , мм	S_{sh}/S_0	Толщина S_{min} , мм	S_{min}/S_0
2/1	1,50	1,10	1,24	0,91
2/4	1,68	1,24	1,32	0,97
3/1	1,39	1,03	1,16	0,85
3/4	1,39	1,03	1,21	0,89
60/4	1,39	1,03	1,32	0,97

Таблица 2. Радиусы углов образца

№ образца	Наименьшие радиусы углов R_{min} , мм		R_{min}/S_0		Полоса сдвига
	Внутренний угол	Внешний угол	Внутренний угол	Внешний угол	
2/1	0,66	2,00	0,48	1,47	есть
2/4	1,00	2,25	0,74	1,65	есть
3/1	1,32	2,13	0,97	1,56	есть
3/4	0,84	2,05	0,62	1,51	есть
60/4	1,05	2,55	0,77	1,88	нет

образцом №60, у которого интенсивность динамического контактного взаимодействия со стенками матрицы была существенно меньше (рис. 12). Большая скорость контактного взаимодействия заготовки с дном матрицы приводит к появлению излома внешней поверхности заготовки на переходе от ее плоской части к угловой (рис. 10, 11) с образованием полос сдвига по толщине материала (см. рис. 13–16). Эти особенности отсутствуют при малой скорости соударения заготовки с матрицей (рис. 12, 17, 18). Характерно, что кривизна угловых поверхностей заготовок наибольшая, а радиус кривизны наименьший вблизи излома внешней поверхности. По мере удаления от угла излома кривизна поверхности уменьшается до нуля, а радиус соответственно увеличивается до бесконечности. Аналогичные особенности наблюдаются и во внутренних углах заготовки, в том числе и в изломе поверхности.

Наличие полос сдвига в углах заготовок, деформируемых при большой скорости контактного взаимодействия ее с матрицей, и отличие формы угла от дуги окружности (рис. 10, 11) свидетельствует об интенсивной пластической деформации, при которой влияние пружинения материала минимально, поэтому углы матрицы заполняются материалом заготовки в большей степени, а отличие ширины детали от ширины полости матрицы не превышает нескольких микрометров (деталь плотно входит в матрицу).

В угловой части заготовок толщина стенки увеличивается, особенно вдоль полосы сдвига (S_{sh}), на величину от 3 до 24% по сравнению с начальной толщиной заготовок S_0 , что свидетельствует об интенсивном сжатии материала заготовки в процессе ее перемещения вдоль плоских поверхностей матрицы в ее угол (табл. 1). Сжатие материала заготовки в ее угловой части препятствует образованию трещин вдоль полосы скольжения, которые могут уменьшать прочность готовой детали. С учетом этого обстоятельства прочность угловой части детали не уменьшается и даже может увеличиваться, однако необходимо учитывать появление микрорельефа на поверхности от полосы скольжения (рис. 13–16), острые кромки которого могут служить концентраторами напряжений в процессе нагружения детали при ее эксплуатации и приводить к образованию в ее углах трещин. Поэтому окончательно о прочности угловой части детали можно судить только с учетом условий ее использования.

Величина S_{sh} больше, чем начальная толщина заготовок S_0 , тогда как минимальная толщина стенок заготовки вблизи угла (S_{min}) меньше, чем

S_0 , в результате их растяжения на величину от 3 до 15% (табл. 1).

Существует связь между минимальным радиусом кривизны внешнего угла образца (R_{min}) и появлением полос сдвига в его материале (табл. 2). Полосы сдвига отсутствуют, когда относительный радиус кривизны внешней поверхности (R_{min}/S_0) равен или больше 1,88. Влияние минимального радиуса внутреннего угла образца на появление полос сдвига в нем не обнаружено. Таким образом, рекомендации работы [1] по выбору минимально допустимого относительного радиуса кривизны углов детали, изготовленной с помощью механических и гидравлических прессов, не менее 2, можно считать справедливыми и для их изготовления методом ЭГШ.

ВЫВОДЫ

Из проведенного исследования следует, что наличие полос сдвига в углах заготовок, деформируемых при большой скорости контактного взаимодействия ее с матрицей, и отличие формы угла от дуги окружности, свидетельствуют об интенсивной пластической деформации, при которой влияние пружинения материала минимально, поэтому углы матрицы заполняются материалом заготовки в большей степени.

В угловой части заготовок толщина стенки вдоль полосы сдвига (S_{sh}) больше на величину от 3 до 24% по сравнению с начальной толщиной заготовок S_0 . Это свидетельствует об интенсивном сжатии материала заготовки в процессе перемещения ее в угол матрицы вдоль ее плоских поверхностей, что препятствует образованию в полосе скольжения трещин, которые могут уменьшать прочность готовой детали.

Прочность угловой части детали может повышаться в результате увеличения толщины стенки вдоль полосы сдвига (S_{sh}), однако при этом появляется микрорельеф с острым профилем на поверхности детали возле полосы скольжения. Острые впадины микрорельефа могут служить концентраторами напряжений и приводить к образованию трещин, поэтому окончательно о прочности угловой части детали можно судить только с учетом условий ее нагружения в процессе эксплуатации.

В углах образца появляются полосы сдвига, когда относительный радиус кривизны внешней поверхности (R_{min}/S_0) меньше 1,88.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский, В.П., *Справочник по холодной штамповке*. Л.: Машиностроение, 1979. 520 с.
2. Мазуровский, Б.Я., Сизев, А.Н., *Электрогидравлический эффект в листовой штамповке*. Киев: Наукова думка, 1983. 192 с.
3. Чачин, В.Н., Шадуя, В.Л., Журавский, А.Ю., Здор, Г.Н., *Электрогидроимпульсное формообразование с использованием замкнутых камер*. Минск: Наука и техника, 1985. 200 с.
4. Rohatgi, A., Stephens, E.V., Davies, R.W., Smith, M.T., et al., *J. Mater. Process. Technol.*, 2012, vol. 212, no. 5, p. 1070. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.12.014>
5. Hannejadasl, A., Daniel, E.G., Golovashchenko, S.F., Javad, S., et al., *J. Manuf. Process.*, 2014, vol. 16, no. 3, p. 391. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2014.04.004>
6. Mamutov, V., Golovashchenko, S. and Mamutov, A., *Proc. 13th Int. LS-DYNA Conf.*, June 8–14, 2014, Detroit, USA, 2014, p. 1.
7. Hannejadasl Amir, *Simulation of Electrohydraulic Forming Using Anisotropic, Rate-dependent Plasticity Models*. Electronic Theses and Dissertations. 2014, 5205. <https://scholar.uwindsor.ca/etd/5205>
8. Gillard, A.J., Golovashchenko, S.F. and Mamutov, A.V., *J. Manuf. Process.*, 2013, vol. 15, no. 2, p. 201. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2012.12.005>
9. Golovashchenko, S.F., Gillard, A.J. and Mamutov, A.V., *J. Mater. Process. Technol.*, 2013, vol. 213, no. 7, p. 1191. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.01.026>
10. Golovashchenko, S.F., Gillard, A.J., Mamutov, A.V., Bonnen, J.F., et al., *J. Mater. Process. Technol.*, 2014, vol. 214, no. 4, p. 1027. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.09.003>
11. Блек, В., Улучшенные высокопрочные стали для автомобильной промышленности – от микроструктуры к наноструктуре, *Черные металлы*, 2014, № 12, с. 46.
12. Kosenkov, V.M., Effect of strain rate of high-strength sheet steels on their strain fracture under uniaxial and biaxial loading, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.*, 2018, vol. 59, no. 4, p. 762.
13. Kosenkov, V.M., Methods for the definition of the destruction deformation of high strength sheet steels depending on the deformation rate, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S1068375520020106>
14. Golovashchenko, S.F., *Electrohydraulic forming of near-net shape automotive panels*, DOE Award Number: DE-FG36-08GO18128, Project Period: September 2008 through September 2013. USA, Dearborn, 2013. 224 с.
15. Никитенко, В.М., Филимонов, В.И., Попов, И.П., *Разработка и совершенствование процессов формоизменения деталей коробчатой формы из листовых заготовок вытяжкой-отбортовкой*. Ульяновск: УЛГТУ, 2011. 102 с.
16. Вилимок, Я.А., Евдокимов, А.К., Сравнительный анализ предельной штампуемости при двусосном растяжении, *Известия ТулГУ. Технические науки*, 2014, вып. 7, с. 71.
17. Малышев, А.Н., Вытяжка коробчатых деталей прямоугольного поперечного сечения с большими угловыми радиусами, *Известия ТулГУ. Технические науки*, 2015, вып. 5, ч. 2, с. 38.
18. Косенков, В.М., Аврамец, Д.Р., Методика определения влияния способа деформирования материала на изменение параметров его структуры, *ЭОМ.*, 2011, т. 47, № 5, с. 83.
19. Косенков, В.М., Зависимость пластических свойств металлов от плотности энергии, поглощенной в процессе деформирования, *Письма о материалах*, 2015, т. 5, № 4, с. 41.
20. Степанов, Г.В., Бабуцкий, А.И., Кинетика локализации деформации в металлической полосе при растяжении, *Проблемы прочности*, 2005, № 5, с. 104.
21. Остапчук, В.В., Исследование структуры и свойств нержавеющей стали после высокоскоростного деформирования, *Сб. науч. тр. Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»*, 2011, вып. 2 (66), с. 93.
22. Эпштейн, Г.Н., *Строение металлов, деформированных взрывом*. М.: Металлургия, 1988. 280 с.

