

А. И. Дикусар\*, Л. И. Брук\*\*\*\*, Э. В. Монайко\*\*\*, Д. А. Шербан\*,  
А. В. Симашкевич\*, И. М. Тигиняну\*\*\*\*\*

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО p-InP

\* *Институт прикладной физики АН Молдовы,*

*ул. Академией, 5, Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)*

\*\* *Молдавский государственный университет,*

*ул.А. Матеевича, 60, Кишинев, MD–2009, Республика Молдова*

\*\*\* *Технический университет Молдовы,*

*ул. Штефана чел Маре, 168, Кишинев, MD–2004, Республика Молдова*

Фосфид индия – один из наиболее перспективных материалов для изготовления фотоэлектрических структур, так как его запрещенная зона соответствует энергии фотонов максимума спектрального излучения солнечной радиации. Следовательно, используя его, можно получить наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Действительно, на основе InP уже изготовлены солнечные элементы с КПД, превышающим 20% [1]. Однако из-за высокой стоимости базового материала эти элементы не являются конкурентоспособными для наземного использования. Известно также [2], что фосфид индия – радиационно стойкий материал и приборы на его основе, в частности, солнечные элементы, могут работать в условиях ионизирующего излучения.

Снижение стоимости солнечных элементов может быть достигнуто за счет упрощения технологии их изготовления, например изготовление структур полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП) методом пиролитической пульверизации смеси окислов олова и индия (ITO) на поверхность кристаллов p-InP [3–6]. Преимущество этого метода состоит в том, что он исключает из технологической цепочки высокотемпературные процессы диффузии или эпитаксии, необходимые для формирования поверхностных гетеро- или p-n-переходов в традиционных солнечных элементах. В случае ПДП структур потенциальный барьер, разделяющий фотогенерированные носители заряда, формируется на границе раздела ITO-InP, на которой в процессе нанесения слоя ITO образуется туннельно-прозрачный тонкий окисный слой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [7, 8].

Такого же результата можно достичь увеличением активной рабочей поверхности фотовольтаического элемента. Увеличение активной поверхности обычно происходит за счет ее текстурирования селективным химическим травлением. В результате на поверхности базового полупроводникового материала образуются инверсные пирамиды или усеченные конусы, основания которых имеют размеры порядка 5х5 мкм или диаметр 10 мкм соответственно (см. рис.1).

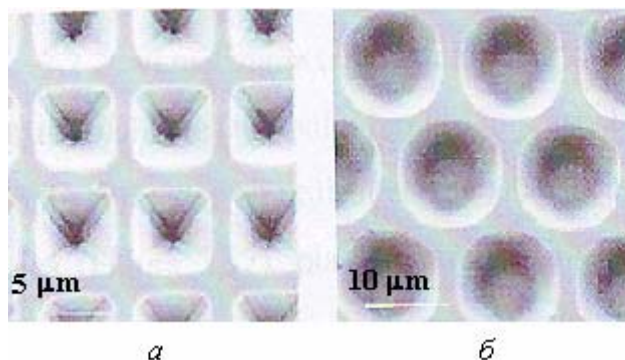


Рис.1. Текстурированные активные поверхности фотоэлементов в виде инверсных пирамид (а) и усеченных конусов (б)

Наноструктурированная поверхность представляет собой предельный случай текстурирования. Такая поверхность обладает максимальной величиной поверхности, поэтому изучение возможности использования полупроводниковых материалов с наноструктурированной активной поверхностью в фотоэлектрических приборах представляется весьма актуальным. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование возможности получения гетероструктур на основе проводящих прозрачных для солнечного излучения окислов ITO, SnO<sub>2</sub> и p-InP с нанопористой поверхностью, а также соответствующих фотовольтаических элементов, в изготовлении которых при использовании фосфида индия с гладкой поверхностью у авторов имеется достаточный опыт [2–6].

В таблице представлены параметры фотоэлементов, изготовленных на основе структур ITO/p-InP с гладкой поверхностью.

#### *Параметры фотоэлементов ITO/p-InP*

Ориентация поверхности InP	Площадь, см <sup>2</sup>	U <sub>хх</sub> , В	J <sub>кз</sub> , мА/см <sup>2</sup>	FF	КПД, %
(111)В	1,0	0,674	28,3	0,74	10,4
(100)p <sup>+</sup> /p	1,0	0,707	30,8	0,73	11,6
(111)А	1,0	0,626	22,72	0,71	10,1

Из таблицы видно, что эффективность структур ITO/p-InP, изготовленных простым методом пульверизации при температуре 450 °С раствора хлоридов индия и олова в этаноле на пластины фосфида индия, сравнима с эффективностью других структур на основе этого полупроводникового материала, CdS/p-InP, p-n-InP, изготовленных по более сложной технологии [2].

Анодное электрохимическое травление является одним из простых методов формирования нанопористых поверхностей, однако до настоящего времени среди специалистов нет единого взгляда на механизмы порообразования. Поэтому если в 2005 г. группа немецких специалистов [9] утверждала применительно к порообразованию в InP, что нанопоры можно получить как на поверхности n-InP, так и на поверхности p-InP, то, основываясь на своих представлениях о формировании нанопор, авторы [10] утверждают, что на поверхности p-InP электрохимическое порообразование невозможно. Тем не менее, с учетом изложенных в [9] рекомендаций, нам удалось анодным травлением в 1М HBr поверхности кристаллов p-InP с концентрацией носителей заряда 10<sup>16</sup>–10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> получить нанопористые слои толщиной 3–5 мкм с диаметром пор 500–800 нм. Правда, нанопористый слой на поверхности p-InP не являлся сплошным, а занимал примерно 80% площади, подверженной электрохимическому травлению.

Структуры ITO/p-InP как на гладкой (см. выше), так и на нанопористой поверхности, образованной электрохимическим травлением, получались методом пиролизической пульверизации спиртовых растворов хлоридов индия и олова в пропорции 10:1 на установке, описанной в [11]. Диспергирующим газом служил кислород. Температура подложки InP была 450 °С, время напыления – 60–80 с. Но оказалось, как видно из результатов изучения поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), что на нанопористой поверхности InP не образуется сплошной пленки ITO, а формируются конгломераты застывших капель In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 2). Не исключено, что вследствие неравномерного распределения температуры на нанопористой поверхности (на остриях стенок нанопор она, очевидно, выше) и из-за низкой температуры плавления индия при пиролизе собирается в капли, отчетливо видимые на рис. 2.

Для формирования потенциального барьера на пористой поверхности p-InP был использован другой материал из класса хорошо проводящих электрический ток и прозрачных для солнечного излучения оксидов (TCO), а именно SnO<sub>2</sub>. Тонкие слои SnO<sub>2</sub>, легированные сурьмой (SnO<sub>2</sub>:Sb), наносились на нанопористую поверхность p-InP тем же методом, что и слои ITO. Для этого смесь 1М растворов хлоридов олова и сурьмы в этиловом спирте в соотношении 11:2 пульверизировалась при температуре 400–450 °С на упомянутую поверхность в течение не более 60 с. Осажденные слои SnO<sub>2</sub>:Sb были сплошными, их электропроводность, обеспеченная концентрацией электронов 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> и их подвижностью до 20 см<sup>2</sup>/(В·с), достигала значений 10<sup>2</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Вид в SEM нанопористой поверхности p-InP с нанесенным слоем SnO<sub>2</sub>:Sb и результаты EDX-анализа поверхности в отмеченных крестиком точках показаны на рис. 3.

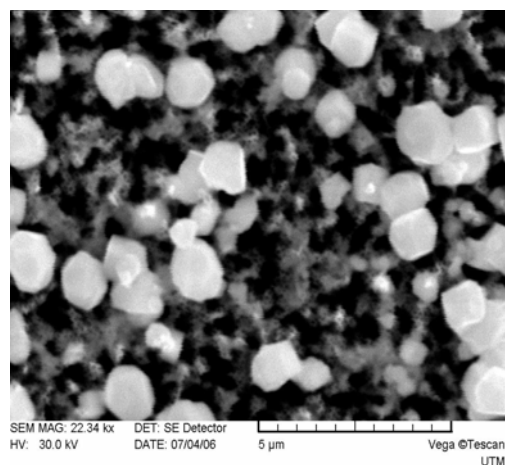
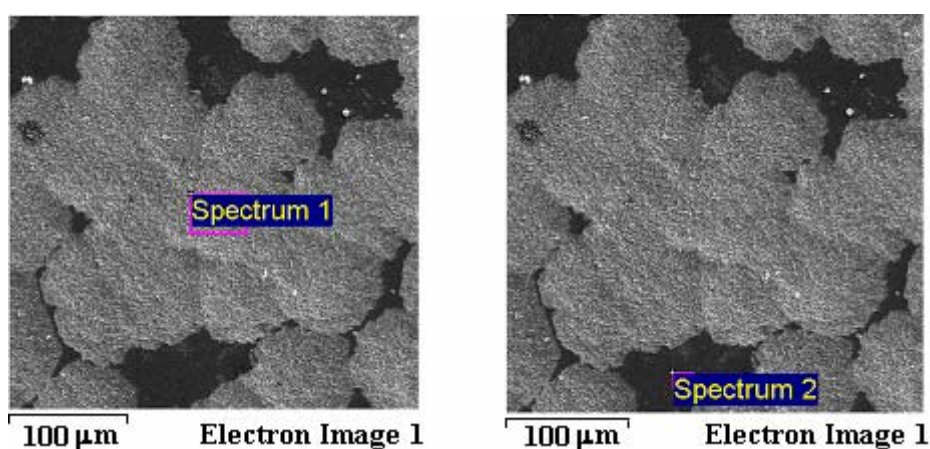


Рис.2. Вид в SEM нанопористой поверхности InP с нанесенным слоем ITO



Spectrum 1			Spectrum 2		
Элемент	Весовых %	Атомных %	Элемент	Весовых %	Атомных %
O K	26,06	68,44	O K	22,82	60,51
P K	5,06	6,86	P K	11,21	15,35
In L	26,55	9,72	In L	46,91	17,33
Sn L	42,32	14,98	Sn L	19,05	6,81
Всего	99,99	100	Всего	99,99	100

Рис.3. Вид в SEM нанопористой поверхности p-InP с нанесенным слоем SnO<sub>2</sub>:Sb и результаты EDX-анализа этой поверхности

Результаты EDX-анализа исследуемой поверхности свидетельствуют, что в пространстве, подвергнутом EDX-анализу, присутствуют атомы элементов, образующих соединения InP, SnO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Несколько завышенное содержание атомов кислорода, не соответствующее стехиометрическому составу перечисленных соединений, возможно, связано с адсорбцией кислорода нанопористой поверхностью p-InP.

Тонкий слой SnO<sub>2</sub> формируется не только на поверхности пористого InP, но и в объеме нанопор, что свидетельствует об эффекте увеличения активной поверхности фотоэлектрических структур из-за нанопористости поверхностного слоя.

На рис. 4,б по оси абсцисс отложены значения отношения расстояния места проведения EDX-анализа от поверхности пористого слоя и глубины расположения границы пористого слоя в кристаллической пластине InP, по оси ординат – содержание (в атомных процентах) олова, фосфора и индия в месте пористого слоя, подверженного анализу. Видно, что по мере удаления от поверхности пористого слоя InP содержание олова и кислорода уменьшается, а индия и фосфора увеличивается. Олово в районе границы пористый слой–объемный InP ( $x/h=0,8-1,0$ ) не обнаруживается, а кислород присутствует и за этой границей, вероятно, из-за образования одновременно со слоем SnO<sub>2</sub> слоя P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При значениях  $x/h = 1,1$  кислород в объеме InP не обнаруживается, а содержание индия и фосфора в атом-

ных процентах становится строго стехиометрическим. Таким образом, можно заключить, что тонкий слой  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  формируется не только на поверхности пористого слоя  $\text{InP}$ , но и в его порах на глубине до 4 мкм (толщина электрохимически травленного слоя).

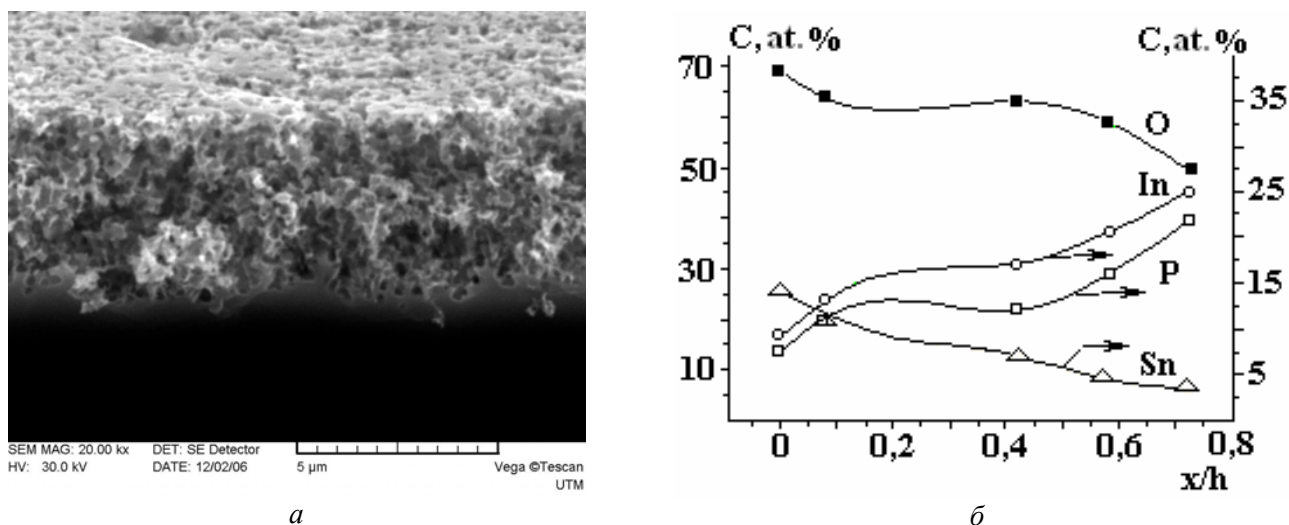


Рис. 4. Поперечное сечение нанопористого слоя  $p\text{-InP}$  (а) и распределение химических элементов в слое в направлении от поверхности в глубь образца (б)

Для изучения электрических и фотоэлектрических свойств структуры  $\text{SnO}_2:\text{Sb}/$ нанопористый  $p\text{-InP}$  был изготовлен образец, схематическое изображение которого представлено на рис.5.

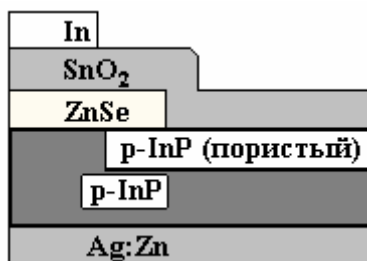


Рис.5. Схематическое изображение структуры  $\text{SnO}_2:\text{Sb}/$ нанопористый  $p\text{-InP}$

Базовая пластина  $p\text{-InP}$  подвергалась электрохимическому травлению для образования пористого слоя таким образом, чтобы на краю пластины оставалась полоска шириной примерно 2 мм электрохимически нетравленной поверхности. Эта полоска и прилегающая к ней малая часть поверхности пористого слоя  $p\text{-InP}$  покрывались тонким слоем диэлектрического селенида цинка, полученного термическим испарением в вакууме. Далее на слой  $\text{ZnSe}$  и на оставшийся непокрытым пористый слой  $p\text{-InP}$  методом пульверизации спиртовых растворов хлоридов олова и сурьмы в условиях, отмеченных выше, наносился тонкий слой  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ . Омическими контактами к изготовленной структуре служили сплав  $\text{Ag}+5\%\text{Zn}$  и  $\text{In}$ . Сплав  $\text{Ag}+5\%\text{Zn}$  наносился термическим испарением в вакууме сплошным тонким слоем на свободную поверхность  $p\text{-InP}$ , а  $\text{In}$  тем же методом наносился в виде гребенки на поверхность слоя  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ . Гребенка на поверхности слоя  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  формировалась таким образом, чтобы ее зубцы располагались на поверхности пористого слоя, а металлическая полоска из индия, соединяющая их, располагалась над не подвергшимся электрохимическому травлению участком кристаллического  $\text{InP}$ . После нанесения омических контактов с целью их формирования исследуемая структура в течение 9 мин подвергалась термической обработке в вакууме при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Таким образом, при включении структуры в измерительные цепи через механические или другого рода контакты нанопористая часть объекта исследования оставалась неповрежденной, диэлектрический слой из селенида цинка надежно защищал от регистрации измерений контакта  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  с кристаллическим  $p\text{-InP}$ .

Электрические измерения показали, что зависимость тока через In/SnO<sub>2</sub>:Sb/ нанопористый p-InP/Ag+5%Zn от приложенного напряжения (ВАХ) имеет асимметричный характер, который может быть описан известным [12] выражением:

$$J = J_0 [(exp qU/AkT) - 1],$$

где  $J$  – плотность тока,  $J_0$  – плотность тока насыщения,  $q$  – заряд электрона,  $U$  – приложенное напряжение,  $A$  – постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура эксперимента. Величины электрических параметров структуры, определенные из электрических измерений, имеют следующие значения:  $A=1,5$ ;  $J_0=2 \cdot 10^{-7}$  А;  $U_d=0,7$  В.

Исследованные структуры In/SnO<sub>2</sub>:Sb/нанопористый p-InP/Ag+5%Zn чувствительны к освещению. Область чувствительности охватывает часть спектра солнечного излучения, расположенную в интервале длин волн  $0,4 \leq \lambda \leq 1,0$  мкм. Нагрузочная характеристика структуры как фотовольтаического элемента при освещении обычной лампой накаливания представлена на рис.6.

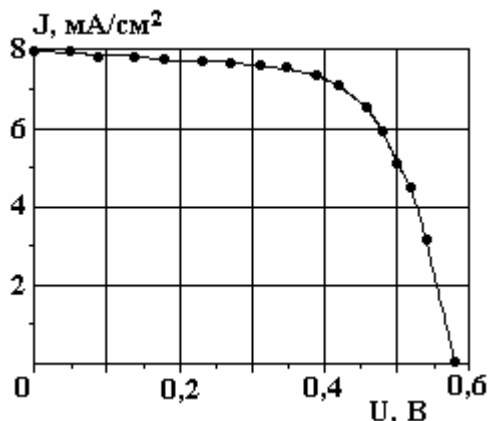


Рис.6. Нагрузочная ВАХ структуры SnO<sub>2</sub>:Sb/нанопористый p-InP

Из рис.6 следует, что образующийся на границе раздела слоя SnO<sub>2</sub> и пористого слоя p-InP потенциальный барьер эффективно разделяет генерированные светом носители заряда, что делает перспективным использование структур In/SnO<sub>2</sub>:Sb/ нанопористый p-InP /Ag+5%Zn для разработки фотовольтаических элементов с повышенной эффективностью из-за увеличенной наноструктурированием активной поверхности.

Изложенное выше позволяет сделать следующие основные выводы:

- разработана технология наноструктурирования поверхностей фосфида индия дырочной проводимости;
- осаждение тонких слоев оксидов металлов на наноструктурированные поверхности имеет свои особенности: сплошные тонкие слои ИТО методом пульверизации спиртовых растворов хлоридов индия и олова на пористой поверхности InP не формируются, они представляют собой конгломераты застывших капель In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- тонкие слои SnO<sub>2</sub>, осажденные упомянутым выше методом на нанопористую поверхность InP, являются сплошными, хорошо проводящими электрический ток и прозрачными для видимого диапазона солнечного излучения;
- разработана методика изготовления и исследования гетероструктур SnO<sub>2</sub>/InP с пористой поверхностью границы раздела;
- показано, что исследованные гетероструктуры могут служить базой для разработки фотовольтаических устройств с повышенной активной рабочей поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF-MRDA, проект N. MOE2-3062-CS-03.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gessert T.A., Li X., Wanlass M.W. and Coutts T.J. Progres in the ITO/InP Solar Cell // Second Int. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, Denver, USA, 1990, p.260–264.
2. Botnaryuk V.M., Gorceak L.V., Grigorieva L.N., Simashkevich A.V. Radiation Degradation of Solar Cells Based on InP-CdS Heterojunction // Solar Energy Materials, v.20, 1990, p.359–365.