Summary

Using the example of stamping a box-shaped part from high-strength sheet steel by a pulsed electrohydraulic method, the limiting possibilities of its shaping, taking into account the springing of the material, are studied. The influence of the radius of the curvature and the shape of the surface of the corners of the part on the change in the structure of high-strength steel DP780 and the appearance of defects in it is determined. Relations between the radius of the curvature of the surface of the part and the thickness of the workpiece are obtained, at which there are no defects in the structure of DP780 steel and the limiting possibilities of its deformation are achieved with minimal springing of the material.

Keywords: electric discharge in water, sheet high-strength steels, springing, electrohydraulic stamping, limiting possibilities of forming

Обработка силиконовой резины раствором хлорида натрия при наличии электрического поля

К. Д. Полуэктова*, С. А. Васильков, А. В. Слесаренко

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия,

*e-mail: k.poluektova@spbu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023

После доработки 24.11.2023

Принята к публикации 29.11.2023

Высоковольтные силиконовые изоляторы, которые размещены в непосредственной близости к прибрежным морским районам, сталкиваются с угрозой солевого тумана, который осаждается на их поверхности, образуя крупные капли. Под действием электрического поля эти капли инициируют частичные разряды, что приводит к ухудшению гидрофобных свойств силиконовой резины. Этот феномен, при котором капли служат причиной возникновения частичных разрядов, достаточно детально изучен. Однако неясно, влияют ли сами капли влаги, на свойства силиконовой резины. Изучается совместное воздействие переменного электрического поля ($E = 17$ кВ/см) и слоя 4% раствора хлорида натрия на водоотталкивающие свойства силиконовой резины без наличия электрических разрядов. Воздействие влаги и электрического поля приводит к замедлению стекания капель с наклонного образца резины Powersil 310. Переменное электрическое поле не оказывает заметного влияния на скорость стекания, замедление возникает из-за предварительной обработки образца раствором.

Ключевые слова: высоковольтная силиконовая изоляция, динамическая гидрофобность, статический контактный угол, солевой раствор, вымачивание образцов

УДК 539.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.66>

ВВЕДЕНИЕ

В воздушных системах электропередач изоляторы обеспечивают механическую поддержку линий и электрическую изоляцию между проводниками и траверсой для предотвращения утечки тока на землю. По этой причине изоляторы должны обладать высокой электрической и механической прочностью. В последние десятилетия в высоковольтной изоляции широко используется силиконовая резина. Основные преимущества силиконовых изоляторов по сравнению с керамическими – устойчивость к загрязнениям, механическая прочность, восстановление гидрофобности [1].

Несмотря на свои преимущества, силиконовая изоляция подвержена старению. Срок эксплуатации изоляторов из силиконовой резины зависит от таких внешних воздействий, как поверхностные загрязнения, частичные разряды, ультрафиолетовое излучение, дождь, туман [2]. Для продления срока службы изоляторов необходимо понимать, какие процессы происходят при воздействии каждого фактора окружающей среды или их комбинации. В настоящей работе будет рассмотрена роль влаги на процесс деградации силиконовой изоляции при наличии и отсутствии электрического поля.

Существует ряд работ, направленных на изучение влияния влаги на свойства силиконовой резины. Для исследования воздей-

ствия влаги образцы резины обычно подвергают длительному вымачиванию в воде или растворах и фиксируют изменение статического контактного угла [3–10]. Под вымачиванием подразумевается погружение образца в емкость, заполненную водой или раствором. Статический контактный угол – это общераспространенная величина, характеризующая степень гидрофобности исследуемой поверхности. Измерение статического угла выполняется путем размещения капли воды на горизонтальной поверхности испытуемого образца [11]. Геометрически определяется как угол между твердым телом и касательной к поверхности раздела жидкой и газообразной фаз. Значения угла вычисляются по фотографиям профиля капли с помощью различных алгоритмов. Поверхность считается гидрофобной, если статический контактный угол больше 90° . В большинстве вышеперечисленных работ, помимо статического контактного угла, измеряют вес образца до и после вымачивания, которое коррелирует с уменьшением гидрофобности.

Также стоит отметить, что в приведенных работах исследуют длительное вымачивание порядка сотен и даже тысяч часов. Только в нескольких из них изучается время порядка нескольких суток, эффект вымачивания в этом случае отмечается. Однако в реальности влага может находиться на изоляторе всего несколько

часов, например, пока не высохнет утренняя роса, и до сих пор неизвестно, может ли за такое короткое время произойти изменение поверхностных свойств резины.

Выделяют следующие механизмы потери гидрофобности резины из-за воздействия влаги [3, 12, 13]:

- вымывание низкомолекулярных (low-molecular-weight, LMW) структур;
- переориентация метильной группы CH_3 внутрь объема;
- внедрение гидратированных ионов и молекул воды в поверхность и в объем резины;
- растворение наполнителей резины в растворе или в воде.

Результаты вымачивания могут зависеть от длительности испытания, температуры, концентрации раствора и различных наполнителей в силиконовой резине. Перечисленные механизмы могут происходить одновременно, например, в одно и то же время могут вымываться LMW структуры и при этом абсорбироваться вода в резину. Это добавляет сложности в анализ происходящего процесса, так как итоговый вес образца и статический контактный угол могут не измениться. Согласно [14, 15] динамические методы измерения гидрофобности более чувствительны, чем статические, однако в работах по изучению влияния влаги они используются крайне редко. Поэтому для проверки изменения состояния поверхности образца, помимо измерения статического угла, в данной работе выбрано два динамических метода: визуальное наблюдение стекания воды с образца при вертикальном извлечении последнего из раствора и скорость стекания капель по наклонной поверхности образца.

Отдельно стоит выделить часть работ, посвященных исследованию влияния электрического поля на вымачивание. Было показано, что постоянное электрическое поле увеличивает диффузию жидкости в резину в зависимости от полярности [8, 10]. При переменном электрическом поле значительного усиления диффузии не отмечается [6–8, 10]. Но стоит заметить, что, во-первых, во всех работах исследуют влияние поля величиной не выше 6 кВ/см, и это далеко от критической напряженности электрического поля для воздуха, при которой возникает разрядная активность (25 кВ/см). Во-вторых, есть основания полагать, что динамические методы измерения гидрофобности более чувствительны к изменениям состояния поверхности и эффект не заметен именно при измерении статического угла.