3. *Adeeb N., Kretsu I., Sherban D., Sushkevich V., Simashkevich A.* Spray Deposited ITO-CdTe Solar Cells // *Sol. Energy Mater.*, 1987, v. 15, N.1, p.9–19.
4. *Do Quoc Hung, Bobeico E., Gorceac L., Sherban D., Simashkevich A.* Solar Cells Based on SIS Structures // *Proc. Of the Third Int. Workshop on Material Sciences, Hanoi, 1999, part 1, p.56–59.*
5. *Gagara L., Gorcheac L., Radu C., Sherban D., Simashkevich A.* Photovoltaic Converters of Solar Energy on the Base of SIS Structures // *Proc. of the Int. Conf. "Euro-Sun 96", Munchen, 1996, v.2, p.665–669.*
6. *Andronic I., Gorceac L., Simashkevich A., Gagara L., Potlog T., Sherban D.* InP Based Radiation Stable Solar Cells // *Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conf. on PV Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, v.1, p.249–252.*
7. *Singh R., Shewchun J.* A Possible Explanation for the Photovoltaic Effect in Indium Tin Oxide on InP Solar Cells// *J.Appl.Phys.*, 1978, v.49, p. 4588–4591.
8. *Ming Iong Tsai, Fahrenbruch A., Bube R.* Sputtering Oxide/ Indium Phosphate Junctions and Indium Phosphate Surfaces// *J.Appl.Phys.*, 1980, v.50, p. 2696–2705.
9. *Schlier U., Lockwood D.J., Graham M.J., Schmuki P.* Pore Formation on p-type InP(100) // *Phys. Stat. Sol.(a)*, 2005, v.202, N.8, p.1446–1450.
10. *Улин В.П., Конников С.Г.* Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах  $A^{III}B^V$  (Часть I) // *ФТП*, 2007, т.41, вып. 7, с.854–866.
11. *Simashkevich A., Sherban D., Bruk L., Bobeico E., Coval A., Fedorov V., Usatyi Iu.* Spray Deposited ITO-nSi Solar Cells With Enlarged Area // *Proc. of the 20 European PV Solar Energy Conf. Barcelona, 2005, p.980-982.*
12. *Родерик Э.Х.* Контакты металл–полупроводник (перевод с англ. под ред. Г.В.Степанова). М.: Радио и связь, 1982, 208 с.

*Поступила 11.09.07*

### **Summary**

The possibility for nanostructuring of surfaces of indium phosphide with hole conductivity is confirmed. The technique of manufacturing and research of  $\text{SnO}_2/\text{InP}$  heterostructures with nanoporous morphology at interface is developed. It is shown, that the investigated structure can form the basis for working out of photovoltaic devices with enhanced active surface.

---

## APPLICATION OF SURFACE CHARGE LITHOGRAPHY TO NANOSTRUCTURING OF GaN EPILAYERS

\*National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Chisinau MD-2004, Republic of Moldova and Institute of Applied Physics, [popa\\_sl@yahoo.com](mailto:popa_sl@yahoo.com)  
Academy of Sciences of Moldova, Stefan cel Mare, str., 168, Chisinau MD-2028, Republic of Moldova

\*\*H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol BS81TL, UK

### Introduction

Recently we demonstrated that low-energy Ar<sup>+</sup> ion beam treatment of n-GaN epilayers with subsequent photoelectrochemical etching (PEC) in aqueous solution of KOH can be used for material microstructuring [1]. The low-energy ion beam treatment creates surface defects which trap electrons thus generating a surface layer of negative charge. The ion-beam-induced surface layer of trapped negative charge shields GaN against PEC etching. The new approach was called Surface Charge Lithography (SCL) taking into account the possibility to design and exploit the surface charge trapped by ion-beam-induced radiation defects as lithographic mask for the purpose of manufacturing GaN mesa-structures [1]. We found that the mesa-structures fabricated by using ion beam treatment with subsequent PEC etching of n-GaN epilayers exhibit an undercut of about 200 nm determined by the hole diffusion length [1]. The reason is that due to lateral diffusion of minority carriers partial etching occurs under the mask which is the top area damaged by the ion beam. The undercut etching made it questionable the ability to fabricate GaN mesa-structures with transverse dimensions less than the hole diffusion length. In this work, we demonstrate the possibility to fabricate GaN nanowalls with transverse dimensions as low as 100 nm using direct “writing” of protective masks by a focused ion beam (FIB) with subsequent subsection of samples to photoelectrochemical etching in aqueous solution of KOH.

### Experiment

The GaN layers used in our experiments were grown by low-pressure metalorganic chemical-vapor deposition (MOCVD) on (0001) c-sapphire. A buffer layer of about 25-nm-thick GaN was first grown at 510 °C. Subsequently a 0.5- $\mu\text{m}$ -thick n-GaN followed by a Si-doped n<sup>+</sup>-GaN film and a top n-GaN layer with 2.0  $\mu\text{m}$  thickness each were grown at 1100 °C. The concentration of free electrons in the top n-GaN layer was  $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , while the density of threading dislocations was in the range of  $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

An FEI Strata FIB 201 focused ion beam system was used for exposure of the gallium nitride samples. This instrument produces a focused gallium ion beam of 30 keV energy with beam currents in the range 1 pA to 12 nA, and corresponding beam diameters of 8 nm to 500 nm. For the exposure of the gallium nitride here, a beam current of 150 pA was used. The exposure pattern was created in bitmap form, with 1024 x 1024 pixel format, covering an area of 122  $\mu\text{m}$  square on the sample. An exposure time of 1  $\mu\text{s}$  per pixel gave a total exposure time for the pattern of 0.48 s, and a corresponding exposure dose of  $6.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Stopping range calculations predict main projection range of Ga ions in the GaN layer of about 14 nm at these conditions.

PEC etching was carried out in stirred 0.1 mol aqueous solution of KOH under in situ UV illumination provided by focusing the radiation of a 350 W Hg lamp to a spot of about 5 mm in diameter on the GaN surface exposed to electrolyte. No bias was applied to the sample during etching. The morphology of etched samples was studied using a TESCAN scanning electron microscope (SEM) operating at 20 keV.

Micro-Raman measurements were performed using a Renishaw InVia spectrometer and a 488 nm laser line of an Ar<sup>+</sup> ion laser. The laser beam was focused on the sample surface using 50x microscope lens into a spot of 0.5-0.7  $\mu\text{m}$  diameter. The micro-Raman spectra were recorded at room temperature using back-scattering geometry.

Before PEC etching, selected GaN surface areas with dimensions of 100 x 0.1; 100 x 0.2; 100 x 0.5; 100 x 1; 100 x 2; 100 x 5; 100 x 10 and 100 x 50  $\mu\text{m}^2$  were uniformly treated by the focused ion beam. Fig. 1 illustrates the SEM image taken from a surface region subjected to FIB treatment followed by PEC etching for 30 min.

It is evident that only areas not subjected to ion beam treatment are vulnerable to photoelectrochemical attack. In the etched areas whiskers representing remaining GaN material containing threading dislocations [1-3] can be easily distinguished. At the same time the FIB treated areas prove to be resistant to PEC attack in spite of the fact that these areas exhibit some micrometer-size defects related to the growth process. The feather-like extension (marked by white arrow) of the rectangle with dimensions of  $100 \times 50 \mu\text{m}^2$  is likely to be associated with a mechanical scratch on the surface which can make GaN resistant to PEC etching as well [1].

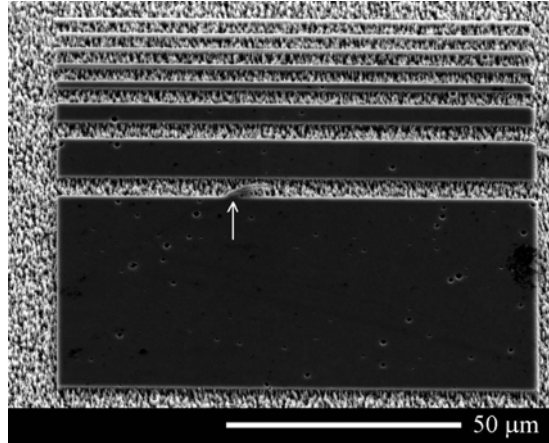


Fig. 1. SEM image taken from n-GaN sample subjected to FIB treatment followed by PEC etching for 30 min. Dimensions of mesastructures (from top to bottom),  $\mu\text{m}^2$ :  $100 \times 0.1$ ;  $100 \times 0.2$ ;  $100 \times 0.5$ ;  $100 \times 1$ ;  $100 \times 2$ ;  $100 \times 5$ ;  $100 \times 10$  and  $100 \times 50$ . Marked by white arrow is a feather-like extension, see text for details

The advantage of low-energy focused ion beam writing combined with PEC etching is that it allows easily to create nanostructures, which are practically limited by the resolution of the ion beam system. It is rather spectacular that this maskless approach leads to the formation of thin walls with the thickness as small as 100 nm. The 100-nm thick walls are bright in SEM images due to charging phenomenon. Observation of charging phenomenon is indicative of the wall low conductivity which may be caused by depletion of free carriers. It is known that the Fermi level at the surface of n-GaN is pinned at 0.5-0.7 eV below the bottom of the conduction band [4,5] and this phenomenon leads to the formation of the depletion space charge layer of about 70 nm for n-type doping level in our samples. Taking this into account, one may assume that the surface depletion layers related to two lateral sides of the 100-nm thick wall merge resulting therefore in poor wall conductivity.

The SEM image in Fig. 2 illustrates a region subjected to FIB treatment followed by PEC etching for 60 min. The analysis shows that the height of GaN walls in this image is higher than the height of walls formed after etching for 30 min (Fig. 1). Note the reduced density of whiskers in areas between the GaN walls in Fig. 2 in comparison with that inherent to such areas in Fig. 1. Most remarkably, that no undercut etching is observed in case of very thin GaN structures fabricated by surface charge lithography.

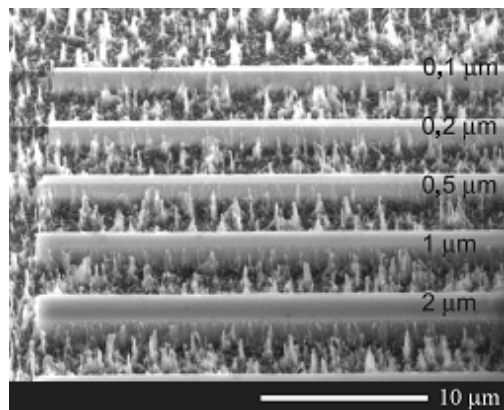


Fig. 2. SEM image taken from n-GaN sample subjected to FIB treatment followed by PEC etching for 60 min. Dimensions of mesostructures (from top to bottom),  $\mu\text{m}^2$ :  $100 \times 0.1$ ;  $100 \times 0.2$ ;  $100 \times 0.5$ ;  $100 \times 1$ ;  $100 \times 2$



As one can see from Fig. 2, the morphology of the 2- $\mu\text{m}$  width mesastructure reflects the impact of undercut etching (charging effect allows one to visualize the undercut in SEM images as bright periphery areas of the mesostructures [1]), while the 100-nm wide nanowall exhibits no traces of the undercut. One may conclude that in structures below a critical width defined by FIB-induced surface charge mask no undercut etching occurs. Such critical width seems to be defined as twice the extension of the surface depletion layer width. Note that for n-GaN with free electron concentration of the order of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  the depletion space charge layer is of about 70 nm. Under such conditions the 100-nm thick walls are fully depleted of free carriers and therefore cannot support current flow. Taking into account that current flow is essential for PEC etching process, it is clear that the undercut etching will not take place in spite of the fact that the minority carrier diffusion length can reach values as high as 200 nm [1].

To estimate the degree of crystal lattice disorder induced by FIB processing, we studied micro-Raman scattering spectra of n-GaN samples subjected to FIB treatment at doses  $6.6 \times 10^{11}$ ;  $6.6 \times 10^{12}$ ;  $8.0 \times 10^{13}$  and  $7.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Raman spectra in Fig. 3 show two allowed Raman modes of 0001-oriented GaN material, namely  $E_2$  and  $A_1\text{LO}$  at  $569$  and  $735 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. Since GaN is transparent to the  $488 \text{ nm}$  excitation, modes of sapphire substrate are visible at  $418$  and  $750 \text{ cm}^{-1}$ .

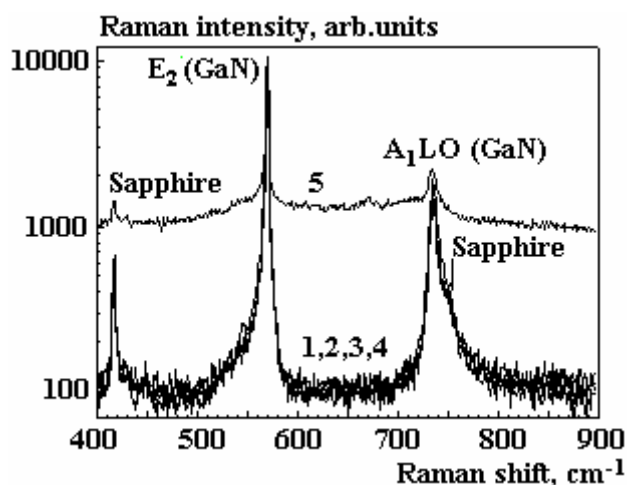


Fig. 3. Raman scattering spectra of n-GaN samples subjected to FIB treatment at doses,  $\text{cm}^{-2}$ : 1 – as-grown, 2 –  $6.6 \times 10^{11}$ ; 3 –  $6.6 \times 10^{12}$ ; 4 –  $8.0 \times 10^{13}$ ; 5 –  $7.7 \times 10^{14}$

The spectra of samples irradiated with ions at doses up to  $8.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  are practically identical to that of as-grown n-GaN specimen. Taking into account that the frequency and width of the phonon bands in Raman spectra of semiconductor compounds are dependent upon the amount of the crystal lattice damage [6], one may conclude that the ion beam treatment at doses up to  $8.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  generates lattice point defects at relatively low densities limited to the surface region of the GaN layer, about 15 nm in our case. The crystalline quality of the material as a whole is negligibly disturbed. According to the data presented in Fig. 3, only the highest dose of irradiation, i.e.  $7.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , leads to pronounced changes in the Raman spectrum. The visible  $488 \text{ nm}$  excitation normally penetrates whole thickness of the  $2.5 \mu\text{m}$  thick GaN layer, however implantation of Ga ions at the doses above  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  reduces optical penetration depth of laser beam and Raman signal becomes more sensitive to the ion bombardment damage on the surface. Note the reduced intensity ratio between GaN and sapphire substrate peaks.

Thus, surface charge lithography proves to be an efficient tool for both micro- and nanostructuring of gallium nitride. Moreover, in case of fabrication of nanostructures with transverse dimensions equal to or less than the double surface depletion layer no undercut etching related to the minority carrier diffusion occurs. We believe that further improvement of GaN growth technology will allow one to fabricate high quality nanostructures by maskless FIB direct writing with subsequent PEC etching.

This work was supported by the Supreme Council for Research and Technological Development of Moldova.

## REFERENCES

1. Tiginyanu I.M. et al., Surface-charge lithography for GaN microstructuring based on photoelectrochemical etching techniques // Applied Physics Letters 2005, **86**, pp. 174102–174105.

2. *Youtsey C. et al.*, Rapid evaluation of dislocation densities in n-type GaN films using photoenhanced wet etching // *Applied Physics Letters* 1999, **74**, pp. 3537–3539.
3. *Weyher J.L. et al.*, Selective Photoetching and Transmission Electron Microscopy Studies of Defects in Heteroepitaxial GaN // *Journal of Applied Physics* 2001, **90**, pp. 6105–6109.
4. *Segev D. and Van de Walle C.G.*, Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces // *Europhysics Letters* 2006, **76**, pp.305–311.
5. *Kočan M. et al.*, Surface Potential at as-Grown GaN(0001) MBE Layers // *Physica Status Solidi* 2002, **B 234**, pp. 773–777.
6. *Sarua A. et al.*, Raman spectroscopy of porous and bulk GaP subjected to MeV-ion implantation and annealing // *Journal of Applied Physics* 2000, **88**, pp. 7006–7012.

*Received 03.12.07*

### **Summary**

It is shown that treatment of GaN epilayers by a low energy low dose focused ion beam with subsequent photoelectrochemical etching represent an efficient tool for GaN nanostructuring. Direct “writing” of surface negative charge trapped by radiation defects allows one to fabricate thin GaN walls with the thickness as low as 100 nm using focused ion beam treatment. The obtained results show that the undercut etching inherent to GaN etching through windows defined by surface charge lithography depends on the depletion length in doped GaN material and does not occur in the structures below critical size of 200 nm in our case.

---

Т.В. Борцой

## ОЦЕНКА РАССРЕДОТОЧЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАДКА

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [bortzoi\\_tudor@yahoo.com](mailto:bortzoi_tudor@yahoo.com)*

Сложность и многообразие факторов, влияющих на процесс формирования электрохимических композиционных и других осадков, обуславливают необходимость практического исследования взаимосвязи между параметрами электрохимической системы и характеристиками осадка. Одним из методологических приемов исследования процесса формирования электрохимических осадков (ЭО) является оценка его рассредоточенных параметров (РП) [1–4 и др.].

Отметим, что к РП относятся показатели, у которых возникают производные, по крайней мере, по одной из координат, а возможно, и по всем трем.

В настоящее время для исследования различных уровней электрохимических объектов в электрохимии используются многочисленные принципы, методы, способы и устройства [1–13 др.], характеризующиеся различными методологическими приемами оценки РП. Однако методы оценки РП не рассматриваются как единая теория исследования с внутренней связью между различными частями, ее составляющими (в особенности применительно к процессам электроосаждения).

Поэтому возникают определенные сложности в расширении возможностей описания, прогнозирования и управления процессом формирования ЭО, а также совершенствования и развития методов, способов и устройств оценки РП [14 и др.] на различных уровнях электрохимических объектов.

Дальнейшее развитие и расширение теоретических и экспериментальных исследований процесса формирования ЭО, по нашему мнению, можно осуществить на основе единой теоретической системы оценки РП, которой присущи внутренние связи между общим и частным, единичным и целым.

Следует отметить, что в некоторых областях науки *оценку РП* рассматривают как предмет исследования и изучают с применением отдельных вспомогательных (межпредметных) дисциплин [15–17 и др.], например статистической физики [15], биометрии [16], эконометрии [17].

Теоретическую систему исследования ЭО можно формировать на основе разработанных нами [1–7] и другими исследователями [8–13 и др.] уровней электрохимических объектов, принципов, методов, способов и устройств оценки РП.

Таким образом, для исследования ЭО наиболее приемлема система, характеризующаяся *методологическим приемом оценки РП*, который может играть роль связующего признака (звена) для единиц ее составных элементов, представляющих уровни электрохимических объектов, принципы, методы, способы, устройства и являющихся частными признаками системы.

Рассмотрим более подробно общие и частные признаки электрохимической системы оценки РП и ее элементов (см. рис. 1).

*Уровни* исследования электрохимических объектов – это *частные признаки* определенного количества единиц системы, например макро- и микропрофиль электрода [1, 4, 8–10 и др.], микро- и наноуровень состава осадка [2, 3, 8, 11, 12], уровень раздела фаз [13] и др. Они также являются общими признаками для определенного количества единиц системы, представляющих собой принципы, методы, способы и устройства для оценки РП.

Таким образом, *уровни электрохимического объекта* играют роль подсистем и являются составляющими элементами (единицами) электрохимической системы исследования. Кроме этого, каждый уровень исследования электрохимического объекта может характеризоваться, по крайней

мере, двумя признаками подсистем. Один из них отражает *принципы сравнения значений РП*, а другой характеризует *способы формирования заданных распределений значений РП*.

Например, сравнение значений РП может осуществляться по принципам сравнения средних величин [2, 3, 8–13], относительных величин [8–13], относительных отклонений значений [1, 4], взаимных распределений значений [2, 3, 8, 9] и другим. Значения РП определенного уровня исследования могут формироваться путем их направленного распределения [5–10], экстремального распределения [9, 10] или иными вариантами.