Ввиду приведенного анализа, цель работы – изучение влияния влаги на силиконовую резину

при наличии и отсутствии электрического переменного поля с напряженностью, близкой к критическому значению напряженности поля, при которой возникает разрядная активность с поверхности капель. Длительность воздействия составляет всего несколько часов, что приближено к реальному воздействию влаги в прибрежных морских районах. В работе рассматривается 4% раствор хлорида натрия, соленость которого соответствует солености тумана в прибрежных районах.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка

На рис. 1 представлена экспериментальная установка. Идея эксперимента состоит в следующем: залить часть поверхности исследуемого образца раствором хлорида натрия и поместить его в электрическое поле. Особенность установки – исключить влияние частичных разрядов на испытуемый образец, чтобы отделить влияние влаги от влияния разрядов, которое детально изучено. Испытуемый образец располагается на заземленном электроде. Сверху на образец накладываются две силиконовые прослойки с вырезанным отверстием, в которое заливается солевой раствор. Поверхности резин хорошо сцепляются друг с другом, поэтому раствор не вытекает. Высоковольтный электрод поджимает все слои резины и опускается в раствор. Из-за электрохимических реакций электрод начинает растворяться. Для того чтобы избежать осаждения продуктов реакции на испытуемый образец, между двумя слоями раствора всегда прокладывается тонкая полиэтиленовая пленка. В качестве источника напряжения используется генератор переменного напряжения частотой 50 Гц АИД-70М, в качестве ограничителя тока – батарея из последовательно соединенных конденсаторов, суммарная емкость которых составляет 80 пФ. Контроль амплитуды напряжения осуществляется с помощью аналого-цифрового преобразователя L-Card-761 через резистивный делитель. При экспериментах без электрического поля установка аналогична, только напряжение не подается.

Подаваемое на систему напряжение $V_{rms} = 5,2$ кВ, в этом случае среднеквадратичное значение напряженности поля в резине равно 17 кВ/см. Такое напряжение выбиралось исходя из того, чтобы приблизить значение напряженности поля к критическому значению поля для воздуха 25 кВ/см. Это связано с тем, что при

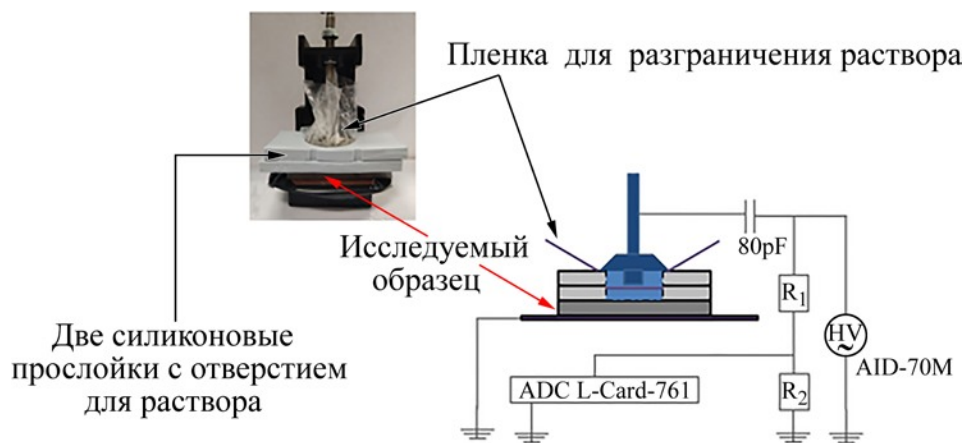


Рис. 1. Фотография и схематическое изображение установки для эксперимента со слоем воды и электрическим полем.



Рис. 2. Иллюстрации к измерению количественных параметров изменения гидрофобности: измерение статического контактного угла смачивания с помощью метода сидячей капли (а); измерение скорости стекающих капель с наклонного образца (б); измерение стягивания водной пленки с вертикально расположенного образца (в).

эксплуатации изоляторов из-за водной капли на поверхности резины возникает тройная точка на стыке воздуха, диэлектрика и воды, в окрестности которой напряженность поля может быть достаточно высокой для развития разрядной активности. И такая напряженность поля может усилить влияние влаги.

Температура окружающего воздуха находилась в диапазоне от 19 до 21 °С, давление – от 737 до 770 мм рт.ст.

Воздействие электрического поля и влаги длилось два часа. Такое короткое время выбрано потому, что важно изучить, может ли влияние влаги проявиться в реальных условиях эксплуатации изоляторов, например, при утреннем тумане в течение нескольких часов.

Предварительная обработка силиконовых образцов производилась согласно CIGRE [16]. Перед испытанием образцы сначала очищали изопропиловым спиртом с помощью безворсовой салфетки, а затем промывали в дистиллированной воде. После этого их хранили при температуре, при которой будет проводиться эксперимент, не менее 24 часов.

Системы для измерения количественных параметров

Для проверки изменения состояния поверхности до и после воздействия влаги и электрического поля измеряются три величины:

1) статический контактный угол: на установке для измерения контактного угла в область воздействия наносятся капли, измеряется контактный угол (рис. 2а);

2) скорость стекания капель с наклонного под углом к горизонту 40° образца: с помощью перистальтического насоса подается раствор NaCl с частотой 75±5 капель в минуту (рис. 2б); капли стекают с образца, их скорость измеряется по всему пути стекания с помощью программы. Измерения скорости стекающих капель проводятся при отсутствии электрического поля. Объем капающих капель зависит от состояния поверхности силиконовой резины. Процесс записывается на камеру в течение пяти минут. Для определения скорости стекания капель вдоль поверхности образца решается задача детекции и трекинга. Сначала на каждом кадре при помощи фильтров выделяются границы капли и записываются координаты центра описанной окружности. На последующих кадрах находится новое положение данной капли. Среднюю скорость стекания капель можно найти, зная изменения координаты центра каждой капли за время стекания. В результате строится график распределения средней скорости стекания капли вдоль поверхности образца;

3) скорость стекания слоя воды при извлечении вертикально расположенного образца из емкости с дистиллированной водой, подкрашенной чернилами (рис. 2в).

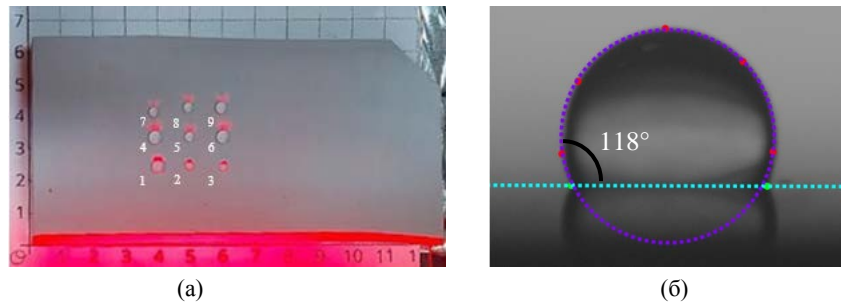


Рис. 3. Фотография образца силикона и расположение капель в зоне воздействия слоя раствора и электрического поля (а); пример характерного статического контактного угла, полученного в результате постобработки (б).

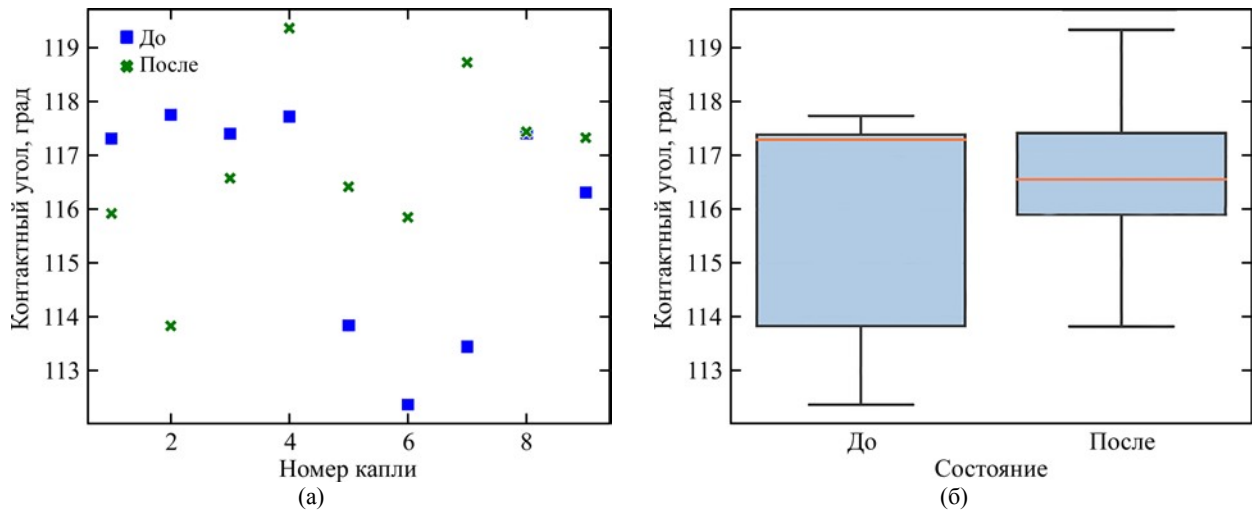


Рис. 4. Результаты измерений статического угла до и после воздействия для каждой капли (а); квартильные диаграммы контактного угла до и после воздействия переменным электрическим полем и слоем раствора NaCl (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сначала представим результаты совместного воздействия электрического поля и раствора, а затем – результаты воздействия раствора на образец без электрического поля.

Вымачивание в растворе при наличии электрического поля

Для измерения статического контактного угла на поверхность образца в область воздействия влаги помещаются девять капель (рис. 3). Капли подсвечиваются из-за освещения, использованного в эксперименте. На рис. 3б показан пример измерения угла контакта посредством постобработки.

На рис. 4 показана зависимость статических углов до и после совместного воздействия электрическим полем и слоем раствора. Видно, что в результатах измерения угла есть разброс порядка единиц градусов. При этом для каждого положения капли статический угол мог как увеличиться, так и уменьшиться после воздействия. Таким образом, можно сделать вывод, что эффект от совместного воздействия переменного электрического поля и солевого раствора не заметен по измерению статического контактного угла.

На рис. 5 представлена развертка по времени стекания воды с вертикального образца в процессе его извлечения из емкости с подкрашенной водой до и после воздействия. Область воздействия отмечена кругом. Видно, что процесс стекания воды после воздействия электрическим полем и влагой более медленный по сравнению со стеканием до воздействия. Однако более детально проанализировать процесс стекания с помощью такого метода затруднительно, поэтому далее измеряется скорость стекания капель по образцам до и после воздействия.

На рис. 6а показана зависимость скорости стекания капель вдоль поверхности образца после вымачивания в электрическом поле. Следует обозначить несколько особенностей данного графика. Пик скорости в верхней части образца (10–15 мм по у-координате) связан с тем, что с поверхности резины Powersil 310 стекают капли двойного объема. Первая капля падает на поверхность на расстоянии 10 мм от верхней границы образца (рис. 6б). Вторая капля, падая в эту же область, сливается с первой. Образованная в результате слияния капля двойного объема резко продвигается на 5 мм ниже, после чего начинает стекать вниз по образцу. Таким образом, первый пик на графиках не следует

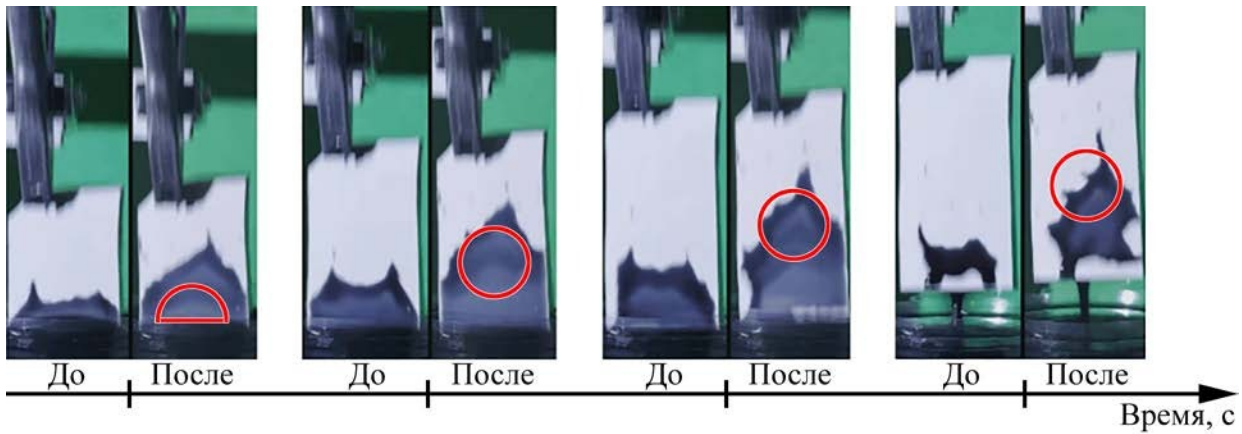


Рис. 5. Стеkanie подкрашенной воды с вертикального образца до и после воздействия переменным электрическим полем и слоем раствора NaCl. Область вымачивания отмечена кругом.

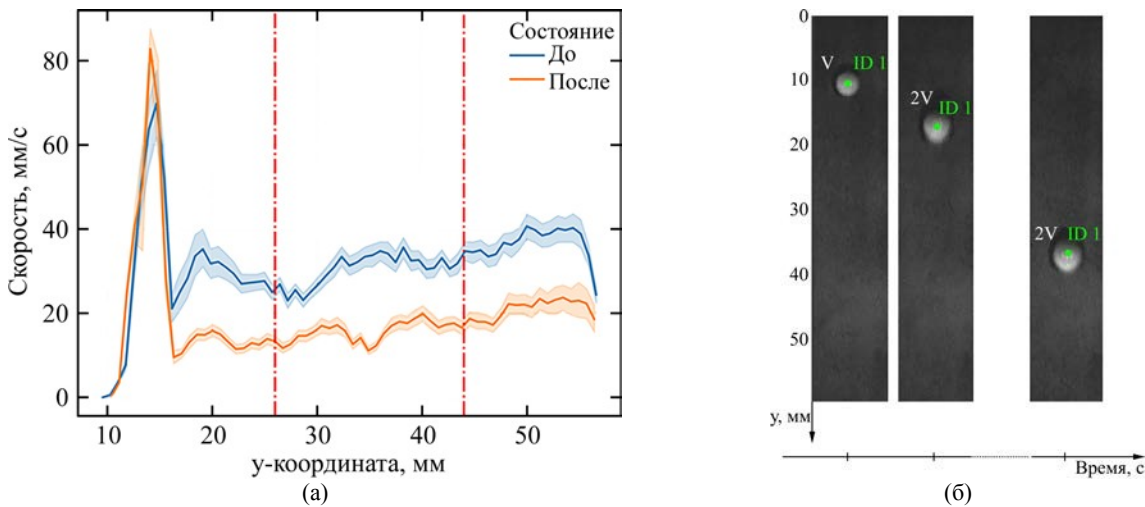


Рис. 6. Распределение средней скорости стекания капли вдоль поверхности образца до и после воздействия переменным электрическим полем и слоем раствора NaCl с 95% доверительным коридором, между пунктирными вертикальными линиями – область вымачивания (а); пример стекания каплей с наклонной поверхности образца (б). «ID 1» указывает, что на кадрах изображена одна и та же капля. «V» и «2V» обозначают объем капли: объем капли увеличивается за счет следующей каплюющей капли.

брать во внимание при сравнении скоростей стекания каплей до и после воздействия.

Другая особенность – это невозможность корректно определить границы капли на расстоянии ее радиуса от нижней части образца. Поэтому путь, вдоль которого можно рассматривать изменения скорости стекания каплей, это от 15 мм до 57 мм по у-координате.

Таким образом, по графику на рис. 6а видно, что скорость каплей уменьшилась в среднем на 20 мм/с как в области вымачивания (между вертикальными пунктирными линиями), так и в области контактирования с другой резиной. Чтобы отделить эффект вымачивания от эффекта прижатия резины, был проведен дополнительный эксперимент без электрического поля и солевого раствора, результаты которого представлены далее.

Влияние прижатия резины

Прижатие контакта испытуемого образца с резиновой прослойкой может изменять

состояние поверхности. Чтобы проверить это, были поставлены дополнительные эксперименты с прижатием к испытуемому образцу прослойки силиконовой резины с вырезанным кругом.

Распределение средней скорости стекания каплей вдоль поверхности образца более информативно в данном случае (рис. 7). Видно, что скорость каплей уменьшилась только в области контакта с резиной. В чистой области доверительные интервалы средней скорости каплей пересекаются. Это значит, что в данной области нет статистически значимой разницы в скорости стекания каплей.