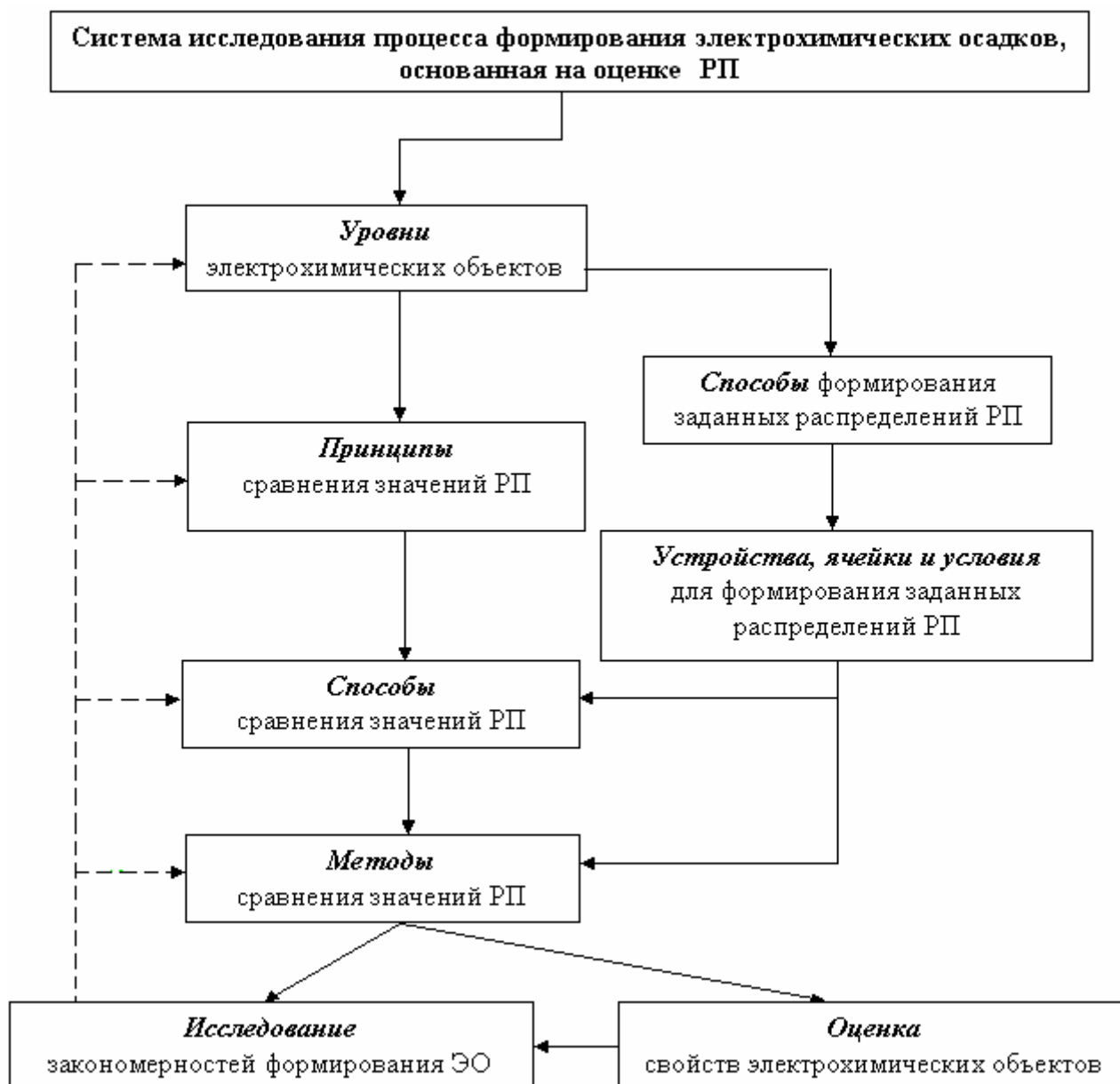


Рис. 1. Структурная схема системы исследования процесса формирования электрохимического осадка, основанная на оценке рассредоточенных параметров

Отметим, что как элемент системы категория «принцип» подразумевает основу действий над значениями РП ЭО для их сравнения.

*Способы сравнения значений РП* являются частными признаками для подсистемы *принципов сравнения значений*. Одновременно они являются и общими признаками для определенного количества методов оценки РП. Таким образом, *способы сравнения значений РП* играют роль подсистемы для принципов сравнения. Например, на основе относительных отклонений  $t_i$  и  $\delta_j$  разработаны способы количественного сравнения значений РП на макроуровне (макропрофиле), выраженные в показателях  $A_B$ ,  $C_B$ ,  $E_B$  и  $H_B$ . Способы качественного сравнения значений РП на макроуровне сфор-

мированы на основе относительных величин электрода (которые характеризуются определенными отношениями между отклонениями  $t_i$  и  $\delta_j$ ), выраженных показателями  $B_B, D_B, F_B, G_B$  [1, 4].

*Способы формирования заданного распределения значений РП* являются частными признаками подсистем уровней исследования. Одновременно они являются и общими признаками для определенного количества устройств, ячеек и условий электролиза. Таким образом, *способы формирования заданного распределения значений РП* играют роль подсистем. Например, элементами (единицами) подсистемы служат устройства для формирования направленного распределения значений РП ЭО [1, 4], ячейки и условия электролиза для сравнительной оценки микро- и макрорассеивающей способности электролитов [1, 4] и др.

Первичными элементами системы или ее базовыми единицами являются *методы оценки РП*, на основе которых можно исследовать свойства электрохимических объектов и закономерности процесса формирования ЭО.

В результате *исследования закономерностей формирования ЭО* можно выявить новые уровни, разработать новые принципы, способы, методы и устройства для оценки РП и перейти на новые ступени и варианты исследования закономерностей их формирования.

Следовательно, электрохимическая система оценки РП обладает способностью *расширяться, развиваться и переходить на новые ступени* исследования ЭО. Кроме этого, ей свойственны функции более глубокого и широкого описания процесса формирования и прогнозирования их свойств [1–4].

Анализом структурной схемы электрохимической системы оценки РП можно установить, что *ее отличительной особенностью и преимуществом* является возможность изучения закономерностей процесса формирования ЭО на различных уровнях электрохимических объектов с применением законов, методов, способов и устройств, заимствованных из электрохимии, математики, математической статистики, а также из других областей знаний. В связи с этим на ее основе можно систематизировать и извлечь необходимую информацию для выдвижения, подтверждения, усовершенствования некоторых областей познания и электрохимических теорий.

Свойства, область возможного применения и значимость теоретической структуры системы можно выявить на основе анализа, например, одной из наиболее общих ее подсистем – уровня макропрофиля электрода. На этом уровне принято сравнивать значения РП в основном по принципу сравнения относительных величин [8–13].

Однако более эффективно это возможно осуществить с использованием разработанных нами принципов сравнения относительных отклонений, определяющих количественные и качественные характеристики способов сравнения РП [1, 4].

Данные способы основываются на сравнении значений относительных отклонений  $t_i$  и  $\delta_j$  одного РП с соответствующими величинами других РП или определении долей геометрических размеров участков электрода с определенными отношениями между ними [1, 4].

На основе описанных способов сравнения РП нами был разработан ряд методов оценки связи между РП, в том числе  $A_B, A'_B, B_B, B'_B, C_B, C'_B, D_B, D'_B, E_B, F_B, H_B, G_B, \gamma_B, \eta_B$ , которые позволяют исследовать с высокой степенью достоверности различные стороны процесса формирования гальванических осадков [1, 4].

Макроуровень, являющийся одной из категорий системы исследования ЭО, характеризуется также способами формирования заданных распределений значений РП, например направленных.

При изучении процессов формирования направленного распределения значений РП группой исследователей разработан ряд устройств, ячеек и условий получения покрытий [5–10].

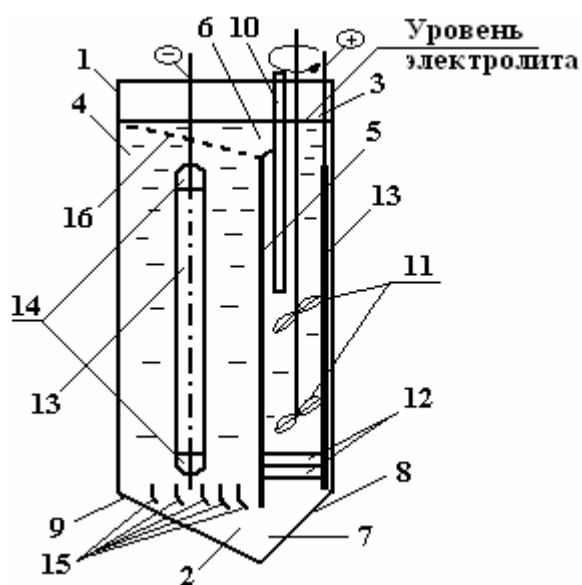
Например, разработаны новые типы устройств (рис. 2, а, б, в) – открытый электролизер с разделенными вертикальной перегородкой катодным и анодным пространствами [5–7]. Перегородка образует с уровнем электролита и дном электролизера горизонтальные соединительные пространства.

В таких устройствах имеется возможность размещать электроды в различных зонах электролизера, а также изменять их положение относительно друг друга и разделяющей перегородки, что позволяет расширить варианты исследования процесса формирования электрохимических композиционных материалов (ЭКМ).

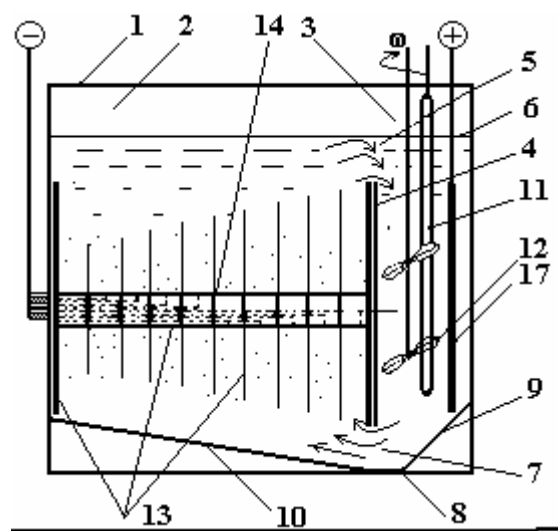
С целью получения ЭКМ и экспериментальной проверки способов формирования направленных распределений значений РП было разработано устройство (см. рис. 2, а) [5, 6], состоящее из вертикального катода, открытого электролизера (1) с дном (2), анодным (3) и катодным пространствами (4). Пространства частично разделены между собой перегородкой (5), которая образует щели с уров-

нем электролита (6) и дном электролизера (7). Перегородка (5) служит для создания условий формирования направленных распределений РП ЭКМ. Устройство позволяет изучать разделяющиеся восходящие и нисходящие потоки электролита-суспензии. Для более равномерного распределения гидродинамических потоков в катодном пространстве дно электролизера (2) изготовлено в форме эксцентричного бункера с малой стенкой (8) под анодным пространством (3) и с большой стенкой (9) под катодным пространством (4). В анодном пространстве (3) устанавливаются элементы термостатирования (10), механизм прокачивания электролита-суспензии (11) и элементы (12) для равномерного распределения потока по ширине ячейки. В пространстве (4) устанавливаются катод (13), элементы (14) для стабилизации потока в прикатодной области и элементы (15) и (16) для выравнивания потока в катодном пространстве, состоящие соответственно из направляющих лопаток и сетки.

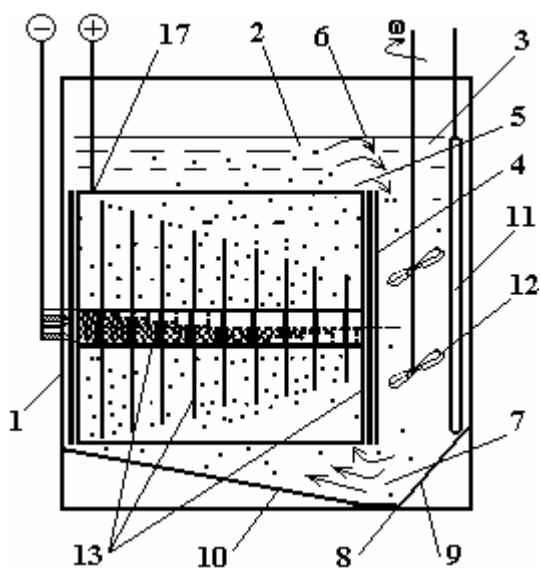
Описанное устройство работает следующим образом. Механизмом (11) формируется поток электролита, который циркулирует через анодное (3) и катодное (4) пространства. В нижней части анодного пространства поток равномерно распределяется элементами (12) по ширине нижней части катодного пространства (3). Из нижней части катодного пространства (3) поток электролита-суспензии равномерно и однородно распределяется в катодном пространстве при помощи направляющих лопаток (15) и решетки (16).



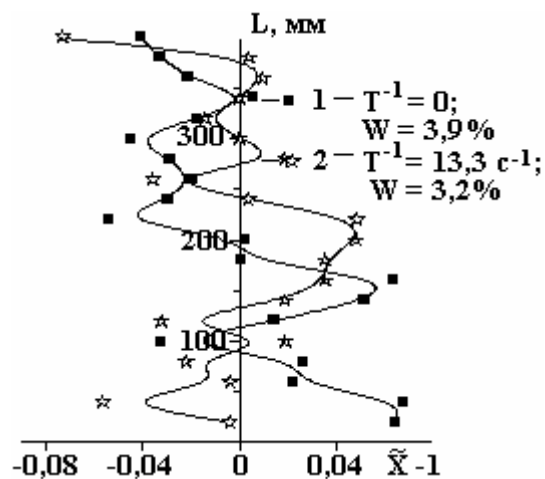
a



б



в



1 -  $DF = 0$ ;  $pH = 1,5$ ;  $i_k = 40 A/\partial m^2$ ;  $T = 50^\circ C$ ;  
 2 -  $DF = 0$ ;  $pH = 1,5$ ;  $i_k = 20 A/\partial m^2$ ;  $T = 50^\circ C$

г

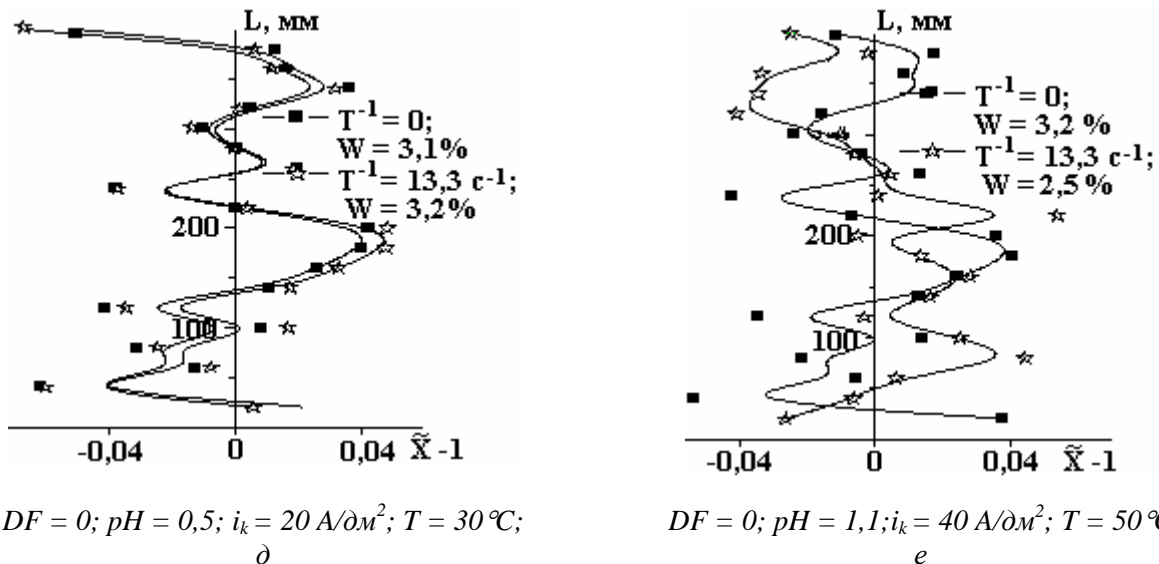


Рис. 2. Устройства (а), (б) и (в) для исследования ЭКМ и распределения в ячейке (а) и по длине катода относительных величин  $\tilde{x}$  для осадка железа (з), (д) и (е)

Оценка достоинств технического решения одного из устройств, представленного на рис. 1,а и позволяющего усовершенствовать методы исследования ЭКМ, осуществлена по результатам экспериментов, полученных при различных условиях электролиза путем определения влияния скорости потока, равномерности распределения частиц ДФ в электролите и степени распределения количества железного осадка на катодной поверхности.

Представленные экспериментальные данные (см. рис. 2,з,д и е) показывают влияние режимов процесса железнения на распределение объема осадка по длине катода, интенсивность перемешивания электролита  $T^{-1}$  и коэффициент вариации  $W$  количества осадка железа. Коэффициент вариации для данных условий опытов рассчитан по формуле [15]:

$$W = (s_x / \bar{x}) \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $s_x$  – среднее квадратичное отклонение статистической совокупности  $X$ ;  $\bar{x}$  – среднее значение статистической совокупности  $X$ .

Для более наглядной оценки результатов экспериментов значения распределяемых объемов на рис. 2, з,д и е представлены в относительных величинах  $\tilde{x}_i - 1$ , где  $\tilde{x}_i = x_i / \bar{x}$ . Кривая 1 представляет распределение железного осадка в условиях перемешивания электролита, а 2 – без перемешивания.

Как видно из результатов эксперимента (см. рис. 2,з,д и е), независимо от гидродинамического режима и условий электролиза, равномерность распределения объема железа по длине катода (400 мм) не превышает  $W_m = 2,5 - 3,9\%$  и подтверждает более высокую равномерность в сравнении с известными аналогичными устройствами.

Для изучения влияния гидродинамических режимов, направленности и скорости потока, силовых и концентрационных полей и других факторов было использовано разработанное устройство [7] (см. рис. 2,б и в) с горизонтальным катодом. Оно отличается от ранее описанного тем, что разделяющая перегородка (4), катод (14) пластины (13) образуют катодный блок (см. рис. 2,б).

Такая гидродинамическая система позволяет перераспределять и управлять потоком электролита к каждой секции катода путем формирования в их области одинаковых (см. рис. 2,б) или различных (см. рис. 2,в) скоростей потока. При необходимости исследования влияний гидродинамического режима или конструктивных особенностей электролизера на процесс формирования осадка анод может быть установлен и в пространстве катодного блока.

Таким образом, представленные устройства позволяют формировать на макроуровне (макропрофиле) электрода условия для направленного распределения значений основных показателей процесса осаждения ЭО, например для первичных и вторичных распределений плотности тока, скорости потоков, количества дисперсной фазы и др.

Область действия и возможности применимости системы оценки РП можно выявить анализом общности ее составных элементов с элементами аналогичных исследовательских систем других областей знания. Например, ее методы могут быть охарактеризованы как минимум тремя ступенями общности.

К наиболее общим методам, относящимся к широкому множеству методов исследования РП, можно отнести методы исследования связи РП на макроуровне ( $A_B, B_B, C_B, D_B, E_B, F_B, H_B, G_B, \gamma_B, \eta_B$  [1],  $A'_B, B'_B, C'_B, D'_B$  [4] и др.). Эти методы основываются на общих статистических законах и включают такие категории, как статистические единицы, совокупность, комплекс, отклонение, относительные параметры и др.

К методам средней степени общности, называемым иногда «методами среднего радиуса действия» и относящимся к небольшому подмножеству задач различных областей, можно отнести методы исследования РП на микроуровне ( $\bar{S}, \bar{S}, S_B, N_S, \bar{p}_V, V_B, N_k$  [2, 3] и др.), так как они применимы для исследования РП для многих классов периодических сред.

К самой низкой степени общности, касающейся решения узкого класса задач, можно отнести методы формирования условий для сравнительных исследований РП на макро- и микроуровне, применяемые для оценки рассеивающей способности электролита и других свойств электрохимических объектов [8, 9 и др.].

Таким образом, на основе предложенной системы оценки РП можно исследовать степень влияния различных факторов электролиза на *закономерности процесса формирования ЭКМ* путем оценки взаимосвязи между РП, а также выявить *свойства некоторых объектов электрохимической системы*, например электролизеров, макро- и микрорассеивающей способности электролита, или формировать функциональный состав ЭО и др.

#### **Выводы**

1. Система, созданная с целью исследования процесса формирования электрохимических осадков и основанная на методологических приемах оценки рассредоточенных параметров, представляет собой единое целое и характеризуется внутренними связями.

2. Элементами системы, представляющей общие и частные признаки, являются уровни электрохимических объектов, принципы, способы, методы и устройства для оценки рассредоточенных параметров. Они характеризуются высокой общностью с элементами аналогичных систем исследований из других областей знаний.

3. Важной особенностью и преимуществом представленной системы исследования является возможность изучения закономерностей процесса формирования электрохимических осадков на различных уровнях электрохимических объектов с применением методов, способов и устройств оценки рассредоточенных параметров, заимствованных из электрохимии, а также других областей знаний.

4. Система раскрывает возможности дальнейшего *развития, расширения, углубления и перехода на новые ступени* совершенствования теоретических и экспериментальных исследований электрохимического осадка, повышая тем самым уровень точности и достоверность полученных результатов.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Борцой Т. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 24–36.
2. Борцой Т. Структурная оценка электрохимических композиционных материалов // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 20–23.
3. Борцой Т. Характеристики распределения дисперсной фазы в электрохимической композиции // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 10–14.
4. Борцой Т. Возможности развития статистических методов оценки рассредоточенных параметров электрохимических осадков на макроуровне // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 67–74.
5. Borțoi T. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale. B.I. MD, №1674. BOPI №5/2001.
6. Borțoi T. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale. B.I. 2530 MD, BOPI № 8/2004.
7. Borțoi T. Celulă pentru determinarea capacității de repartiție a electrolitului. B.I. 2778 MD, BOPI №5/2005.
8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.



9. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч.1. Под ред. проф. докт. техн. наук В.И. Лайнера. М.: Металлургия, 1972.
10. Бобанова Ж.И., Ющенко, С.П., Яковец И.В., Яхова Е.Ф., Дикусар А.И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хула с вращающимся цилиндрическим электродом // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 1–15.
11. Dikusar A., Globa P., Redkozubova O., Sidelnikjva D., Sirbu L., Vieru V., Tiginyanu I. Kinetics of Metal Deposition in the Process of Electro less Fabrication of Porous InP-Cu Nanocomposite. *Electrochemic and Solid State Lett* 8(3) 2005. P. 51–53.
12. Дикусар А.И., Глоба П.Г., Редкозубова О.О., Сидельникова С.П., Сырбу Л., Тигиняну И.М. Кинетика металлизации и рассеивающая способность электролитов при получении нанокомпозитов на основе  $A^{III}B^V$  // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 4–9.
13. Точицкий Т.А., Федосюк В.М., Касютич О. И. О механизме формирования структуры и внутренних напряжений в мультислойных Со/Cu-пленках // Электрохимия. 1996. 32. № 6. С. 769–773.
14. Mihai N. *Introducere în filozofia și metodologia științei*. ARC, Chișinău. 1996, 160 p.
15. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
16. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш.шк., 1990. 352 с.
17. Zaman C. *Econometria / Pro Democrația*. 1998. 300 p.

Поступила 23.07.07

### Summary

In work the system created with the purpose of research of process of formation of electrochemical deposits and based on methodological receptions of an estimation of dispersed parameters is submitted, represents a single whole and is characterized by internal communications{connections}. It is established, that by elements of the system representing the general{common} and private{individual} attributes, are: levels of electrochemical objects, principles, ways, methods and devices for an estimation of the dispersed parameters. They are characterized by a high generality with elements of similar systems of researches from other fields of knowledge. The important feature and advantage of the submitted system of research is the opportunity of studying of laws of process of formation of electrochemical deposits, at various levels of electrochemical objects, with application of methods, ways and devices of an estimation of the dispersed parameters borrowed from electrochemistry, and also other fields of knowledge. The system opens opportunities of the further *development, expansion, a deepening and transition to new steps* of perfection theoretical and experimental researches of an electrochemical deposit, raising thus a level of accuracy and reliability of the received results.

---

В.Ф. Гологан\*, Ж. И. Бобанова\*, С. Х. Ивашку\*, Г.Ф. Володина\*,  
В. А. Мазур\*\*, Б. М. Пушкаш\*\*

## МОРФОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕДИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ С ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫМ УСТРОЙСТВОМ

\*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Молдова, [Bobanova@phys.asm.md](mailto:Bobanova@phys.asm.md)

\*\*Центр метрологии и автоматизации научных исследований АНМ,  
ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД-2028, Молдова

В опубликованных ранее работах отмечались особенности электрохимического процесса осаждения покрытий в случае применения индуктивно-емкостных устройств (ИЕУ) [1, 2]. Показано, что при изменении параметров устройства (индуктивности и емкости) потенциал катода может смещаться как в более положительную область, так и в более отрицательную. Таким образом, появляется возможность управления электрохимическим процессом посредством варьирования параметров L, C устройства при сохранении постоянными остальных условий электролиза (состава и температуры электролита, плотности тока и др.).

Установлена взаимосвязь между плотностью тока, потенциалом электрода и характеристиками спектра переменных составляющих. При значениях L, C, вызывающих наибольшее смещение потенциала катода в более положительную область, возрастали количество составляющих спектра и ширина частотного диапазона, а их амплитуда увеличивалась в 1,5–2 раза [2].

Такие условия электролиза благоприятствовали повышению плотности тока, а значит, и производительности процесса. Кроме того, при оптимальных условиях осаждения были получены покрытия с более совершенной структурой и улучшенными физико-механическими свойствами [1].

При воздействии ИЕУ на процесс осаждения меди из сульфатного электролита ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 250 \text{ г/л}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г/л}$ ) потенциал катода изменялся в широких пределах (~100 мВ при  $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$ ), что существенно отражалось на морфологии и структуре покрытий [2]. Однако эти опыты проводились при осаждении с ограниченным диапазоном изменения условий.

С учетом широкого распространения гальванических медных покрытий в промышленности для увеличения объема данных о влиянии параметров вышеуказанного устройства и условий электролиза на формирование осадков были проведены дополнительные исследования.

### Методика проведения исследований

Покрытия осаждались из сульфатных (№ 1–3) и борфтористоводородного электролитов (№4) при плотностях тока  $i_k = 1-10 \text{ А/дм}^2$  и температуре раствора 20°C (таблица).

*Состав исследованных электролитов*

№ п/п	Содержание компонента, г/л				
	Сульфат меди	Серная кислота	Фторборат меди	Борная кислота	Борфтористоводородная кислота (свободная)
1	250	50	–	–	–
2	112	159	–	–	–
3	50	450	–	–	–
4	–	–	35-40	15-20	15-18

Как и в предыдущих исследованиях, для нанесения покрытий использовались источник тока, включающий однофазный трансформатор мощностью в 40 Вт, с блоком выпрямления и индуктивно-емкостное устройство [2]. Параметры контура были выбраны таким образом, чтобы потенциал электрода максимально сдвигался в более положительную область.

Поляризационные изменения проводили в гальваностатическом режиме при ступенчатом изменении тока с выдержкой при каждой установке в течение 30 сек [2, 3]. Покрытия осаждались на

платиновый электрод. Величину тока устанавливали с помощью магазина сопротивлений согласно показаниям вольтамперметра типа М209. Измерение потенциала катода осуществлялось вольтметром модели В7-27А/1, а переменные составляющие тока в цепи источник питания – ванна регистрировали при помощи частотного анализатора С4-56.

В стандартном режиме покрытия осаждались на образцы из фольгированного стеклотекстолита с площадью 0,02–0,04 дм<sup>2</sup> в течение 1,5 часа при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. При других плотностях тока время опытов рассчитывали пропорционально выбранной силе тока.

Для изучения морфологии покрытий применялись сканирующие электронные микроскопы Tesla BS-340 и TESCAN. Определение локального химического состава было выполнено при помощи систем SEM и INCA Energy EDX. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Дрон-5 в кобальтовом излучении.

#### Результаты и их обсуждение

При осаждении покрытий из универсального сульфатного электролита № 1 подключение ИЕУ оказывало заметное влияние на морфологию медных покрытий: у осадков, полученных при плотностях тока до 4 А/дм<sup>2</sup>, вместо пирамидального роста, наблюдаемого на поверхности покрытий, осажденных без ИЕУ, образовывались кристаллические агрегаты с четкими гранями [2]. Увеличение плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup> вызывало в обоих случаях рост покрытий в виде «сферолитов», однако в случае применения устройства они были больших размеров. Кроме того, заметно отличалась их морфология (рис. 1): на «сферолитах», полученных только с применением источника питания, наблюдались мелкие структурные элементы полусферической формы (рис. 1,а), при подключении ИЕУ они были «волоконистого» типа с определенной ориентацией (рис. 1,б).

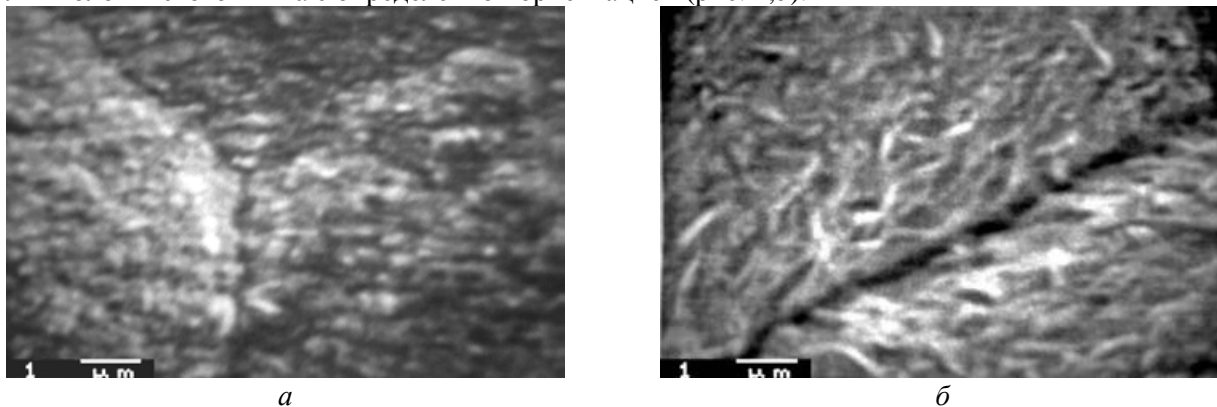


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 1, при  $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$ : а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

На поверхности покрытия, полученного из более разбавленного сульфатного электролита № 2 без подключения ИЕУ, происходило образование кристаллических агрегатов, которые заметно отличались между собой (рис. 2,а). При осаждении с использованием источника тока, соединенного с контуром, их размеры возрастали, они были более однородные, что указывало на упорядочение процесса роста покрытия (рис. 2,б). Увеличение плотности тока (3 А/дм<sup>2</sup>) приводило к измельчению вышеуказанных агрегатов.

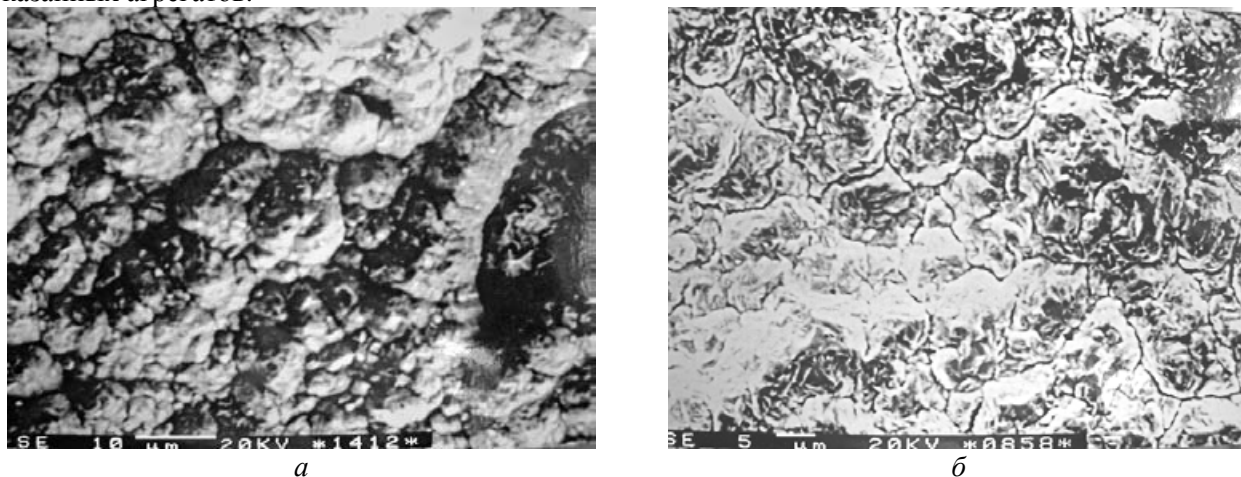
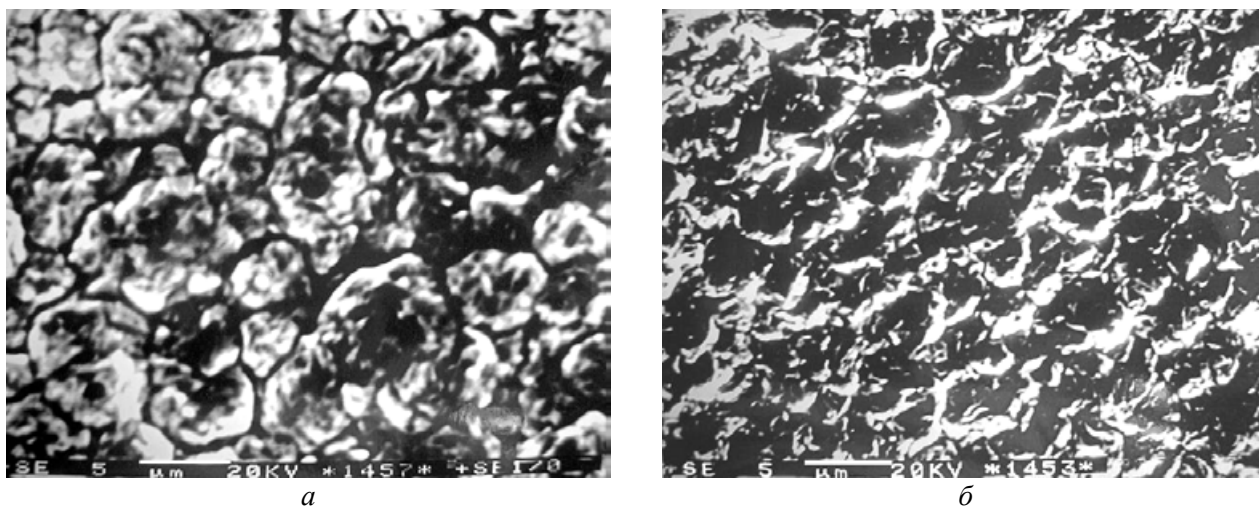


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 2, при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ : а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

Более контрастное отличие отмечалось между покрытиями, полученными из этого же электролита, осажденными на полированную подложку из нержавеющей стали в производственных условиях от 3-фазного источника питания и с подключением параллельного контура ранее описанной конструкции [1, 4]. В первом случае поверхность медного осадка состояла из полусфер, которые значительно отличались по своим размерам (рис. 3,а). Во втором – покрытие представляло собой ряд плоских кристаллических агрегатов идентичных размеров, что способствовало снижению шероховатости поверхности, повышению пластичности и прочности (рис. 3,б) (качественная оценка пластичности и прочности проводилась по количеству перегибов медной фольги, отделенной от подложки). Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о значительном воздействии ИЕУ на морфологию поверхности осадка меди при прочих одинаковых условиях электролиза.



а

б

Рис. 3. Морфология поверхности покрытий на фольге, полученных из электролита № 2, при  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ : а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

Необычный характер роста покрытия был установлен при дальнейшем уменьшении концентрации сульфата меди и увеличении содержания серной кислоты (электролит № 3).

В отсутствие индуктивно-емкостного контура медь осаждалась островками ограниченного размера, которые размещались на значительном расстоянии друг от друга, а также в виде дендритов (рис. 4,а).

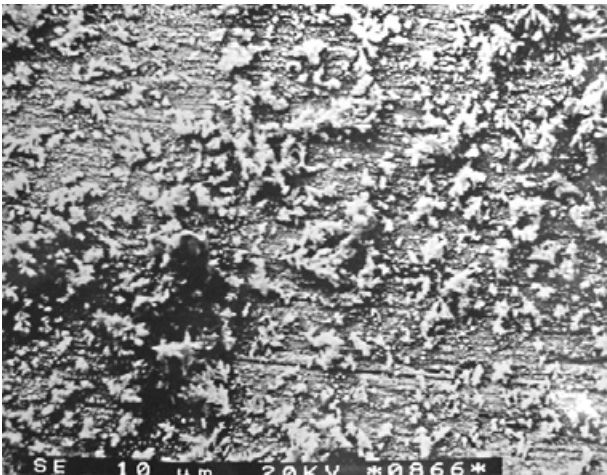
С подключением ИЕУ на поверхности медных покрытий, осажденных при плотности тока  $1,5 \text{ A/дм}^2$ , образовывались агрегаты необычной шарообразной формы диаметром до 30 мкм, которые находились на расстоянии до 15 мкм и более друг от друга. Они, как правило, не контактировали между собой, что свидетельствует об ограниченном количестве активных центров кристаллизации и уменьшении скорости образования зародыша (рис. 4,б). При соприкосновении поверхностей этих агрегатов могло произойти их срастание. После образования первого слоя покрытия на их поверхностях возникали активные центры, которые благоприятствовали формированию нового слоя «сфер». В отдельных местах поверхности образца были замечены кристаллы с квадратным поперечным сечением (рис. 4,б).

Увеличение плотности тока ( $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ ) интенсифицировало процессы роста и разрушения вышеуказанных образований, что привело к возрастанию количества кристаллов разнообразных форм и размеров на поверхности образца (рис. 4,в).

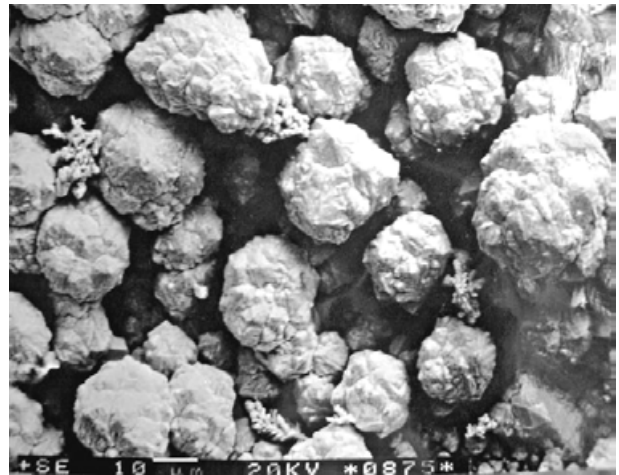
«Сфероиды», видимо, представляют собой кристаллические агрегаты, состоящие из ядра и периферии и при разрушении разделяющиеся на ряд кристаллов, которые остаются на поверхности образца (рис. 4,в). Как «сферы», так и кристаллы легко отрывались от основы при незначительных усилиях (при притирании тампоном). Не исключено, что отдельные кристаллы являлись результатом продолжения роста образовавшихся микрокристаллов на активных центрах. Кроме того, «сфероиды» вырастали и на поверхностях кристаллов (рис. 4,в). На поляризационной кривой наблюдается значительный сдвиг потенциала катода в более отрицательную область (до  $-500 \text{ мВ}$  при  $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$ ), причем из-за нестабильности осаждения потенциал электрода изменялся в широких пределах ( $25-50 \text{ мВ}$ ).

На поверхности кристалла наблюдались плотно расположенные растущие полусферические микроагрегаты (рис. 4,з), которые состояли из более мелких структурных составляющих величиной  $\sim 10-15 \text{ нм}$  (рис. 4,д). Подробное изучение разрушенного участка кристалла показало, что указанная

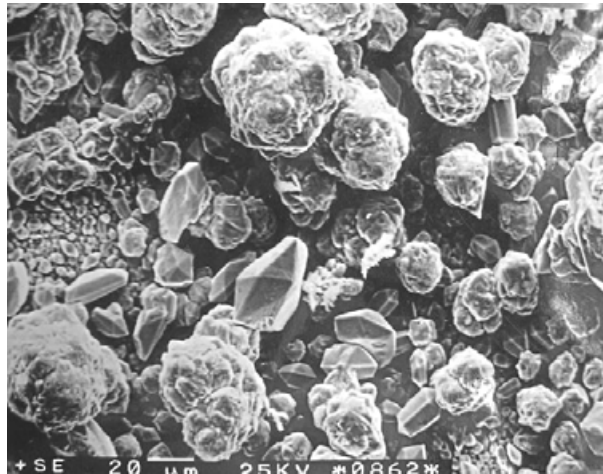
поверхность состоит из структурных элементов вытянутой формы (рис. 4,е), содержащих более мелкие элементы, величина которых не отличалась от вышеупомянутых (рис. 4,д,ж).