Таким образом, можно подтвердить, что прижатие одной силиконовой резины к другой может влиять на состояние поверхности: после прижатия резины скорость стекания воды уменьшается. Предположительно данный эффект может быть вызван диффузией низкомолекулярных компонентов. Поэтому необходимо учитывать эффект от контактирования резин при рассмотрении результатов вымачивания.

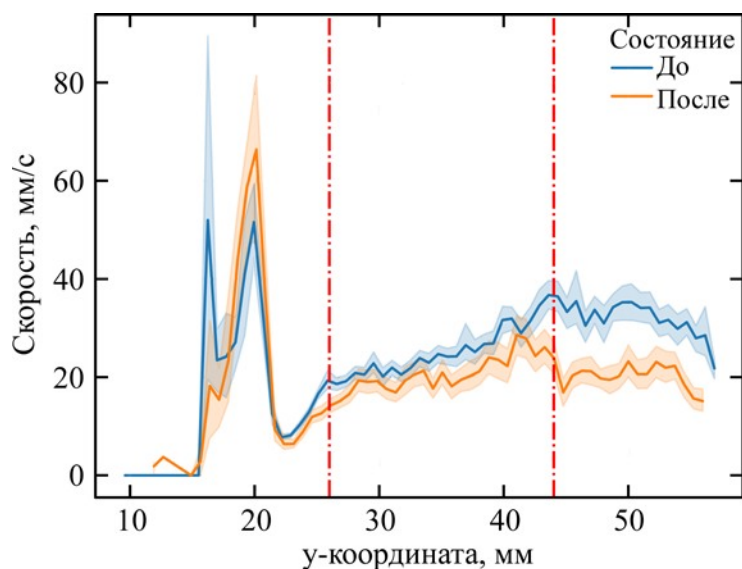


Рис. 7. Распределение средней скорости стекания капли вдоль поверхности образца до и после воздействия после прижатия прослойки силиконовой резины с 95% доверительным коридором. Между пунктирными вертикальными линиями чистая область.

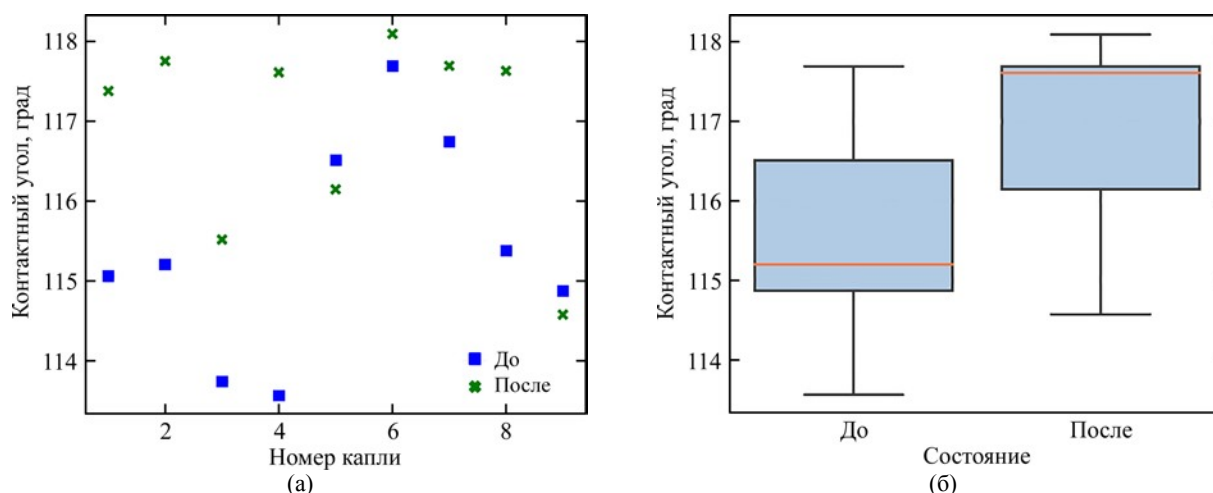


Рис. 8. Результаты измерений статического угла до и после воздействия для каждой капли с рис. 3 (а); квартильные диаграммы контактного угла до и после воздействия раствора NaCl (б).

Вымачивание в растворе при отсутствии электрического поля

Поскольку эффект вымачивания при наличии переменного электрического поля проявился, был проведен дополнительный эксперимент по воздействию солевого раствора при отсутствии электрического поля. На рис. 8 представлена зависимость статических контактных углов до и после воздействия. Результаты измерения контактного угла не позволяют сказать, что гидрофобность уменьшилась после двух часов вымачивания в растворе NaCl.

На графике распределения средней скорости капли вдоль пути стекания видно, что после вымачивания скорость уменьшилась в среднем на 20 мм/с (рис. 9). Предположительно стекание ухудшилось одинаково от вымачивания как при наличии электрического поля, так и при его отсутствии. Поэтому далее необходимо сравнить графики распределения скорости из этих экспериментов между собой.

Сравнение результатов по вымачиванию при отсутствии и наличии переменного электрического поля

На рис. 10 представлен график распределения скоростей стекания капель до и после воздействия солевого раствора при наличии и отсутствии электрического поля. Можно отметить, что после 30 мм по у-координате не наблюдается значимой разницы в скорости стекания капель на исходных образцах (сплошные линии на рис. 10). Поскольку разницы в исходном состоянии поверхности двух образцов не обнаружено, можно сравнивать скорости стекания после воздействий между собой (пунктирные линии на рис. 10). Видно, что кривые на графике пересекаются в области вымачивания (между вертикальными черными линиями). Поэтому можно сделать вывод, что значимого усиления эффекта вымачивания из-за воздействия электрического поля не наблюдается.

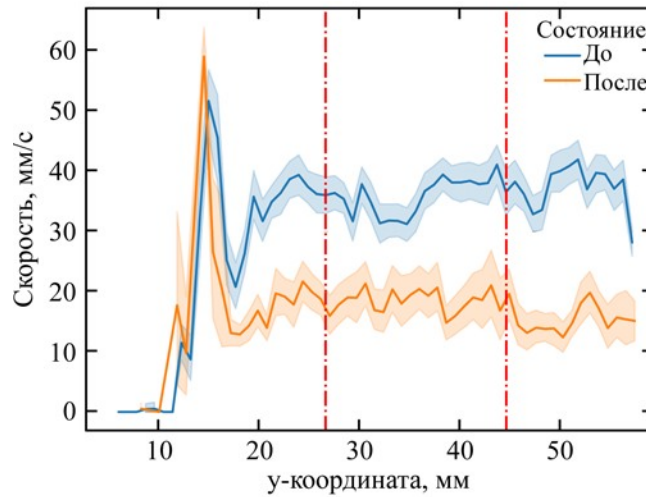


Рис. 9. Распределение средней скорости стекания капли вдоль поверхности образца до и после воздействия слоем раствора NaCl с 95% доверительным коридором. Между пунктирными вертикальными линиями область вымачивания.

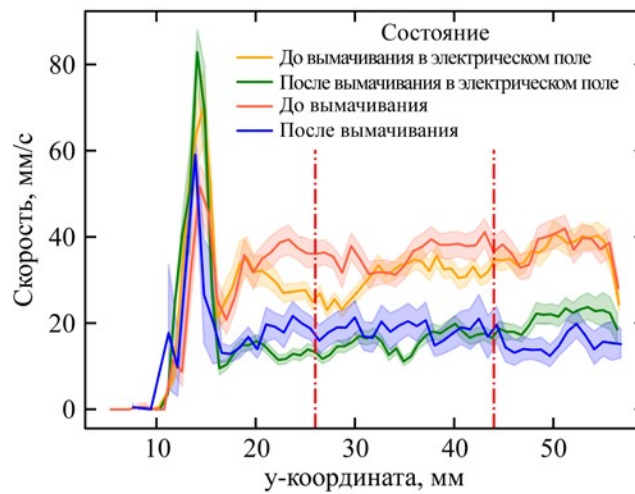


Рис. 10. Распределение средней скорости стекания капли вдоль поверхности образца до и после воздействия слоем раствора NaCl при наличии (черные кривые) и отсутствии переменного электрического поля (серые кривые).