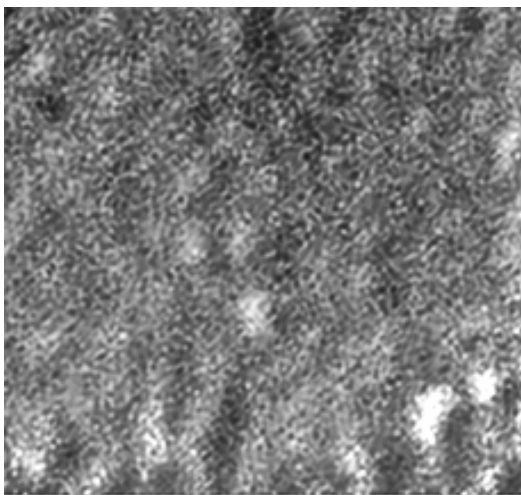
а



б

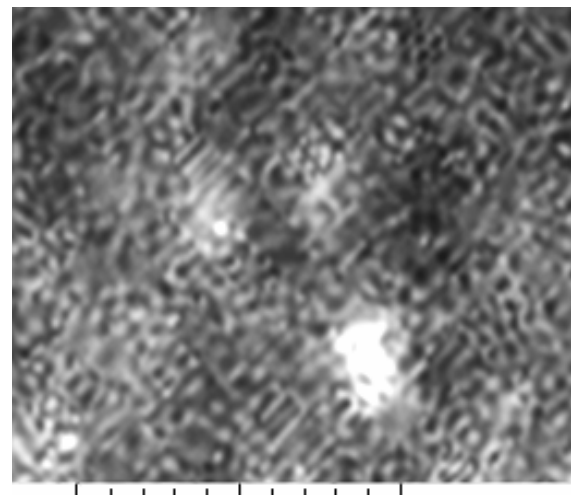


в



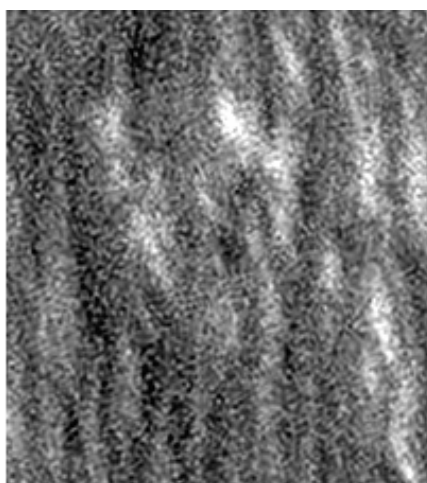
1 μm  
SEM MAG: 43,49 kx DET: SE Detector  
HV: 30,0 kV

г



0,5 μm  
SEM MAG: 43,49 kx DET: SE Detector  
HV: 30,0 kV

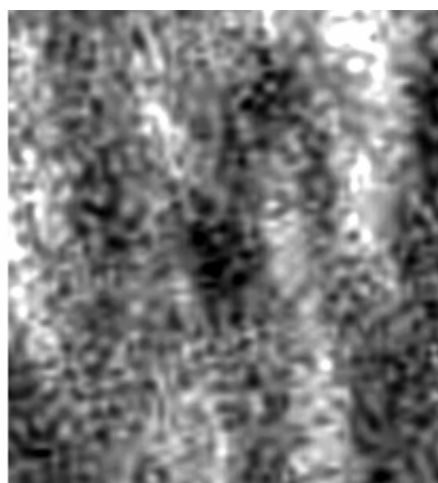
д



1 μm

SEM MAG: 25,77 kx DET: SE Detector  
HV: 30,0 kV

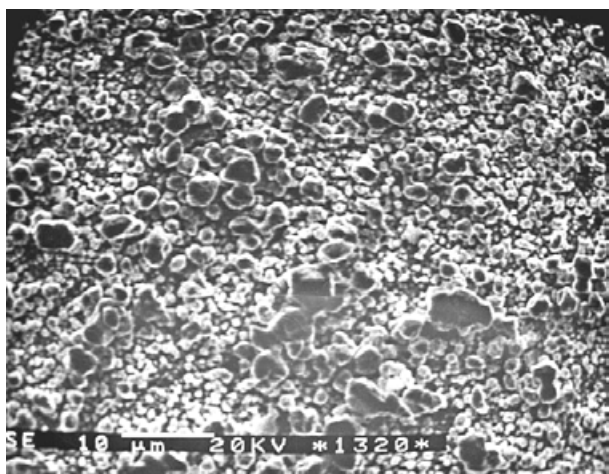
*e*



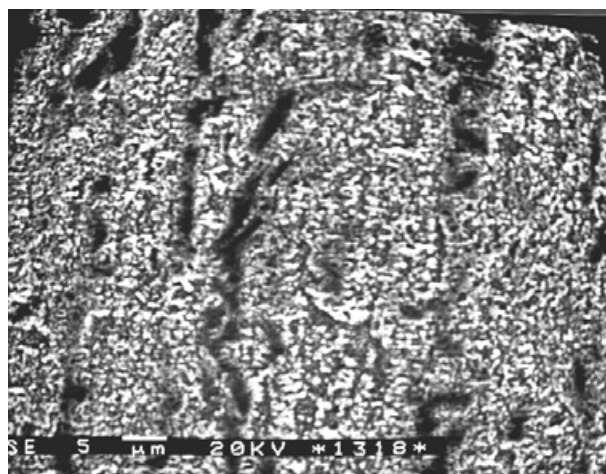
0,5 μm

SEM MAG: 25,77 kx DET: SE Detector  
HV: 30,0 kV

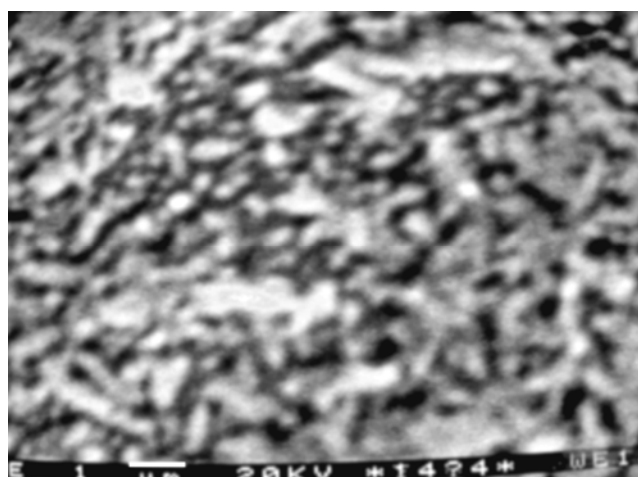
*ж*



*з*



*и*



*к*

Рис. 4. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 3: а – без подключения LC-устройства при  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ ; б – с устройством при  $i_k = 1,5 \text{ A/дм}^2$ ; в – то же при  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ ; г – то же на поверхности кристалла; д – то же; е – то же при разрушенной поверхности кристалла; з – то же при плотности  $i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$ , и – то же при  $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$ ; к – то же

Более детальное рассмотрение показало, что поверхность является однородной и на ней отсутствуют разделительные границы между кажущимися, более крупными структурными составляющими (рис. 4,з), что, видимо, связано с шероховатостью поверхности и особенностями съемки.

На дифрактограмме исследуемого образца присутствуют только линии дифракционного спектра меди (рис. 5). Однако микрохимический и рентгеновский анализатор показывает наличие углерода кроме меди (рис. 6). Его включение сложно объяснить, принимая во внимание выбранные условия электролиза. Поэтому для определения причин, вызвавших включение углерода, необходимы дополнительные исследования.

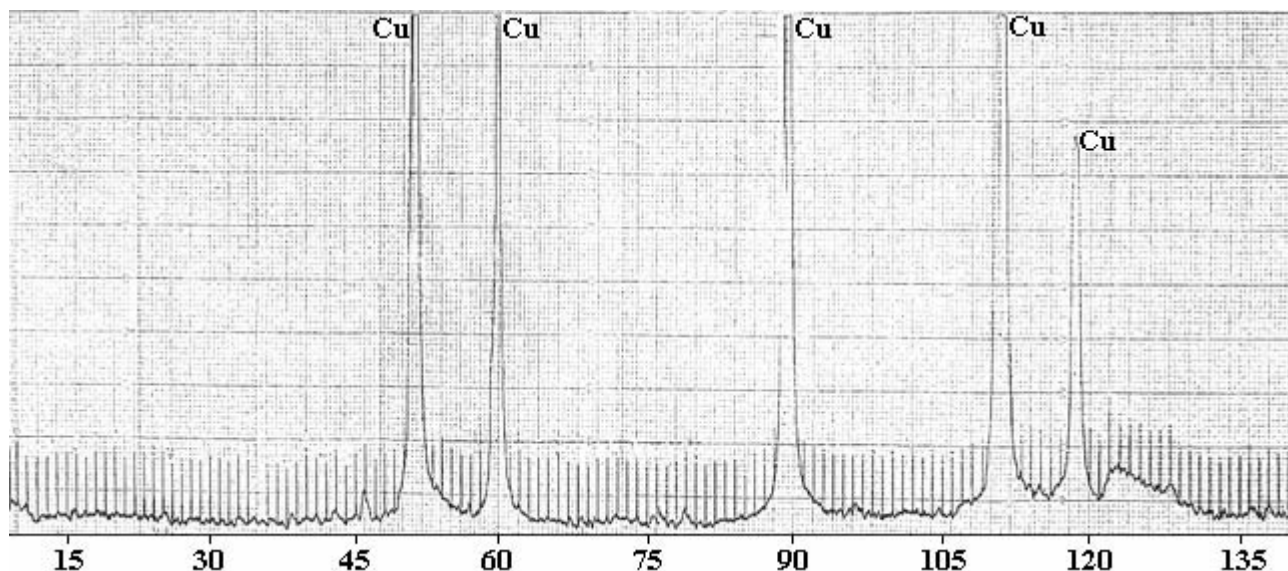


Рис. 5. Дифрактограмма поверхности покрытий, полученных из электролита № 3, при  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$

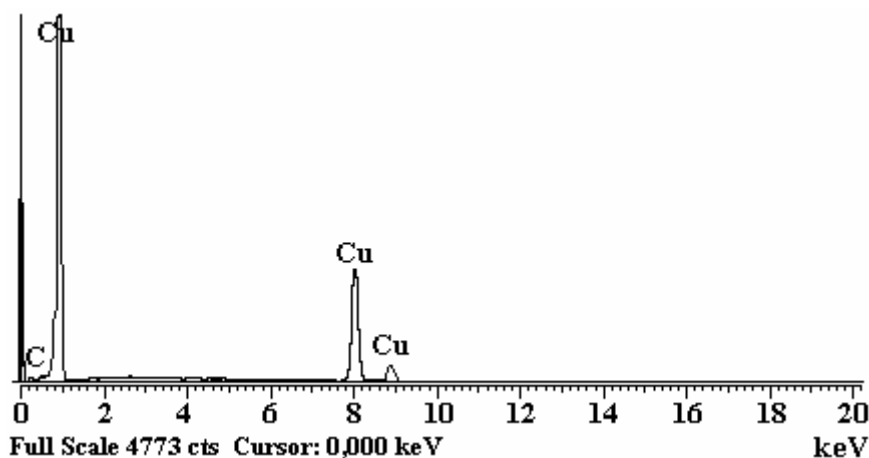


Рис. 6. Локальный микрохимический анализ покрытий, полученных из электролита № 3, при  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$  ( $C = 3,47 \%$  вес.)

На поверхности образцов, покрытых при плотности тока  $2,5 \text{ A/дм}^2$ , были обнаружены только кристаллы различных форм и размеров (рис. 4,з). Большинство из них имели квадратное поперечное сечение. Отсутствие сфероидов подтверждает высказанное ранее предположение о возможности роста кристаллов из микрокристаллов как на активных центрах подложки, так и на вновь образовавшихся поверхностях.

Видимо, в этом случае из-за возрастания перенапряжения увеличивалось количество зародышей, обеспечивших рост множества разнообразных кристаллов. В отдельных местах заметны большие агрегаты, которые могли образоваться в результате "срастания" соседних кристаллов (рис. 4,з).

Дальнейшее повышение плотности тока ( $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$ ), возможно, привело к еще большему увеличению количества зародышей, которые, разрастаясь, обеспечили осаждение меди на больших участках образца. Другие формы роста отсутствовали. Изучение этих покрытий показало, что они

состояли из однородных структурных составляющих, равномерно распределенных по поверхности (рис. 4,к).

При анализе условий формирования двухмерного или трехмерного зародыша установлено, что вначале, особенно при низких перенапряжениях, энергетически предпочтительно образование зародыша с некристаллической структурой [5, 6]. Эти небольшие частицы более устойчивы, чем обычные кристаллические зародыши, и энергетически выгодна для них сферическая форма. Из-за нестационарности процессов зарождения и роста происходит изменение потенциала катода во времени, что предопределяет образование на активных центрах устойчивых зародышей и их рост за счет накопившихся адатомов и присоединения разрядившихся атомов металла к растущим кластерам. Изменение концентрации адатомов сказывается на величине перенапряжения, которая в свою очередь влияет на образование новых зародышей [5].

Если кластеры полусферической формы растут на большом расстоянии друг от друга, то их радиус зависит от диффузионных  $(cDzF)^{-1}$  и электрохимических  $(\exp(azF\eta)(i_0r)^{-1})$  факторов [5, 7]. В этом случае перенапряжение определяется размером кластера, а при их срастании большое влияние на рост покрытия могут оказывать диффузионные факторы [7], а также толщина диффузионного слоя, с чем связано в дальнейшем возрастание перенапряжения.

При образовании большого количества мелких зародышей и сравнительно высоких перенапряжениях вначале диффузионные факторы оказывают большее воздействие, в результате чего происходят перекрытие диффузионных зон, сглаживание величины потенциала, изменение плотности тока в соответствии с величинами вновь образовавшихся зародышей, что приводит к выравниванию их размеров [5, 7].

В дальнейшем на аморфных полусферических островках образуются микрокристаллы и в результате их роста формируются кристаллы различных типов [6].

Как было отмечено выше, при выбранных условиях опыта в случае нанесения покрытия без ИЕУ медь практически не осаждалась. Такая же картина наблюдалась при подключении только индуктивности, несмотря на то что из-за ее влияния в цепи источник-ванна происходило: выравнивание пульсации основного тока, сдвиг потенциала катода в более отрицательную область и подавление переменных составляющих. После присоединения емкости, видимо, изменились динамические условия протекания электрохимического процесса. При различных плотностях тока возникли благоприятные условия для новых форм роста покрытий в виде шаровидных кристаллических агрегатов, крупных кристаллов и тонких слоев покрытия.

Новые условия осаждения, очевидно, предопределили значения электрохимических и диффузионных факторов, механизм их влияния, а следовательно, и морфологию роста.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что при варьировании условиями электролиза и параметрами ИЕУ возможно получение осадков, обладающих структурой, отличной от известных. Это утверждение подтверждается и результатами исследования морфологии покрытий, полученных из борфтористоводородного электролита № 4.

В отличие от предыдущих опытов при снятии поляризационных кривых потенциал катода изменялся только в положительной области. Оптимальные значения  $L$ ,  $C$  вызвали сдвиг потенциала электрода при  $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$  на 20 мВ в более положительную область.

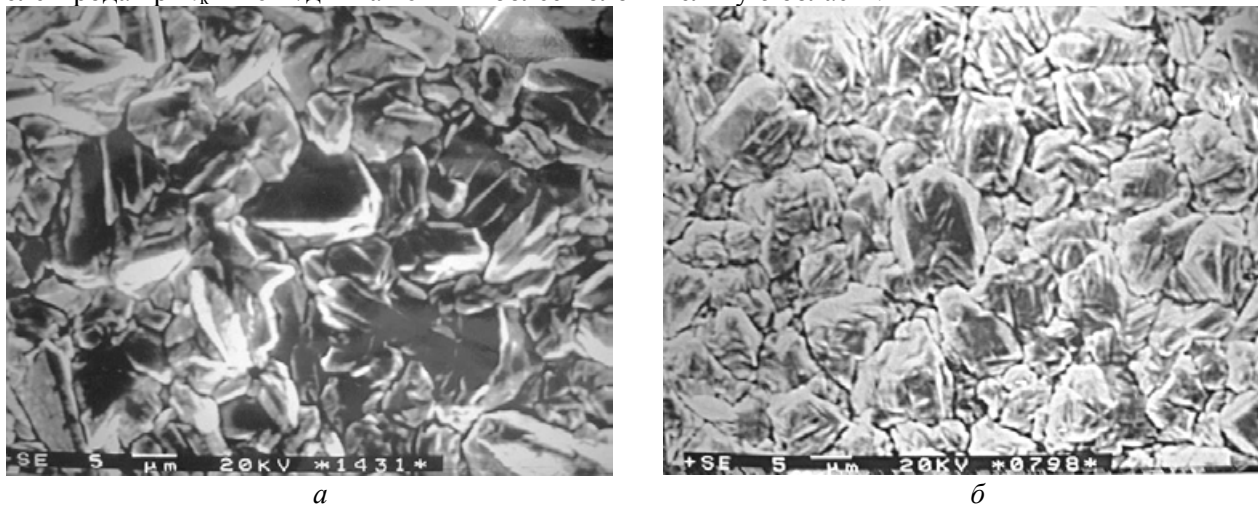


Рис. 7. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 4, при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ : а – без подключения LC-устройства; б – с устройством



На поверхности покрытия, полученного только от источника питания, при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$  наблюдалось стремление к пластинчатому росту, поверхностные фрагменты располагались хаотически и значительно отличались по своей конфигурации (рис. 7,а). Такая морфология покрытия, видимо, связана с его преимущественным образованием по механизму слоистого роста [8].

Подключение индуктивно-емкостного устройства вызвало существенное изменение механизма формирования покрытия. На поверхности осадка образовались близкие по своим размерам кристаллические агрегаты с явно выраженной ориентацией и четкими гранями (рис. 7,б). Морфологические элементы таких покрытий состояли из отдельных кристаллов с квадратным поперечным сечением, которые в основном располагались перпендикулярно к подложке. Они во многом напоминали уже описанные кристаллы, однако обладали меньшими размерами. Увеличение плотности тока ( $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$ ) не изменило характера роста покрытия, однако кристаллические агрегаты измельчались, а отдельные грани были округленными. Образование таких покрытий, видимо, связано с упорядочением электрохимического процесса, то есть синхронизацией отдельных стадий осаждения, благодаря воздействию ИЕУ. Такое влияние контура стало возможным, так как электрохимический процесс является дискретным и на него оказывают влияние многочисленные факторы, определяющие электродную кинетику, а значит, структуру и физико-механические свойства покрытий [9, 10].

Эти исследования еще раз показали, что путем подбора параметров L, C рассматриваемых устройств, а также подбора состава электролита, режимов и других условий осаждения возможно получение принципиально новых, оригинальных по своим свойствам покрытий, что позволит значительно расширить область применения гальванических покрытий, а также разработать более эффективные технологические процессы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф. Управление электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами (обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 39–43.
2. Гологан В. Ф., Бобанова Ж. И., Иваишу С. Х., Попов В. А., Мазур В. А. Особенности процесса осаждения гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 12–16.
3. Ваграмян Н. Т., Жемагорцяц М. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука. 1969. 198 с.
4. А.С. 1621559 (СССР). Устройство для электрохимических процессов // Гологан В. Ф., Унгурияну В. М., 1990.
5. Викарчук А. А., Воленко А. П. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 339–344.
6. Викарчук А. А., Воленко А. П., Гамбург Ю. Д., Свиденко В.И. Начальный этап трехмерного зародышеобразования пентагональных кристаллов // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 9. С. 1120–1124.
7. Гамбург Ю. Д. Кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 387 с.
8. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
9. Фрумкин А. Н., Андреев В. Н., Богуславский Л. И. и др. Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. 376 с.
10. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем (обзор) // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 1. С. 3–24.

Поступила 17.08.07

#### Summary

Varying of parameters of inductance-capacitor device, as well as varying of solution composition and current density allow to get copper coating with original surface morphology.

П.С. Орлов

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА НАРУЖНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СТАЛЬНЫХ ТРУБ КАТОДНО-ЗАЩИЩЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

ФГОУ ВПО Ярославская государственная сельскохозяйственная академия,  
Тутаевское шоссе, 58, г. Ярославль, 150042, Ярославская область, Россия,  
[nauka@ygsxa.yaroslavl.ru](mailto:nauka@ygsxa.yaroslavl.ru)

### Введение

Визуальное обследование извлеченных из грунта в точках дренажа станций катодной защиты плетей газопроводов позволило выявить значительные отслоения пленочного гидроизоляционного покрытия 1 по нижней образующей трубе 2 в зоне нахлестов гидроизоляционной ленты на предыдущий виток с образованием гофра 1 (рис. 1.). Стрела провиса пленочной гидроизоляции в гофре достигает 50–75 мм. Образовавшиеся пазухи между гидроизоляцией и стенкой трубы забиты грунтом, проникшим через нарушения сплошности гидроизоляционного ковра 1. На боковых поверхностях труб в большинстве случаев наблюдаются многочисленные локальные отслоения пленочного покрытия 3, заполненные электролитом 4 – грунтовыми водами (если отсутствуют механические повреждения гидроизоляционной ленты и не нарушена герметичность нахлестов). Под снятым пленочным покрытием в подобных изолированных от грунта «карманах» чаще всего обнаруживаются локальные коррозионные повреждения стенки трубы 5 на глубине 3–6 мм. Вместе с тем следует отметить, что отслоения гидроизоляционного покрытия по верхней образующей трубопровода отсутствуют. Адгезия клеящего состава (праймера) в этих местах с поверхностью стали настолько высока, что при снятии пленочной гидроизоляции праймер легче отделяется от защитной пленки, чем от поверхности трубы.