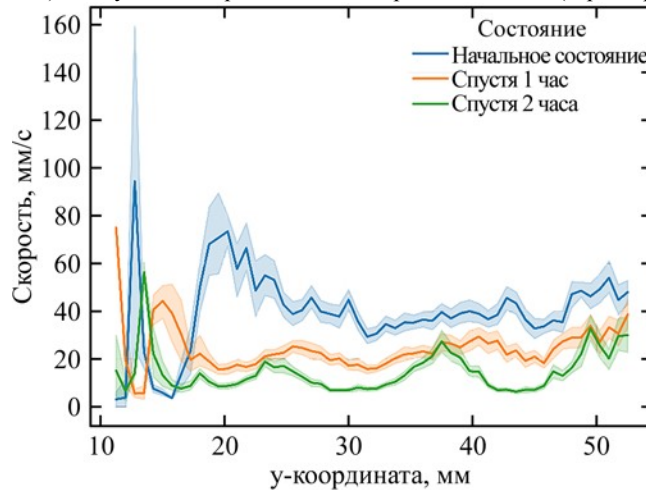


Рис. 11. Распределение средней скорости стекания капли вдоль поверхности образца в начале испытания, через 1 час и спустя 2 часа.

Замена слоя раствора стекающими вниз каплями

В реальности же капли с изоляторов стекают и постоянно обновляются, поэтому было проверено, что влияние есть и в случае стекающих капель. Для этого использовалась установка с рис. 36. Вместо двухчасового вымачивания

образца под слоем раствора капли стекали с образца. В этом тесте напряжение отсутствовало.

На рис. 11 представлено распределение средней скорости стекания капель вдоль поверхности образца в начале испытания, через 1 час и спустя 2 часа. Видно, что скорость капель со временем уменьшается. Можно отметить, что

состояние поверхности изменяется неравномерно: на одних участках капля движется быстрее, на других медленнее. Это заметно по распределению скорости стекания капли через 2 часа после начала испытания. Таким образом, можно сделать вывод, что резина Powersil 310 подвержена вымачиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предлагается экспериментальная установка, позволяющая изучать совместное воздействие электрического поля и влаги без наличия частичных разрядов на силиконовую резину. Показано, что эффект от вымачивания в 4% солевом растворе хлорида натрия резины марки Powersil 310 появляется всего через 2 часа, эффект выражается в замедлении скорости стекания капель с наклонного образца. Усиления степени вымачивания в электрическом поле при исследуемой напряженности и частоте электрического поля зафиксировано не было.

Наблюдение этого эффекта представляет интерес потому, что он может проявляться при реальной эксплуатации изоляторов во влажных климатических условиях: капли будут стекать медленнее, из-за чего время горения частичных разрядов с этих капель увеличится, что приведет к уменьшению времени потери гидрофобности.

В работе показано, что наиболее наглядный способ измерения совместного воздействия электрического поля и влаги – стекание капель с наклонного образца, так как статический угол не меняется после воздействия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Glebova, E.V. and Dochkin, A.A., Assessment of the possibility of using polymer insulators in marine high-voltage systems (in Russian). In *IV International Scientific and Technical Conference "Technical Operation of Water Transport: Problems and Development Paths"*; 2022; p. 39.
- Akbar, M., Ullah, R. and Alam, S., Aging of silicone rubber-based composite insulators under multi-stressed conditions: an overview. *Mater. Res. Express* 2019, vol. 6, no. 10. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3f0d>.
- Hashiguchi, T., Arise, N., Otsubo, M., Honda, et al., Water absorption-hydrophobicity characteristics and surface change of polymer. *Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. (CEIDP), Annu. Rep.* 2000, vol. 1, p. 195. <https://doi.org/10.1109/ceidp.2000.885260>.
- Gao, Y., Liang, X., Bao, W., Li, S., et al., Effects of liquids immersion and drying on the surface properties

of htv silicone rubber: part i-contact angle and surface chemical properties, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2017, vol. 24, no. 6, p. 3594. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006891>.

- Ali, M. and Hackam, R., Effects of saline water and temperature on surface properties of htv silicone rubber, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2008, vol. 15, no. 5, p. 1368. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2008.4656246>.
- Wang, Z., Jia, Z.D., Jiao, J.K. and Guan, Z.C., Influence of water, nacl solution, and hno3 solution on high-temperature vulcanized silicone rubber, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2016, vol. 23, no. 2, p. 1164. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.005633>.
- Wang, Z., Zhao, L.H., Jia, Z.D. and Guan, Z.C., Water and moisture permeability of high-temperature vulcanized silicone rubber, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2017, vol. 24, no. 4, p. 2440. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006610>.
- Shen, R., Tu, Y., Zhang, C. and Xu, S., Influence of electric field on the moisture absorption characteristic of silicone rubber material, *ICHVE 2016 – 2016 IEEE Int. Conf. High Volt. Eng. Appl.* 2016. <https://doi.org/10.1109/ICHVE.2016.7800918>.
- Wang, Z., Jia, Z.D., Fang, M.H., Li, Y.S., et al., Moisture absorption, desorption, and moisture-induced electrical performances of high-temperature vulcanized silicone rubber, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2016, vol. 23, no. 1, p. 410. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.005452>.
- Bao Weining, Liu Yingyan, Gao Yanfeng, Liang Xidong, et al., Liquids permeation into htv silicone rubber under ac/dc electric field, In *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*; IEEE, 2016; vol. 2016-Decem, p. 818. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2016.7785550>.
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J.T. and Ras, R.H.A., Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, *Nat. Protoc.*, 2018, vol. 13, no. 7, p. 1521. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>.
- Reynders, J.P., Jandrell, I.R. and Reynders, S.M., Review of aging and recovery of silicone rubber insulation for outdoor use, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 1999, vol. 6, no. 5, p. 620. <https://doi.org/10.1109/94.798119>.
- Gao, Y., Liang, X., Bao, W., Li, S., et al., Effects of liquids immersion and drying on the surface properties of htv silicone rubber: characterisation by contact angle and surface physical morphology, *High Volt.*, 2019, vol. 4, no. 1, p. 49. <https://doi.org/10.1049/hve.2018.5071>.
- Poluektova, K.D., Gulenko, I.A. and Vasilkov, S.A., Comparison of the dynamic and static measurements of hydrophobicity, *Proc. 2023 5th Int. Youth Conf. Radio Electron. Electr. Power Eng. REEPE 2023* 2023. <https://doi.org/10.1109/REEPE57272.2023.10086764>.
- Poluektova, K.D., Vasilkov, S.A. and Tiuterev, M.I., The combined effect of a corona discharge and moisture on hydrophobicity of silicone rubber. *ICD 2022 – IEEE 2022 4th Int. Conf. Dielectr. Proc.* 2022, p. 352. <https://doi.org/10.1109/ICD53806.2022.9863492>

16. Working Group D1.14, Evaluation of dynamic hydrophobicity properties of polymeric materials for non-ceramic outdoor insulation, 2010, p. 6. <https://cigreindia.org/CIGRE%20Lib/Tech.%20Brochure/442%20Hydrophobicity%20for%20Polymer%20insulators.pdf>

Summary

High voltage silicone insulators that are placed close to coastal marine areas have the problem of salt fog depositing on their surfaces in the form of conductive droplets. Under the influence of an electric field, those droplets initiate partial discharges, which lead to the degradation of the hydrophobic properties of silicone rubber. This phenomenon, in which droplets serve as the cause of partial discharges, has been studied in considerable detail elsewhere. However, it remains

unclear whether the droplets themselves, as moisture-laden areas, affect the properties of silicone rubber. The current work is focused on studying the combined effect of an AC electric field ($E = 17$ kV/cm) and a 4% solution of sodium chloride on the water-repellent properties of silicone rubber in the absence of electrical discharges. The results of the study show that the influence of moisture and an electric field leads to a slowing down of the droplet runoff from the inclined sample of Powersil 310 rubber. An AC electric field did not have a noticeable effect on the rate of water runoff; the slowdown was due to the pre-treatment of the sample with the solution.