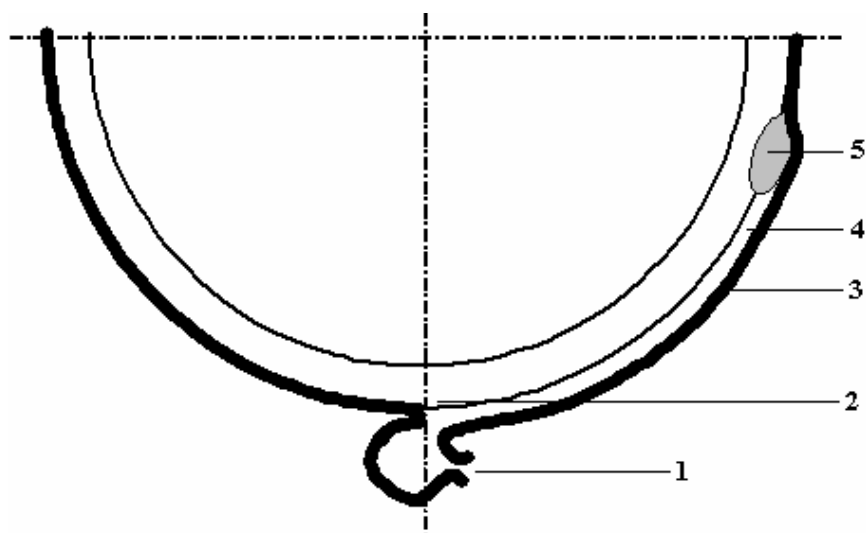


Рис. 1. Коррозия подземного катодно-защитного трубопровода в точке дренажа катодной защиты

Такие значительные коррозионные повреждения газопровода непосредственно вблизи точки дренажа станций катодной защиты достаточно уникальные на первый взгляд явления, и именно потому, что после наложения защитного потенциала станцией катодной защиты (в случае повреждения гидроизоляции) происходит поляризация поверхности стальной трубы, контактирующей с у-

лаженным грунтом или проникшей под защитное гидроизоляционное покрытие влагой. Высокий защитный потенциал (1,5–2 В м.с.э. на расстоянии до полутора километров от точки дренажа) приводит к созданию высокого (до  $E_{\text{п}} = -1,2$  В) поляризационного потенциала в тяжелых влажных грунтах. Поляризация поверхности трубы сдвигает равновесную электрохимическую реакцию  $\text{Fe} \leftarrow \text{Fe}^{2+} + e$  влево, а отсутствие на поверхности трубы окислов и гидроокислов железа способствует протеканию реакции  $\text{H}^{+} + e = \text{H}$ , приводящей к проникновению водорода в сталь и к разблагораживанию электродного потенциала железа – его понижению. Это и наблюдается при измерении защитных потенциалов газопроводов, амплитуда колебаний которых по длине трубопровода после наложения защитного потенциала не превышает обычно 0,015 В, а чаще всего изменяется еще меньше – на тысячные доли вольта от теоретической кривой.

### Теоретический анализ

Объяснение вероятных причин возникновения интенсивных коррозионных процессов трубной стали даже в непосредственной близости от точек дренажа станций катодной защиты возможно только после уяснения режимов работы станций таких сооружений с установленными на них тиристорными регуляторами, работа которых основана на фазоимпульсном принципе (рис. 2), в соответствии с последним необходимую величину защитного тока и напряжения получают за счет преобразования переменного синусоидального однофазного тока частотой 50 Гц в однополярные импульсы переменной амплитуды с частотой следования 100 Гц. Величина действующего значения тока  $I_{\text{д}}$  и напряжения  $U_{\text{д}}$  в регуляторах подобного типа определяется соотношением времени протекания тока в цепи и времени пауз между отдельными импульсами ( $I_3$ ,  $U_3$ ). Предусмотренный схемным решением дроссель не в полной мере выполняет свои функции по сглаживанию пульсаций в силу того, что достаточно велики токи защиты в моменты нагрузок, близких к 0,5 от допустимых максимальных, и значительна длительность пауз между отдельными импульсами при минимальных значениях тока и напряжения на выходе станции катодной защиты.

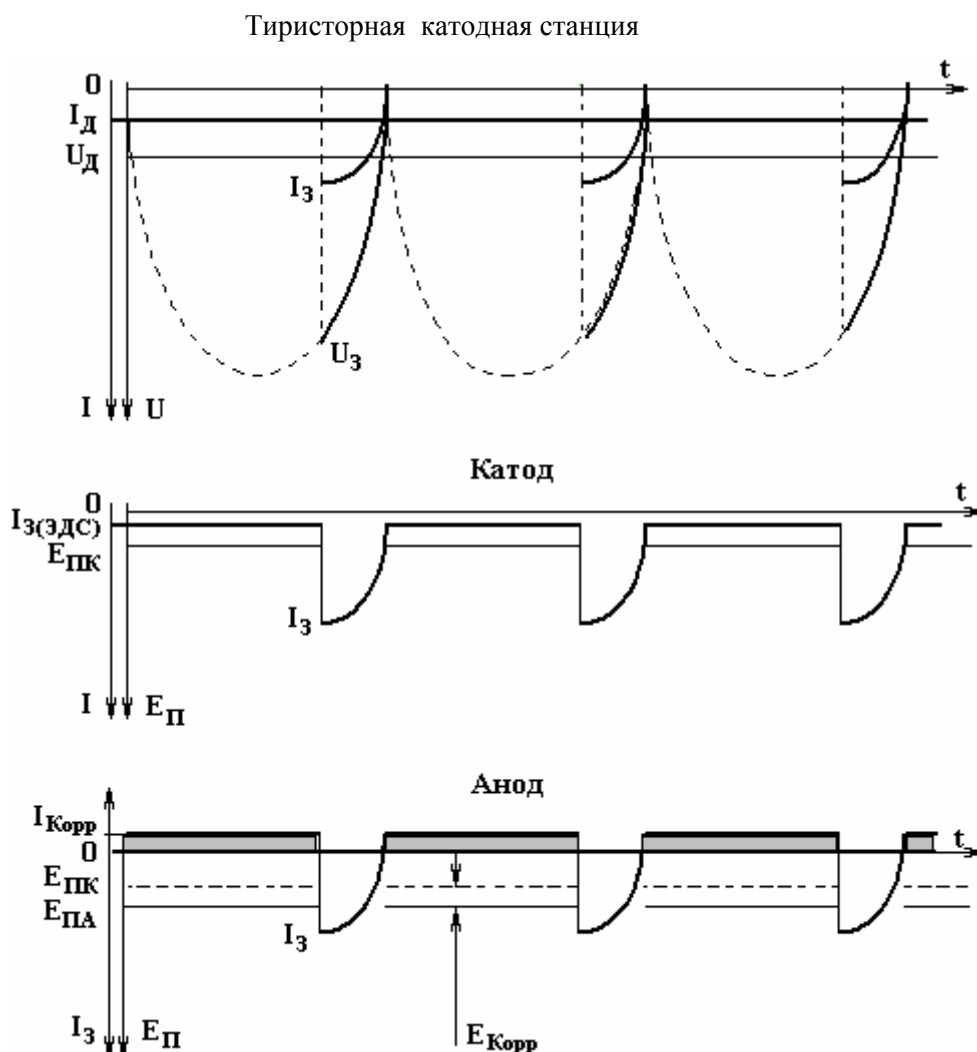


Рис. 2. Диаграмма работы тиристорной катодной станции

В связи с этим коэффициент пульсаций остается большим. Это приводит к тому, что формально защищенный действующим значением защитного потенциала трубопровод в паузах между защитными импульсами оказывается свободным от защитного действия тока катодной защиты. Так как в некоторых местах (рис. 1) существуют значительные локальные повреждения гидроизоляции 1, под пленочное покрытие поступают грунт и влага. В непосредственной близости от мест повреждения поверхность трубы эффективно аэрируется воздухом, имеющимся в грунте. В результате на поверхности трубопровода 2 появляются участки металла, адсорбция водорода которыми и их поляризация затруднены из-за наличия значительного количества кислорода и азота воздуха.

В непосредственной близости от зон мощных локальных повреждений гидроизоляции существуют зоны отслоения пленочного покрытия 3, заполненные грунтовыми водами 4, доступ кислорода в которые сильно затруднен. В связи с этим на поверхности металла трубы появляются зоны (рис. 2) с разными потенциалами  $E_{ПА}$  и  $E_{ПК}$ , между которыми в паузах между защитными импульсами течет ток

$$I_{3(ЭДС)}=I_{КОРР}, \quad (1)$$

величина которого зависит от ЭДС коррозии:

$$E_{(КОРР)}=E_{ПК}-E_{ПА}, \quad (2)$$

причем эффективно аэрируемые зоны 1 (рис. 1) – катоды источников тока, а на слабо аэрируемых анодных поверхностях 5 протекают электрохимические коррозионные процессы, связанные с уносом и потерей ионов железа. В моменты поступления на трубу отрицательных защитных импульсов ( $I_3$ ,  $U_3$ ) от станции катодной защиты коррозионные процессы прерываются, но в периоды пауз между защитными импульсами они возбуждаются вновь.

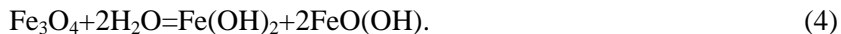
Так как амплитуда защитного импульса  $U_3$  больше, что на порядок превышает защитный потенциал  $U_{П}$  подземного стального сооружения, катодная защита при подаче защитных импульсов работает в режиме перезащиты (рис. 2), что приводит к разложению электролита – просочившейся в гофр грунтовой воды с выделением атомарного водорода [1], приводящего к дальнейшему отслоению пленочной гидроизоляции, что увеличивает смоченную поверхность стальной трубы газопровода.

Катодная поляризация «защелачивает» прикатодный слой электролита. На поверхностях с мощным локальным повреждением гидроизоляционного покрытия 1 (рис. 1) из-за открытости системы рН прикатодного слоя достаточно быстро снижается до значений  $pH \approx 7$ . В местах местного незначительного отслоения гидроизоляции 4, где сообщение с окружающей средой затруднено, значение рН длительно сохраняет высокие значения ( $pH = 9-12$ ), и на поверхности металла появляются участки с разной концентрацией протонов в электролите. В результате начинает функционировать концентрационный гальванический элемент, ЭДС которого определяется уравнением Нернста:

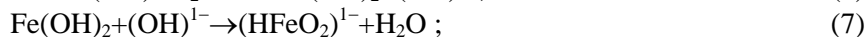
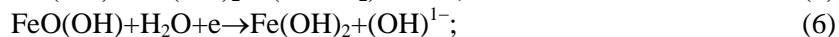
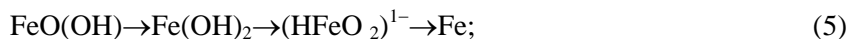
$$E_{(КОРР)}=-0,0592[\Delta pH+lg(c_A/c_K)]. \quad (3)$$

Представленная математическая модель коррозионного процесса определяет ЭДС этого гальванического элемента разностью значений рН анодной и катодной зон и логарифмом отношений концентраций адсорбированного водорода  $c_A$  высокодисперсными отложениями анодных зон в местах местного локального незначительного отслоения пленочного гидроизоляционного покрытия к концентрации водорода  $c_K$  на хорошо аэрируемых поверхностях катодных зон в местах мощного локального нарушения пленочной гидроизоляции. Расходные материалы гальванического элемента дифференциальной наводороженности – водород и железо трубы, так как разность потенциалов сдвигает все окислительные процессы вправо [2].

При подаче защитных импульсов вначале с поверхности трубы удаляется магнетитовая пленка, препятствующая проникновению водорода в металл трубы и протеканию коррозионных процессов [3]:

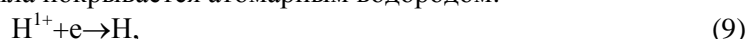


Магнетит на стадии катодного восстановления до железа характеризуется пониженной электрохимической активностью, и на этот процесс уходит до пяти лет. Образующиеся в процессе реакции (4) метагидрооксид железа III и гидрооксид железа II почти полностью теряются нижней образующей трубы, выпадая на дно гофра 1 (рис. 1). Унос продуктов реакции с боковых поверхностей трубы затруднен, и они скапливаются 5 под местными отслоениями гидроизоляции 3, контактируя с поверхностью трубы 2. Катодная поляризация трубопровода ведет к восстановлению продуктов коррозии до металлического железа по схеме:



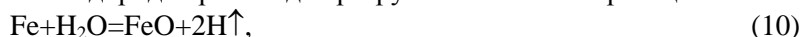


При отсутствии на поверхности трубы окислов или гидратов окислов железа восстанавливаются протоны электролита, и поверхность металла покрывается атомарным водородом:



что способствует наводороживанию стали [4].

В моменты пауз между импульсами на анодных (сильно наводороженных) участках одновременно с окислением адсорбированного водорода происходит разрушение стали по реакции

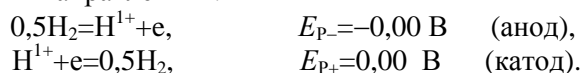


а при повышенной щелочности – по реакции



Оба процесса идут с выделением атомарного водорода, который может проникнуть в сталь. Вследствие того, что разные участки поверхности трубы, находящиеся в неодинаковых условиях, являются либо анодом, либо катодом, электродвижущая сила вторичного химического элемента дифференциальной наводороженности [5] равна разности потенциалов анодных участков поверхности трубы относительно катодных.

Токообразующий процесс в паузах между защитными импульсами на железных электродах вторичного химического элемента дифференциальной наводороженности определяется одной и той же реакцией (9), идущей в разных направлениях:

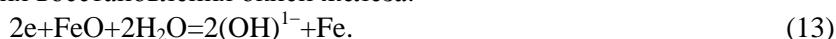


ЭДС  $E_{(\text{КОРР})}$  между катодными и анодными участками поверхности стального подземного газопровода, покрытого пленочной гидроизоляцией, в периоды пауз между импульсами защитного тока катодной станции зависит от трех составляющих:

$$E_{(\text{КОРР})} = \Delta\varphi(\varepsilon) + \Delta\varphi(\kappa) + \Delta\varphi(\text{pH}). \quad (12)$$

Концентрационная составляющая не превышает  $\Delta\varphi(\kappa) \leq 0,25 \text{ В}$ . Величина pH среды по длине трубопровода изменяется незначительно – в большинстве случаев значение pH анодной и катодной поверхностей одинаково:  $\Delta\varphi(\text{pH}) = 0,00 \text{ В}$ . Разность потенциалов двух одинаковых железных электродов  $\Delta\varphi(\varepsilon)$  равна 0. Тогда ЭДС зависит только от  $\Delta\varphi(\kappa)$ . При затруднениях в ионообмене при разных значениях pH для каждого из электродов (катодных и анодных участков поверхности трубы) значение разности потенциалов между «пластинами», определяемое значениями pH участков, будет:  $\Delta\varphi(\text{pH}) \leq 0,237 \text{ В}$  при  $\Delta\text{pH} \leq 4$ . Тогда максимально возможное значение разности потенциалов катодных и анодных участков поверхности трубы составит  $E_{(\text{КОРР})} = 0,487 \text{ В}$ .

При подаче отрицательного защитного импульса на трубу электрохимический элемент в среде с высокой щелочностью работает в режиме, близком к режиму заряда железного аккумулятора. Кроме реакций (6–8) может идти реакция восстановления окиси железа:



Окисление железа и водорода в паузах между импульсами защитного тока происходит только на аноде импровизированного концентрационного «водородного» вторичного химического источника электрической энергии – на сильно наводороженных (разблагороженных) поверхностях трубы в местах отслоения гидроизоляции, куда только проникает вода (электролит) и где затруднена аэрация. Место действия остальных реакций – вся доступная поверхность катодно-защищенной трубы, куда только может проникнуть электролит – грунтовые воды и влага.

#### Методика эксперимента

При проведении полевых натурных экспериментальных исследований использовались существующие стандартные методики измерений. Поляризационный потенциал подземного катодно-защищенного газопровода измерялся с шагом, определяемым необходимой точностью построения поляризационной кривой по длине подземного трубопровода, с помощью медосульфатного электрода сравнения при отключенной станции катодной защиты через 5–10 с после ее отключения.

#### Результаты

Анализ результатов натурных измерений потенциалов труб, проведенных на системе газопроводов, позволил выявить «воронки провалов» 4 на кривых поляризационных потенциалов амплитудой 0,2–0,4 В (рис. 3) даже в непосредственной близости от станций катодной защиты на расстояниях, не превышающих 100–150 метров от точек дренажа, где трубопроводы уверенно защищены станцией катодной защиты. Подобные «воронки провалов» поляризационных потенциалов, как показывает практика, предполагают наличие механических повреждений сплошности гидроизоляционного покрытия в тех местах, где измерения показывают наличие их пиковых значений на кривых поля-

ризационных потенциалов и коррозионных повреждений стенок газопроводов по краям «воронки провалов» поляризационных потенциалов.

### Обсуждение

В результате того, что наряду с окислением железа происходит интенсивное его восстановление, в периоды поступления на трубу защитных импульсов в местах непосредственного коррозионного разрушения практически отсутствуют продукты коррозии. При снятии пленочного гидроизоляционного покрытия в местах коррозионных повреждений можно обнаружить только легко снимающийся слой черного цвета – механическую смесь дисперсного железа с примесью окиси железа FeO и трехосновного метагидроксида железа FeO(OH) совместно с незначительным количеством Fe(OH)<sub>2</sub>.

Многокилометровая стальная труба, хотя и имеет значительную площадь поверхности, обладает очень малой удельной поверхностью, в связи с чем количество водорода, адсорбируемого стальной трубой, ограничено. Вместе с тем, при появлении с течением времени на поверхности трубы большого количества мелкодисперсных отложений последние активно включаются в процесс коррозионного разрушения, так как могут адсорбировать значительное количество водорода, что приводит к понижению электродного потенциала стальной поверхности, с которой отложения контактируют; кроме того, отложения начинают выполнять роль активной массы отрицательного электрода железного щелочного аккумулятора. Отложения имеют тонкодисперсную структуру (вследствие значительной удельной поверхности) и более активны и реакционноспособны, чем поверхность металла, что несколько снижает скорость уноса ионов железа из стенки трубы.

Работа вторичного химического источника тока дифференциальной наводороженности контролируется соотношением площадей анодной и катодной зон. Если площадь катодной зоны значительно меньше площади анодной, то скорость коррозии невелика вследствие быстрой поляризации положительного электрода (катодного участка трубы). Это чаще всего наблюдается на протяженных переувлажненных участках трассы. Если площадь анодных зон значительно меньше площади катодной зоны, наблюдаются локальные коррозионные повреждения боковых поверхностей труб газопроводов во влажных тяжелых грунтах.

Вторичный химический источник тока, которым является поверхность стальной трубы, сразу после обваловки грунтом обладает минимальной емкостью, так как на его поверхности еще не сформировались необходимые для этого условия. Они появляются по мере отслоения пленочной гидроизоляции, благодаря чему под изоляционное покрытие проникает грунтовая вода – электролит. Сезонные вертикальные подвижки газопровода в водонасыщенных грунтах ведут к сползанию гидроизоляционного покрытия и проникновению в пространство между пленкой и трубой электролита – грунтовых вод, а затем и грунта. После этого появляются условия аэрации участков поверхности между 3–4 и 8–9 часами – по нижней образующей поверхности трубы. Условия формируются 6–12 лет, после чего (и одновременно с этими процессами) идет естественная формовка вторичного химического элемента дифференциальной наводороженности в режимах заряд–саморазряд при использовании в качестве источника питания катодной защиты тиристорных источников тока.

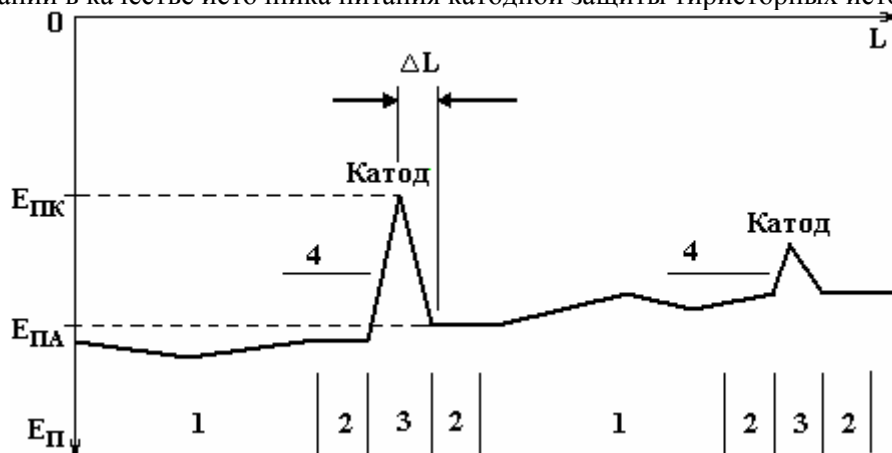


Рис. 3. Кривая поляризационных потенциалов

Результаты исследований показывают нахождение местоположения и размеры коррозионных повреждений металла подземных газопроводов и что определение мест повреждения пленочной гидроизоляции можно осуществлять по изменению измеренного значения поляризационных потенциа-

лов через 5–10 секунд после снятия поляризации. Повреждения гидроизоляционного покрытия подземного сооружения идентифицируются по вершинам “воронки провала” 4 поляризационного потенциала (катодная зона 3); по ширине воронок провала судят о размерах дефектов. По краям воронок провала по поляризационной кривой идентифицируются анодные зоны 2 коррозионного разрушения металла, величина которых пропорциональна градиенту потенциалов по длине трубопровода (рис. 3).

По поляризационной кривой определяется экстремальная разность потенциалов двух участков подземного стального сооружения, которая свидетельствует о наличии благоприятных условий для интенсивных коррозионных процессов на анодных поверхностях, имеющих более низкий электродный потенциал. Теоретически катодная защита эффективно замедляет коррозию металла, что и показывают данные измерений суммарного потенциала поверхности трубы – весь трубопровод имеет суммарный потенциал значительно более низкий, чем поляризационный потенциал металла трубы.

Для оценки глубины коррозионного поражения  $\delta_{КОРР}$  (мм) стенки трубы действующего газопровода, срок службы которого превышает 5 лет, предлагается эмпирическое выражение:

$$\delta_{КОРР} = 2 \cdot (T_{Г} - 5) \cdot \frac{E_{(КОРР)}}{\Delta L} \cdot \frac{I_{МАХ}}{I_{Д(СР)}}, \quad (14)$$

где  $\frac{E_{(КОРР)}}{\Delta L}$  – градиент потенциалов между вершиной и основанием «воронки провала» 4 на участке 3 кривой поляризационных потенциалов, В/м;  $T_{Г}$  – срок службы газопровода в годах;  $I_{МАХ}$  – максимально возможный паспортный ток станции катодной защиты, А;  $I_{Д(СР)}$  – средний действующий ток катодной станции за период эксплуатации, А.

Коррозионные повреждения поверхности трубы тем больше, чем больше оголена поверхность подземного стального сооружения, так как величину тока коррозии (от которого зависит глубина коррозионных повреждений) определяет площадь оголенной (катодной) зоны. Протяженность оголенных участков трубопровода равна протяженности катодных зон и определяется по кривой поляризационных потенциалов; на участке 1 коррозионные повреждения незначительны, так как мал градиент потенциалов (см. рис. 3).

#### **Выводы**

1. Показано влияние пленочного гидроизоляционного покрытия на создание условий коррозионного разрушения металла подземных трубопроводов с тиристорной катодной защитой.
2. Отмечено положительное влияние магнетитовой пленки на поверхности металла, препятствующей протеканию коррозионных процессов и наводороживанию стали.
3. Предложена методика идентификации местоположения дефектов пленочного гидроизоляционного покрытия и коррозионных повреждений металла катодно-защищенных подземных трубопроводов.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Орлов П.С. Бесконтактная диагностика мест возможных стресс–коррозионных разрушений подземных магистральных газопроводов с пленочной гидроизоляцией // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М.: Изд-во АН о Земле, 2003. С. 43–45.
2. Орлов П.С. Влияние электромагнитных полей на транспорт атомов водорода в стали // Электронная обработка металлов. 2007. № 1. С 52–56.
3. Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В.А. Химические источники тока. М.: Высшая школа. 1990. С. 123–178.
4. Петров Л.Н., Калинин А.Ю., Магденко А.Н., Осадчук И.П. Элемент дифференциальной наводороженности // Защита металлов. 1990. № 2. С. 296–299.
5. Орлов П.С. Причины коррозионного разрушения катодно-защищенных подземных газопроводов с пленочной гидроизоляцией // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М.: Изд-во АН о Земле, 2006. С. 99–101.

*Поступила 24.08.07*

#### **Summary**

Electrochemical model of steel corrosion of cathode protected underground gas supply system and methods of determination of the location and dimensions of corrosion metal damage and the spots of the breach of hydroisolation have been suggested.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В МАЛОМ ОБЪЕМЕ ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
Октябрьский пр., 43-а, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

### Введение

Для развальцовки труб в решетках теплообменных аппаратов и в ряде других разрядно-импульсных технологий используются электровзрывные патроны [1]. Полость патрона чаще всего имеет форму цилиндра. На оси симметрии цилиндра помещают проволочку, а его полость заполняют жидкостью. Для герметизации жидкости используют специальные заглушки или покрывают пленкой вязкого вещества. Образующиеся при взрыве проволоочки волны давления воздействуют на стенку трубы и деформируют ее.

В настоящей работе при помощи вычислительного эксперимента исследуются гидродинамические характеристики электрического взрыва проволоочки в заполненном водой прямом круговом цилиндре конечной длины и малого (до 20 мм) диаметра.

### Постановка задачи

При выполнении работы полагали, что боковая поверхность цилиндра (разрядной камеры) абсолютно жесткая, а оба основания могут быть абсолютно жесткие (вариант 1): верхнее – абсолютно жесткое, нижнее – используемый для герметизации жидкости недеформируемый диск, перемещающийся по трубе до абсолютно жесткой преграды (вариант 2); сверху цилиндр покрыт пленкой вязкого вещества, нижнее основание – подвижный жесткий диск (вариант 3). На оси симметрии цилиндра находится проволочка (рис. 1). Разрядная камера заполнена идеальной сжимаемой жидкостью, а образующаяся после взрыва проволоочки полость (канал разряда) – идеальной низкотемпературной плазмой.

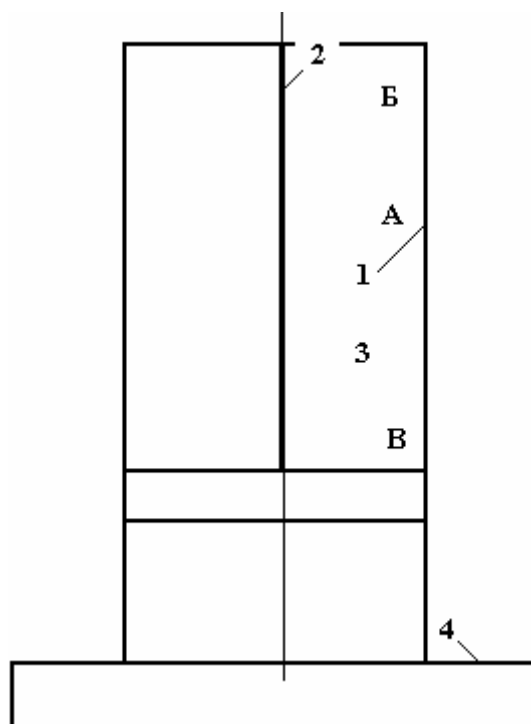


Рис.1. Схема камеры электроразрядного патрона: 1 – поверхность цилиндра; 2 – проводник; 3 – жесткий диск; 4 – преграда; А, Б, В – точки на боковой поверхности цилиндра



Следуя принятым допущениям, математическую постановку задачи формулируем следующим образом. В области жидкости, ограниченной контактной границей вода–плазма (стенка канала разряда) и цилиндром с абсолютно жесткой боковой поверхностью и абсолютно жесткими основаниями либо с абсолютно жестким верхним и подвижным недеформируемым нижним, либо со свободной поверхностью на верхнем основании (когда жидкость ограничена пленкой) и подвижным диском снизу, необходимо решить систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики, записанную в цилиндрической системе координат [2]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(r \cdot \rho)}{\partial t} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial z} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial t} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial z} + \frac{\partial[r \cdot (\rho \cdot v_r^2 + p)]}{\partial r} = p, \\ \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial t} + \frac{\partial[r \cdot (\rho \cdot v_z^2 + p)]}{\partial z} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial(r \cdot e)}{\partial t} + \frac{\partial[r \cdot (e + p) \cdot v_z]}{\partial z} + \frac{\partial[r \cdot (e + p) \cdot v_r]}{\partial r} = 0, \end{array} \right. \quad (1)$$

замыкаемую двучленным уравнением состояния [2]:

$$\varepsilon = [p - c_0^2(\rho - \rho_0)] / [\rho(\kappa - 1)]; \quad (2)$$

где  $t$  – время;  $r, z$  – цилиндрические координаты;  $v_r, v_z$  – радиальная и осевая компоненты вектора скорости жидкости;  $p$  – давление;  $\rho$  – плотность;  $e = \rho[\varepsilon + (v_r^2 + v_z^2)/2]$ ;  $\varepsilon$  – удельная внутренняя энергия;  $\rho_0, c_0$  – плотность и скорость звука в покоящейся жидкости;  $\kappa=7,15$ .

На внутренней границе расчетной области – контактном разрыве плазма-вода – задается давление, которое определяется из уравнения баланса энергии [3]:

$$\frac{1}{(\gamma-1)} \cdot \frac{d(p_a V_a)}{dt} + p_a \cdot \frac{dV_a}{dt} = N(t), \quad (3)$$

где  $p_a, V_a$  – давление в канале разряда и его объем;  $\gamma=1,26$ ;  $N(t)$  – закон ввода мощности в канал разряда, задаваемый следующим образом [3]:

$$N(t) = \begin{cases} 4 \cdot t \cdot E / \tau^2, & 0 \leq t \leq \tau/2, \\ 4 \cdot (1 - t/\tau) \cdot E / \tau, & \tau/2 \leq t \leq \tau, \\ 0, & \tau < t. \end{cases}$$

Здесь  $E$  – количество вводимой в канал разряда энергии;  $\tau$  – длительность первого полупериода разряда (полагали, что вся энергия вводится за это время).

На неподвижной жесткой стенке ставится условие непротекания:

$$v_n = 0, \quad (4)$$

где  $v_n$  – нормальная составляющая вектора скорости жидкости.

На подвижном жестком диске скорость жидкости равна скорости движения диска. Диск перемещается по закону движения абсолютно твердого тела:

$$m \cdot \ddot{x} = F = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^R r \cdot (p - p_B) dr. \quad (5)$$

Здесь  $x$  – перемещение диска;  $m$  – его масса;  $F$  – действующая на диск сила давления;  $R$  – радиус цилиндрической разрядной камеры;  $p_B$  – давление воздуха на диск. При решении задачи уравнение (5) переписывалось в виде

$$m \cdot \ddot{x} \approx 2 \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^n \left[ (p_i - p_B) \cdot \frac{r_{i+1}^2 - r_i^2}{2} \right] = \pi \cdot \sum_{i=1}^n \left[ (p_i - p_B) \cdot (r_{i+1}^2 - r_i^2) \right], \quad (6)$$

где  $n$  – число участков разбиения по радиусу диска;  $p_i$  – давление жидкости на участке  $[r_i; r_{i+1}]$ .

На свободной поверхности

$$p=0. \quad (7)$$

В начальный момент времени параметры жидкости равны своим значениям в невозмущенной среде при атмосферном давлении. Начальный радиус канала разряда равен 1 мм, начальная скорость – нулю, а давление в канале разряда превышает давление в окружающей среде на 1 МПа.

Система уравнений (1)–(2) с заданными граничными и начальными условиями решается конечно-разностным методом Годунова [2], а дифференциальное уравнение (6) – при помощи явной конечно-разностной схемы второго порядка точности.

Величину вводимой в канал разряда энергии  $E$  и длительность первого полупериода разряда определили по формулам, приведенным в [4], при следующих значениях параметров электрической цепи: зарядное напряжение  $U_0 = 30$  кВ, емкость  $C = 3$  мкФ, индуктивность  $L = 3$  мкГн, длина проводника  $l = 45$  мм, радиус цилиндра  $R = 10$  мм, масса диска  $m = 5$  г. Получено:  $E = 525$  Дж,  $\tau = 10$  мкс. А определенный по этим данным закон ввода мощности показан на рис. 2.

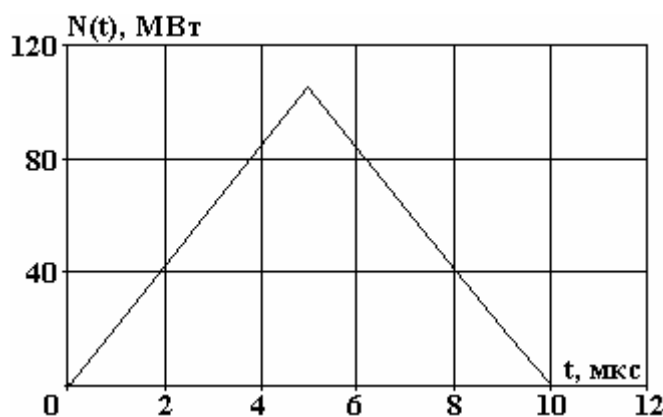


Рис. 2. Закон ввода электрической мощности в канал разряда

### Результаты численного эксперимента

При анализе результатов решения задачи, часть которых приведена на рис. 2–5 (номер кривой соответствует номеру варианта), необходимо отметить следующее.

В цилиндре с неподвижными основаниями течение жидкости одномерно. После прихода к каналу разряда отраженной от боковой поверхности разрядной камеры волны зависимость давления от времени в жидкости и плазме имеет вид синусоиды с затухающей амплитудой и практически постоянным периодом, равным времени пробега волны от канала до стенки. Значение давления колеблется около величины  $p \approx 180$  МПа. Течение жидкости стремится к установившемуся.

Иная картина имеет место в цилиндрической разрядной камере с подвижным нижним основанием (варианты 2 и 3). В этом случае нарушается однородность распределения характеристик жидкости и плазмы вдоль оси симметрии цилиндра. Увеличение объема, занимаемого жидкостью, и вытекание жидкости приводят к уменьшению (по сравнению с вариантом 1) давления как в канале разряда (рис. 3), так и в жидкости (рис. 4). Давление в канале падает почти в полтора раза, если верхнее основание – жесткая неподвижная поверхность, и более чем в два раза, когда верхняя граница – свободная поверхность (рис. 3). Примерно такая же разница между значениями давления в жидкости, в том числе и на боковую поверхность цилиндра (рис. 4). Возрастает также длительность периода колебания на кривой давления, то есть увеличивается время пробега волн от канала разряда к стенке и обратно.

Сравним результаты, полученные при расчете второго и третьего вариантов, то есть оценим влияние свободной поверхности на характер течения в разрядной камере (кривые 2 и 3 на рис. 3 и 4). Первые максимумы давления в канале разряда, в точках А и Б, на стенке камеры (рис. 1) совпадают, но давление жидкости вблизи свободной поверхности существенно меньше давления у абсолютно жесткой границы с самого начала процесса, что связано с вытеканием жидкости из устройства. Со временем влияние верхней границы распространяется на весь объем цилиндра. Например, скачок давления жидкости на стенку в точке А, связанный с достижением диском жесткой неподвижной по-

верхности, в том случае, когда верхнее основание цилиндра абсолютно жесткое, примерно равен 380 МПа, что в 1,6 раза больше значения этой же характеристики в другом случае (рис. 4, кривые 2 и 3).

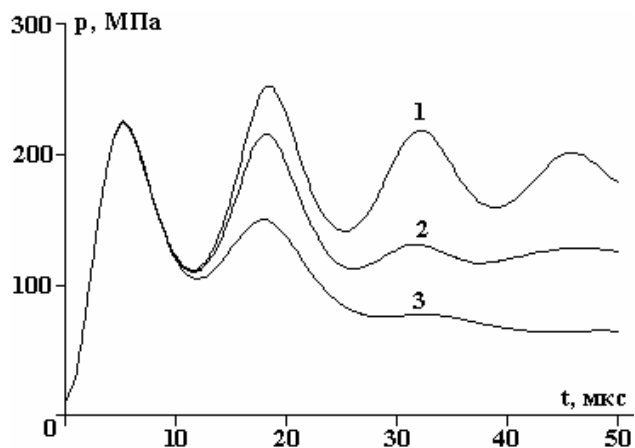
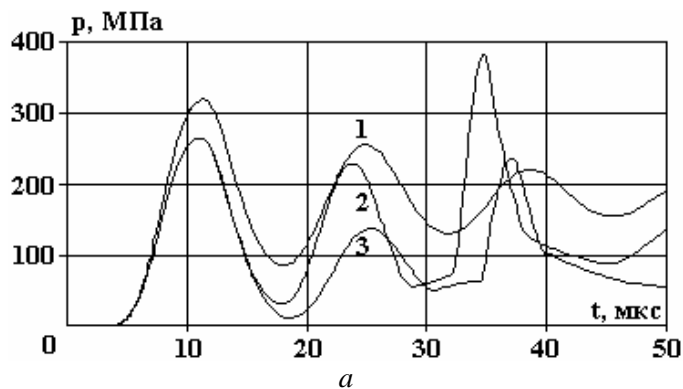
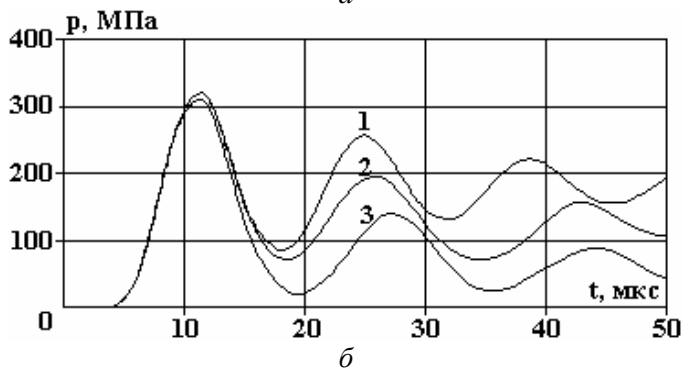


Рис. 3. Давление в канале разряда:

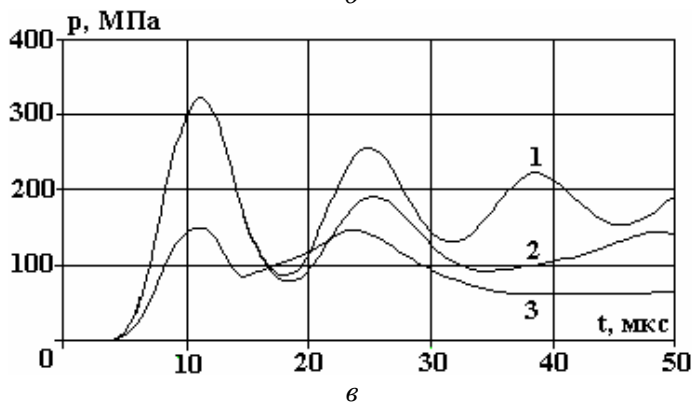
1 – основания цилиндра абсолютно жесткие; 2 – верхнее основание – абсолютно жесткое, нижнее – жесткий подвижный диск; 3 – верхнее основание – свободная поверхность, нижнее – подвижный жесткий диск



а



б



в

Рис. 4. Давление жидкости на стенку трубы в точках А (а), Б (б) и В (в): 1 – основания цилиндра абсолютно жесткие; 2 – верхнее основание – абсолютно жесткое, нижнее – жесткий подвижный диск; 3 – верхнее основание – свободная поверхность, нижнее – подвижный жесткий диск

Соответствующим образом ведет себя гидродинамическая нагрузка на диск (рис. 5). Первые максимумы на кривых временной зависимости силы давления жидкости на диск во втором и третьем вариантах совпадают, но в дальнейшем сказывается вытекание жидкости через верхнее основание цилиндра, которое имеет место в третьем варианте. Например, второй максимум силы давления во втором варианте в 1,6 раза превышает второй максимум в третьем варианте, а скачок силы давления после удара диска о преграду – в полтора раза.

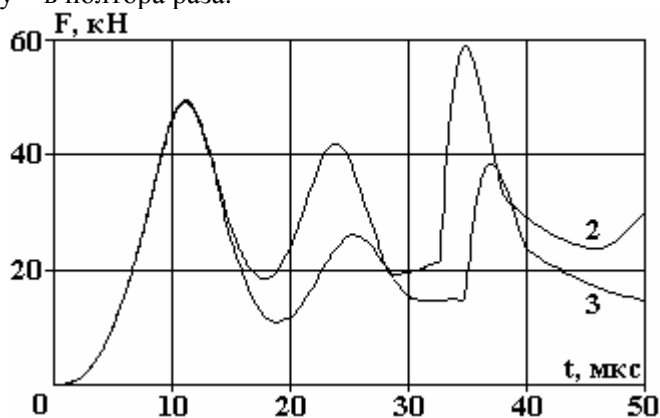


Рис.5. Сила давления на подвижный диск:

2 – верхнее основание – абсолютно жесткое, нижнее – жесткий подвижный диск; 3 – верхнее основание – свободная поверхность, нижнее – подвижный жесткий диск

Отметим также, что влияние вида верхней границы на скорость движения диска в рассматриваемом случае невелико вследствие близкого расположения преграды. Когда верхней границей является жесткая поверхность, амплитуда скорости  $\approx 205$  м/с, а при свободной поверхности  $\approx 175$  м/с, то есть меньше первой на 8%. Скорость вытекания жидкости через верхнее основание цилиндра немного менее 200 м/с.

#### Заключение

Таким образом, замена абсолютно жесткой поверхности на торцах цилиндрической камеры электроразрядного патрона подвижной границей либо свободной поверхностью приводит к весьма существенному (в 1,5–2,5 раза) падению давления в камере, в том числе и на боковую поверхность цилиндра. Следовательно, уменьшается эффективность действия электрического разряда на поверхность обрабатываемой трубы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта/ Под. ред. Г.А.Гулого. М., 1977.
2. Численное решение многомерных задач газовой динамики/ Под. ред. С.К.Годунова. М., 1976.
3. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
4. Иванов В.В., Швец И.С., Иванов А.В. Подводные искровые разряды. Киев, 1982.