Keywords: high-voltage silicone insulation, dynamic hydrophobicity, static contact angle, saline solution, water immersion

Памяти Элерланжа Петровича Синявского (01.07.1938 – 21.09.2023)

Е. Ю. Канаровский

Институт прикладной физики, Государственный университет Молдовы
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, e-mail: kanarovskii@gmail.com



21 сентября 2023 года ушел из жизни известный учёный, физик-теоретик высокого класса, профессор Элерланж Петрович Синявский. До последних дней жизни он много и плодотворно работал – в сентябре продолжал активную работу над двумя статьями по оптике и кинетике наноструктур для публикации их в ФТП и ФТТ, и над докладом, принятым на Международную конференцию по математическому моделированию (ММ-2023, 6–7 октября). Накануне за неделю до трагической даты он с нами обсуждал новые интересные результаты, полученные им для электропроводности легированных наноструктур в магнитном поле, из доклада, с которым он планировал выступить на ММ-2023. Скорбная весть о его смерти для всех нас – коллег, друзей и учеников стала полной неожиданностью. Мы потеряли замечательного коллегу, доброго друга и мудрого учителя, который был светлой многогранной личностью, чьи человеческие качества притягивали и согревали нас.

Родился Элерланж Петрович 1 июля 1938 года в г. Сыктывкар (Коми АССР, Россия). В 1945 году его семья переехала в Кишинёв, поскольку его родители были востребованы как высококлассные специалисты для восстановления Республики Молдова. Мама: Анна Константиновна, преподаватель математики, была удостоена звания Заслуженный учитель Молдавской ССР, папа: Пётр Васильевич, кандидат географических наук, брат: Севсиан, впоследствии стал геологом. Высокие человеческие и гражданские качества помогли его семье с честью и достоинством преодолеть жестокие испытания тяжёлых послевоенных лет.

Главными ориентирами в его воспитании с детства были: честность, щедрость и доброжелательность в отношениях с людьми, верность своим убеждениям, стойкость к жизненным невзгодам и чувство собственного достоинства, стремление стать настоящим профессионалом своего дела и самоотверженно трудиться на благо страны.

Окончив школу с серебряной медалью, Элерланж поступил на физико-математический факультет Кишинёвского Госуниверситета и после успешного окончания был принят в июле 1961 года на должность лаборанта Отдела теоретической физики в Институт физики и математики Молдавского филиала АН СССР, на базе которого 2 августа этого же года была создана АН МССР. С 1963 г. по 1966 г. он учился в Аспирантуре АН МССР под руководством выдающегося физика академика Виктора Анатольевича Коварского. На работу в Институт прикладной физики (дата создания: 09.03.1964), он был принят в августе 1966 года младшим научным сотрудником в Отдел полупроводников и квантовой электроники. В 1967 г. в Кишиневе он защитил кандидатскую диссертацию «Исследование по многофононной безызлучательной рекомбинации в полупроводниках», и с 1969 г. работал в должности старшего научного сотрудника. В декабре 1971 года ему было присвоено ученое звание *Старший научный сотрудник*. Докторскую диссертацию «Многоквантовые процессы в электрон-колебательных системах во внешних полях» он защитил в Минске в 1982 г., и с 1986 г. работал в должности ведущего научного сотрудника. В 1987 г. он стал лауреатом Государственной премии Молдавской ССР в области науки и техники. В ноябре 1993 года ему было присвоено звание *Профессор* по специальности «Оптика». Элерланж Петрович был награжден Премией Президиума АН МССР (1980 г.), двумя дипломами Президиума АНМ (1998 г. и 2004 г.), и дипломами Института прикладной физики (ИПФ). С 1991 г. он работал в должности главного научного сотрудника, а последние пять лет был научным консультантом ИПФ. Научной работе он посвятил более 60 лет.

Будучи первым из учеников академика В.А. Коварского проф. Э.П. Синявский внёс большой вклад в создание (1969 г.) и развитие Лаборатории Физической Кинетики ИПФ, которая стала одной из лучших теоретических лабораторий Республики Молдова. Элерланж Петрович быстро добился крупных научных результатов, которые цитируются во многих статьях и монографиях. В первом из циклов его работ, совместно с В.А. Коварским, было дано объяснение природы гигантских поперечников захвата носителей тока в примесных полупроводниках, которые определяют ключевую характеристику полупроводниковых приборов – время жизни носителей тока. Другим его важным результатом стало, широко используемое в мировой научной литературе, так называемое некондоновское приближение в теории безызлучательного распада в молекулах, которое также было им разработано совместно с В.А. Коварским.

Работы проф. Э.П. Синявского внесли серьёзный вклад в теорию многоквантовых (многофононных, многофотонных) процессов. Большой цикл его теоретических работ был посвящён проблемам взаимодействия лазерного излучения оптического и инфракрасного диапазонов с конденсированными средами и молекулярными системами. В них было детально исследовано: влияние характеристик лазерного излучения (интенсивность, частота, поляризация, статистические свойства) на оптические свойства размерно-квантованных систем, размерно-инфракрасный резонанс и магнито-инфракрасный резонанс, влияние интенсивного лазерного излучения и сжатых колебательных состояний на оптические свойства молекулярных систем, в частности эксимерных молекул.

В период с 2000 г. по 2006 г. проф. Э.П. Синявский успешно руководил Лабораторией Физической Кинетики ИПФ, а после её преобразования он с группой теоретиков перешёл в возглавляемую проф. М.С. Йову Лабораторию Оптоэлектроники ИПФ, в которой плодотворно работал все последующие годы. Много важных теоретических результатов было получено под руководством проф. Э.П. Синявского по крупному проекту INTAS 2000-2003 гг. «Experimental and theoretical study of molecular dynamics in a strong laser field», который объединял теоретиков и экспериментаторов шести групп исследователей из Франции, Испании, России и Молдовы. В последние два десятилетия он был активным участником трёх проектов по Госпрограмме (CSSDT, ANCD) в области оптоэлектроники и физики наноструктур, молекулярных и нанокон-

позитных материалов. С его участием успешно были выполнены четыре международных проекта: проект CRDF/CGP по исследованию термоэлектрических явлений в наноструктурах и три проекта STCU по исследованию магнитных молекулярных материалов. В эти годы его научный интерес был сфокусирован на исследовании оптических и кинетических явлений в наноструктурах (поглощение, люминесценция, подвижность, электропроводность, термоЭДС). Он исследовал оптические и кинетические свойства наноструктур, таких как квантовые точки, ямы, проволоки и нанотрубки с различным профилем потенциальной энергии носителей под влиянием электрических и магнитных полей с разными конфигурациями. Расчёты кинетических коэффициентов наноструктур были выполнены им для разнообразных полупроводниковых, полуметаллических и композитных материалов с учётом различных механизмов рассеяния носителей заряда (оптические и акустические фононы, шероховатая поверхность, примеси).

Проф. Э.П. Синявский являлся высококлассным специалистом в области физики твёрдого тела, физики полупроводников, физической кинетики конденсированных сред и молекулярных систем, физики наноструктур и квантовой оптики. Он опубликовал 4 монографии, 1 методическое пособие и более 270 научных статей в журналах и сборниках трудов международных конференций, из них более 120 – в международных рецензируемых журналах. На многих международных конференциях в России, Белоруссии, Украине и Молдове он выступал с приглашенными докладами.

Проф. Э.П. Синявский внес весомый вклад в подготовку научных кадров и специалистов в Молдове. Под его руководством защищено 9 кандидатских диссертаций: В.П. Зенченко, А.В. Белоусов, Л.В. Черныш, О.Ю. Келоглу, Е.Ю. Сафронов, С.М. Соковнич, Е.И. Брусенская, А.М. Русанов и Р.А. Хамидуллин, и ещё 3 готовились к защите: С.А. Карапетян, Н.С. Костюкевич и Е.Ю. Канаровский. Его ученики успешно работают в сферах науки, образования и производства в Молдове и за рубежом. Многие годы проф. Э.П. Синявский был членом Ученого Совета ИПФ. Поддерживал тесные научные контакты со многими коллегами из Молдовы и рядом зарубежных коллег из Франции, Испании, Израиля, Канады, США, России, Белоруссии и Украины. Имел совместные публикации с некоторыми из зарубежных коллег и со многими молдавскими коллегами. Подготовил десятки

отзывов на диссертации, и как оппонент неоднократно выступал на защитах диссертаций.

Огромное внимание и много сил он уделял педагогической деятельности, читая лекции по разным курсам и спецкурсам теоретической физики в Кишинёвском Госуниверситете в 80-е годы, а с 1992 г. по 2023 г. в Приднестровском Госуниверситете им. Т.Г. Шевченко. Он был превосходным лектором, его лекции всегда были яркими и интересными, методичными и насыщенными свежими научными результатами. Работе со студентами он отдавал много времени и энергии, как руководитель курсовых и дипломных работ, и являясь членом и председателем Госкомиссии на выпускных экзаменах. В 2010 г. проф. Э.П. Синявский был награжден Грамотой Президента ПМР, а в 2018 г. ему было присвоено почетное звание «Заслуженный профессор ПГУ».

Элерланж Петрович будучи талантливым исследователем, влюблённым в науку, и прирождённым учителем, умевшим зажечь творческую искру и пробудить жажду познания в учениках, был высокообразованным, разносторонне развитым человеком, который любил и понимал людей и природу. В школьные и студенческие годы он серьезно занимался спортивной гимнастикой, был чемпионом Кишинёва, входил в сборную команду Молдовы, имел звание Мастера спорта по спортивной гимнастике. Ещё одной его стихией вплоть до 80-х годов был туризм, он имел звание и знак «Турист СССР». Активный отдых на дикой природе доставлял ему истинное удовольствие. Для него спорт и природа были лучшими восстановителями душевных сил и энергии, а для окружающих людей он сам был источником энергии и позитива – всегда подтянут и энергичен, с легкой походкой и доброй улыбкой. В общении с ним было легко и уютно, он был очень интересным рассказчиком, говорил живо, образно и лаконично, его искромётные шутки всегда были к месту, а его дружелюбные замечания неизменно поддерживали дух товарищества. В научных дискуссиях, как и в личном общении, был открытым для критики и внимательным к идеям собеседников, обладал умением ненавязчиво и мягко объединять людей.

В его характере качества, воспитанные в родительской семье: порядочность, трудолюбие, умение понимать людей и помогать им, гармонично сочетались с врождёнными качествами: великодушием, человеколюбием, мягкостью, юмором и самоиронией. Наивысшей ценностью для него была семья: он был любящим и преданным мужем, заботливым и нежным отцом, мудрым и внимательным тестем, обожал своих

внучек и правнучек, гордился достижениями и успехами каждого из своих родных и близких. Особенно ценно, что любовь, уважение и поддержка в его семье были взаимными и перешли в семьи дочерей. В трудные времена, когда он и его любимая жена Лидочка тяжело болели, дочери Лена и Наташа непременно были рядом, оказывая родителям максимальную поддержку и заботу. Такие трепетные и сердечные семейные отношения были и остаются для нас примером.

Дружбу он умел ценить и беречь, относился к ней, как дару свыше, и всегда был готов помочь другу. В дружбе был искренним и оптимистичным, терпеливым и деликатным, надежным и преданным. Это знали и ощущали как его друзья детства, школьных и студенческих лет, так и те из коллег с кем он стал дружен, работая в ИПФ и в университетах Кишинёва и Тирасполя. Среди коллег из академической среды его друзьями были: Петр Иванович Хаджи, Изяслав Аронович Чайковский, Михаил Михайлович Русанов, Геннадий Михайлович Шмелёв, Дормидонт Архипович Щербан, Мирча Илларионович Шмиглюк. Анатолий Родионович Касьян, Светлана Петровна Сидельникова, Альбина Александровна Николаева, Евгений Юрьевич Перлин, Александр Александрович Клюканов, Иван Иванович Жеру, Иван Григорьевич Стамов, Юрий Михайлович Рябухин, Владимир Иванович Арнаутов, и др.

Элерланж Петрович обладал высокой научной интуицией, был богат на оригинальные идеи, и с удовольствием делился ими с учениками и коллегами. Даже будучи погружённым в сложный расчёт, мгновенно переключал своё внимание на собеседника, обратившегося к нему с вопросом, и всегда терпеливо и аргументировано объяснял своё видение обсуждаемой проблемы. В дискуссии по решению новой задачи или при обсуждении многофакторной проблемы любил повторять: – *Давайте ещё раз обсудим суть задачи и рассмотрим её с другой стороны.* Тут же резюмируя весёлой народной пословицей или остроумным афоризмом, смешной фразой из анекдота или цитатой из любимых фильмов и книг. Его юмор снимал зажимы и барьеры в общении, а настойчивость настраивала на плодотворную дискуссию, тем самым он учил нас ясно и лаконично формулировать свои идеи и вопросы, выделяя главное, отстаивать свою позицию, не робея перед авторитетом старших коллег. Он всячески отмечал и подчеркивал, что научная дискуссия – это не спор, а совместное стремление к познанию истины, и инструмент повышения уровня знаний и умений каждого участника дискуссии. Учил нас, что важна

обратная связь, основанная на вдумчивом восприятии замечаний коллег, и понимание того, что их встречные вопросы и контраргументы возникают из интереса к задаче и желания найти свой путь её решения. Многие из нас взяли на вооружение его фирменную фразу: – *Вопросы по науке глупыми не бывают, глупыми бывают ответы, и если вопросы возникают, то глупо их не задавать, оставляя без обсуждения и анализа.* Учеников и студентов он убеждал, что вопросы не только стимул к познанию, но и источник новых красивых идей. Учил нас задавать вопросы, не стесняясь и не боясь ошибиться, прививал стремление обсуждать их с коллегами детально, и анализировать полученный результат. – *Отрицательный результат при решении научной проблемы не менее ценен, чем положительный,* любил говорить он. Когда он выполнял расчёт, то старался применить разные методы, и при различии результатов, тщательно повторял вычисления, с интересом анализируя и сравнивая используемые методы и приближения. Когда результаты совпадали, он буквально светился, улыбаясь и приговаривая: – *Всё шло!* Обнаружение новых эффектов или закономерностей, либо подтверждение предполагаемых, неизменно радовали его, как ребёнка, и нередко рабочая тишина в нашем кабинете прерывалась его тихим возгласом: – *Какой красивый эффект!* И он тут же готов был бескорыстно делиться сутью своего решения с учениками и коллегами. Его расчёты аккуратно и с любовью оформленные в больших тетрадях всегда были открыты для нас – учеников и коллег, как учебный материал. Он и сам умел учиться у своих коллег и учеников, и непременно искренне благодарил, того кто смог предложить вариант решения задачи, отличающийся от его варианта решения, либо, что бывало довольно редко, смог найти ошибку в его расчёте. Самостоятельным статьям учеников или коллег он всегда радовался, хвалил их за полученные интересные результаты, делился своими идеями по теме исследования, стимулируя её дальнейшее развитие.

Стиль его руководства был таким, как в дружной семье: он никогда не включал начальника, не давил авторитетом, и никогда не повышал голос. Любил общаться на равных и умел внимательно слушать, к ученикам относился с отеческой заботой. Ему были абсолютно чужды: высокомерие, тщеславие и хвастовство. В научной работе его отличала высокая работоспособность, сосредоточенность и принципиальность, а в личном общении для него были характерны доверие к людям, задушевность и отзывчивость. В трудной жизненной ситуации он всегда был готов помочь, и многие из нас с благодарностью помнят его бескорыстную, своевременную помощь. Пустых и шумных разговоров не любил, зато обсуждения физических и математических проблем его захватывали полностью, и на это он не жалел ни времени, ни энергии. Элерланж Петрович был человеком, с которым общаться и работать было чрезвычайно интересно. Его трудолюбие и скромность, щедрость и открытость, деликатность и юмор всегда создавали комфортную творческую атмосферу в коллективе для работы и общения, были ориентиром и стимулом развития для всех кто имел счастье научного и человеческого общения с ним.

Мы коллеги и ученики Элерланжа Петровича глубоко скорбим в связи с его преждевременным уходом из жизни – это для нас невосполнимая потеря. В наших сердцах остаётся жить светлая память о нём, как об отзывчивом и добросовестном Коллеге, мудром Учителе и в высшей степени интеллигентном Человеке, который щедро делился с нами своими знаниями и умениями, добротой и душевным теплом.

Выражаем глубочайшие соболезнования родным, близким, и друзьям Элерланжа Петровича.

*От имени его учеников и коллег,
Е. Ю. Канаровский*