Поступила 17.07.07

#### Summary

Hydrodynamic processes in the cylindrical discharge chamber of little diameter (up to 20 mm) under electrical explosion of a thin wire fixed along its axis are studied in the work with the method of numerical experiment. The dependence of the hydrodynamic loading of the chamber surface upon the kind of boundary conditions on the cylinder butt is, particularly, considered.

## ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СКРЕЩЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

\*\*Государственный аграрный университет Молдовы,  
ул. Мирчеашть, 44, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

\*Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [mbologa@phys.asm.md](mailto:mbologa@phys.asm.md)

**Введение.** Интерес к приложениям скрещенных электрических и магнитных полей вызван необходимостью решения ряда технических задач, таких как разделение изотопов, массоэлектроскопия [1], магнитогидродинамическая сепарация [2], очистка и опреснение воды [3, 4], и др. Применение постоянных полей для этих целей ограничено электролизными эффектами и одним из перспективных путей устранения нежелательных явлений – использованием переменных синхронных электрических и магнитных полей. При этом в качестве одной из первичных возникает задача о движении частицы под воздействием скрещенных полей. Несмотря на существование отдельных решений аналогичных задач, в известной литературе они отсутствуют [5–8].

**Постановка и решение задачи.** Пусть векторы напряженности электрического поля  $\vec{E}$  и магнитной индукции  $\vec{B}$  заданы равенствами:

$$\vec{E} = \vec{k}E_0 \cos \omega t, \quad \vec{B} = \vec{i}B_0 \cos \omega t, \quad (1)$$

где  $E_0$  и  $B_0$  – амплитуды полей,  $\omega$  – их частота,  $\vec{i}$  и  $\vec{k}$  – единичные орты координатных осей  $x$ ,  $z$  соответственно.

Будем считать, что частица с зарядом  $q$  и массой  $m$  в начальный момент  $t=0$  покоилась в начале координат, то есть

$$\vec{r}|_{t=0} = 0; \quad \vec{V}|_{t=0} = 0. \quad (2)$$

Уравнения движения частицы с учетом (1) примут вид

$$\begin{aligned} V_x' &= 0, \\ V_y' &= \frac{qB_0}{m} V_z \cos \omega t, \\ V_z' - \left( \frac{qE_0}{m} - \frac{qB_0}{m} V_y \right) &= \cos \omega t. \end{aligned} \quad (3)$$

Из первого уравнения системы (3) с учетом (2) следует  $V_x = \text{const} = 0$ , то есть движение частицы происходит в плоскости  $yoz$ .

Для решения оставшихся двух уравнений полагаем

$$\xi = \sin \omega t. \quad (4)$$

Тем самым исключаем из (3)  $\cos \omega t$ :

$$\begin{aligned} V_y' &= \frac{\omega_0}{\omega} V_z, \\ V_z' &= \frac{qE_0}{\omega m} - \frac{\omega_0}{\omega} V_y, \\ \omega_0 &\equiv qB_0 / m, \end{aligned} \quad (5)$$

где штрих означает производную по новой переменной  $\xi$ . Исключив из первого уравнения системы (5)  $V_z$ , получим

$$V_y'' + \frac{\omega_0^2}{\omega^2} V_y = \frac{qE_0\omega_0}{\omega^2 m}. \quad (6)$$

Определив отсюда  $V_y$ , затем  $V_z$  из (5) с учетом начальных условий (2), окончательно найдем:

$$V_y = \frac{2E_0}{B_0} \sin^2 \left( \frac{\omega_0}{2\omega} \sin \omega t \right), \quad (7)$$

$$V_z = \frac{E_0}{B_0} \sin \left( \frac{\omega_0}{\omega} \sin \omega t \right).$$

Предельным переходом  $\omega \rightarrow 0$  получаем случай постоянных полей [5]:

$$V_y = \frac{2E_0}{B_0} \sin^2 \left( \frac{\omega_0 t}{2} \right), \quad (8)$$

$$V_z = \frac{E_0}{B_0} \sin \omega t.$$

Из (7) и (8) видно, что как и в случае постоянных полей, так и переменных синхронных, имеется средняя, отличная от нуля, составляющая скорости дрейфа частицы в направлении ОУ, перпендикулярном направлению полей. Причем это направление определяется знаком отношений  $\frac{E_0}{B_0}$  и не зависит от знака заряда, в то время как в направлении оси z средняя скорость  $V_z = 0$ .

Для того чтобы иметь лучшее представление о характере движения, найдем из (7) годограф скорости, предварительно представив  $V_y$  в виде

$$V_y = \frac{E_0}{B_0} [1 - (\cos \delta \sin \varphi)], \quad (9)$$

где  $\delta = \omega_0 / \omega$ ;  $\varphi = \omega t$ .

Тогда из (8) и (9) следует

$$\left( V_y - \frac{E_0}{B_0} \right)^2 + V_z^2 = \left( \frac{E_0}{B_0} \right)^2, \quad (10)$$

то есть годограф скорости представляет собой окружность (рис. 1).

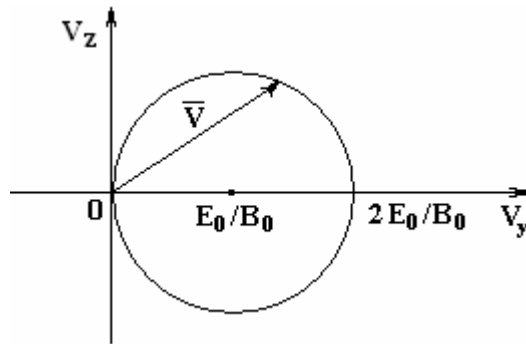


Рис. 1. Годограф скорости

Из рисунка видно, что частица  $V_z$ , совершая колебания, по вертикали дрейфует в направлении  $V_y$  ( $E_0/B_0 > 0$ ).

Далее находим среднее значение дрейфовой скорости  $V_y$ , так как им определяется эффективность воздействия полей на тот или иной процесс.

Усредняя (9) по времени, получаем

$$\bar{V}_y = \frac{E_0}{B_0} \left[ 1 - \overline{\cos(\delta \sin \varphi)} \right],$$

где черта означает среднее значение по времени  $t \rightarrow \infty$ . Теперь воспользуемся соотношением для функций Бесселя [9]:

$$\cos(\delta \sin \varphi) = I_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} I_{2n}(\delta) \cos 2n\varphi.$$

Учитывая правила усреднения и то, что  $\overline{\cos 2n\varphi} = 0$ , окончательно найдем

$$\bar{V}_y = \frac{E_0}{B_0} [1 - I_0(\delta)], \quad (11)$$

где  $I_0(\delta)$  – функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка действительного аргумента  $\delta$ . В случае постоянных полей в (11) следует положить  $\omega = 0$ , то есть  $\delta = \frac{\omega_0}{0} = \infty$ . Следовательно, для постоянных полей

$$\bar{V}_y = \frac{E_0}{B_0},$$

так как  $I_0(\infty) = 0$ .

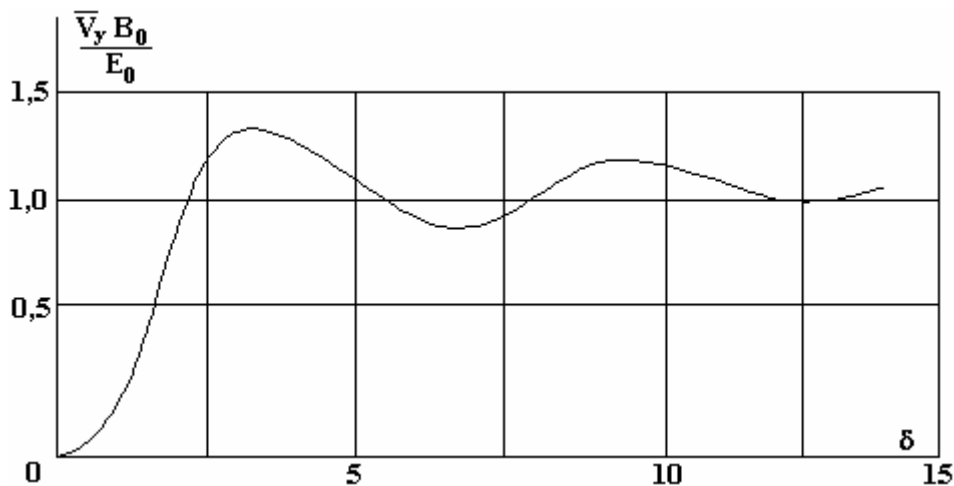


Рис. 2. Зависимость  $(\bar{V}_y B_0) / E_0$  от  $\delta$

График зависимости  $(\bar{V}_y B_0) / E_0$  от  $\delta$  представлен на рис. 2. Как видно, средняя скорость проходит через последовательность убывающих по величине максимумов. Наибольшего значения средняя скорость достигает при  $\delta = 3,8$ , когда

$$\bar{V}_{y, \max} \cong 1,403 \frac{E_0}{B_0}. \quad (12)$$

Независимость направления дрейфа частицы от знака их заряда означает, что как положительные, так и отрицательные частицы мигрируют в одном направлении, что делает возможным применение скрещенных переменных полей в целях отделения заряженных подсистем более перспективным по сравнению с другими методом, в том числе и методом разделения зарядов в противоположные стороны, когда возникает препятствующая движению разность потенциалов.

Максимальная средняя скорость движения частиц почти в полтора раза превышает таковую в случае постоянных полей. Оценим частоту  $\omega$ , при которой должен наблюдаться 1-й максимум. Приняв  $m \sim 10^{-26}$  кг,  $q \sim 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $B_0 \sim 10^{-3}$  Тл, найдем  $\omega_0 = 5$  кГц.

Такая частота легко может быть реализована на практике.

Заметим, что увеличение массы частицы требует пропорционального увеличения индукции магнитного поля для достижения максимума ( $\delta = 3,8$ ), что, с другой стороны, приводит к уменьшению средней скорости из-за множителя  $E_0/B_0$ , поэтому применение переменных полей предпочтительнее для очистки среды от микрочастиц, например для обессоливания.

Если все-таки массы велики, а увеличение индукции магнитного поля нежелательно, то режим процесса можно вести на более далеких максимумах, следующий из которых достигается при  $\delta \approx 10$ , когда  $\bar{V}_{y \max} \sim 1,25 \frac{E_0}{B_0}$ .

Сами скорости частиц при незначительных напряженностях полей достигают значительных величин. Так, для приведенного выше числового примера при  $E_0 \sim 1B/m$   $V_{y \max} \sim 1,4$  км/с. Это, конечно, большая величина, что обусловлено, в первую очередь, неучетом сил вязкости при движении частиц в реальных средах. Поэтому описанные здесь эффекты прежде всего должны проявиться в газах.

Наконец отметим еще одну особенность воздействия на среды поперечных переменных синхронных полей, а именно зависимость средней скорости  $V_y$  от массы частиц. Такая зависимость делает возможным извлечение из замкнутой фазы той или иной фракции путем регулирования частоты и индукции магнитного поля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арцимович А.А., Лукьянов С.Ю. Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях. М.; Л.: Наука, 1972.
2. Поех И.Л., Чекин Б.В. Магнитогидродинамическая сепарация. Киев: Наукова думка, 1978.
3. Слесаренко Н.Н. Современные методы опреснения морских и соленых вод. М.: Энергия, 1973.
4. Усатенко Н.Т. Влияние электрофизического воздействия на водосодержащие жидкие системы // Магнитная обработка водных систем. М.: 1981.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1978.
6. Росси Б.С., Ольберт С. Введение в физику космического пространства. М.: Атомиздат, 1974.
7. Акасофу С.И., Чепмен С. Солнечно-земная физика. Ч.2. М.: Мир, 1975.
8. Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А. Движение заряженной частицы в постоянном поле плосконе параллельного конденсатора // Электронная обработка материалов. 2004. № 3. С. 28–36.
9. Янке Е., Эмде Ф., Лейт Ф. Специальные функции. М., 1977.

Поступила 05.11.07

## Summary

Deduction of the formulas for velocity of charged particle in the external crossed electric and magnetic fields, synchronously varying according to a cosine law, is given. Physical peculiarities of the motions under the consideration as well as their practical applications are discussed.

---



## О ПОЛУЧЕНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТИ. Часть I. ОСОБЕННОСТИ ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г.Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

Одним из важных практических применений электрического взрыва проводников (ЭВП) является возможность получения с его помощью ультрадисперсных порошков (УДП) различных веществ, обладающих достаточной проводимостью, в частности металлов. Метод ЭВП позволяет достаточно просто получать высокодисперсные порошки химических соединений, незагрязненных посторонними примесями. Удастся осуществить ряд реакций между веществами, относительно инертными друг к другу (синтезировать такие химические соединения, получение которых другими методами затруднено).

Метод ЭВП заключается в испарении в какой-либо среде (воздухе, жидкости), к примеру, металлического образца с последующим быстрым охлаждением образующихся малых металлических частиц (ММЧ) в этой среде. Скорость охлаждения при этом может достигать величин  $10^{10}$ – $10^{15}$  К/с [1]. Условия взрыва проводника и охлаждения его продуктов определяют как размеры получаемых частиц, так зачастую и их химический состав.

**1. Условия однородности взрыва.** В зависимости от скорости и количества введенной энергии процесс взрыва может осуществляться различным способом. Для медных проводников при плотностях тока  $j \leq 10^{11}$  А/м<sup>2</sup> реализуется механизм разрушения проводника, связанный с развитием перетяжной магнитогидродинамической неустойчивости [2], то есть проводник взрывается неоднородно по оси, при этом в процессе его разрушения образуются довольно крупные фрагменты, размер которых соразмерим с начальным диаметром проводника. При значительно более высоких плотностях тока ( $j \sim 10^{13}$  А/м<sup>2</sup>) реализуется механизм взрыва, связанный с неоднородностью давления по сечению проводника [3], при котором проводник начинает испаряться с поверхности. В то же время не подлежит сомнению, что обеспечение условий осевой и радиальной однородностей взрыва проводников за счет выбора режима ЭВП и параметров проводника при получении УДП является достаточно важным условием для обеспечения минимальных размеров получаемых частиц.

Условия однородного (по оси и сечению) взрыва цилиндрических проводников в воздухе и воде исследовались в [3–6]. Для взрыва проводников в воздухе в [4] показано, что все параметры однородны вплоть до момента взрыва только для очень тонких проводников (диаметром  $\leq 0,1$  мм). Эксперименты в этой работе проводились при плотности тока  $j \cong 1 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup>. В [5, 6] исследованы радиальная (скин, магнитное давление) и осевая (так называемая «силовая» – винтовая и перетяжная, а также перегревная) однородности проводников при подводном электровзрыве. В работе [6] показано, что при выборе «оптимальных» длины и диаметра все параметры проводника однородны в процессе взрыва – на всех стадиях нагрева, вплоть до перехода в плазменное состояние, т.е. условие оптимальности является условием однородности.

Условия оптимальности взрыва проводников, когда энергия, запасенная в конденсаторной батарее, выделяется в течение первого импульса тока разряда с максимальной скоростью, были получены в [1] из требования максимума мощности:

$$\begin{cases} d_{\text{опт}} = 2 \left[ \frac{W_0}{z \rho_n \sigma_{n0} (\lambda_n + \gamma_n)} \right]^{1/4} \\ l_{\text{опт}} = 2 \cdot 10^{-3} U_0 \sqrt[4]{LC} \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $W_0$  – запасенная энергия конденсаторной батареи,  $W_0 = CU_0^2/2$ ;  $\rho_n$  – плотность,  $\sigma_{n0}$  – удельная электропроводность,  $\lambda_n$  – удельная теплота плавления,  $\gamma_n$  – удельная теплота парообразования металла проводника;  $z$  – волновое (или характеристическое) сопротивление цепи,  $z = \sqrt{L/C}$ ;  $U_0$  – начальное напряжение на конденсаторной батарее,  $C$  – емкость конденсаторной батареи;  $L$  – индуктивность разрядного контура. При переходе через оптимальный режим (например, уменьшение напряжения) происходит смена механизма взрыва, то есть он становится неоднородным. Как видно из (1), оптимальная длина проводника не зависит от характеристик проводника и при одинаковых параметрах контура для всех взрывааемых проводников одинакова, в то время как оптимальный диаметр  $d_{\text{опт}}$  существенно зависит от физических характеристик проводника.

Кроме условий оптимальности взрыва проводников, для анализа характера взрыва на каждой из его стадий мы использовали критерии подобия электрических характеристик взрыва, полученные тем же автором [1]:  $\Pi_1$  (характеризующий приближенное подобие начальной стадии взрыва),  $\Pi_2$  (определяющий фазу взрыва) и  $\Pi_3$  (определяющий подобие следующей за взрывом стадии). Последний критерий существенно зависит от длины проводника, поэтому при соответствующем выборе параметров можно рассчитывать на то, что «дуговая» стадия взрыва будет для всех проводников подобной или близкой к этому.

Строго говоря, соотношения (1) и критерии подобия были получены для алюминиевых и медных проводников, и их пригодность для взрыва проводников из других материалов еще предстоит установить.

**2. Характер диспергирования металлов при взрыве проводников.** Расчет параметров контура и проводника, сделанный по формулам (1), позволяет выбрать режим взрыва, обеспечивающий равномерный нагрев проводника как по длине, так и по сечению вплоть до начала испарения. При этом скорость выделения энергии в проводнике является максимально возможной для всех параметров, удовлетворяющих этим соотношениям.

По данным [7], при оптимальных параметрах для медных проводников в воде энергия, выделившаяся к моменту взрыва, примерно на 50% превышает энергию сублимации. Естественно предположить, что вся масса металла к этому моменту переходит в паровую фазу, причем, по-видимому, может реализоваться ситуация, когда фазовая траектория огибает критическую точку. Последующий рост высокодисперсных частиц происходит по двум возможным механизмам: либо при расширении продуктов взрыва пар переохлаждается и развивается процесс гомогенного образования жидкой фазы, либо при охлаждении пара столкновение атомов, молекул или молекулярных комплексов приводит к возникновению связанного состояния и последующего увеличения зародышей. В любом случае образовавшиеся в результате объемной конденсации или формирования кластеров малые металлические частицы обычно имеют сферическую форму и средние размеры в интервале 10—100 нм [8]. Подробный анализ работ, посвященных рассмотрению электрического взрыва проводников как способа получения дисперсных порошков, и результаты собственных экспериментальных исследований, представленные в [7], позволили установить, что средний размер ММЧ определяется временно-энергетическими параметрами данного метода, а их фазовый состав и структурное состояние – размером образующихся частиц и физико-химическими свойствами рабочей среды. Изменяя эти параметры, можно получать ММЧ в различном структурном состоянии: кристаллическом, квазикристаллическом, аморфном, аморфно-кристаллическом. Используя в качестве рабочей среды различные жидкости, можно получать ММЧ в виде чистых исходных металлов или их химических соединений с продуктами разложения этих жидкостей.

Зависимость среднечислового диаметра частиц от введенной в проводник энергии, полученная в [8], аппроксимируется выражением

$$\bar{a} = 0,3 \cdot 10^{-6} (e/W_s)^3, \text{ м}, \quad (2)$$

где  $\bar{a}$  – среднечисловой диаметр частиц;  $e$  – плотность энергии, введенной в проводник;  $W_s$  – энергия сублимации металла. Эксперименты проводились для алюминиевых и медных проводников в газах аргоне и водороде при давлениях  $(1-9) \cdot 10^5$  Па. Форма образующихся частиц – сферическая (в т.ч. и в экспериментах, где проходили химические реакции), давление и род газа, окружающего проводник, не оказывают влияния на размер частиц. В [9] содержится утверждение, что переход от взрывов с  $e/W_s > 1$  к взрывам с  $e/W_s < 1$  может привести к смене механизма образования частиц от конденсационного к коагуляционному, что проявится в их размерах и форме. Учитывая, что при этом может измениться механизм взрыва (появление неустойчивостей, неоднородный взрыв и т.п.), это тем более должно быть заметно.

Результаты эксперимента в [10] показывают, что при  $e/W_s \sim 2$  средний размер получаемых частиц  $\bar{a} \sim 30$  нм, при 1,5 – 50–60 нм, 1 – 300 нм, 0,7–0,8 – > 600 нм. Если принять во внимание результаты [7], для взрыва медного проводника в жидкости в соответствии с (2) можно получить ММЧ размерами примерно 50–60 нм. Однако, учитывая, что скорости охлаждения частиц при взрыве проводников в жидкости на несколько порядков выше, чем в газах, следует ожидать, что эти размеры могут достигать значений 0,5–1 нм.

Применение соотношения (2) для предварительных оценок и сравнения результатов опытов в жидкости и газах в какой-то мере оправдано ввиду того, что, согласно [1], форма и величина первого импульса тока при взрыве определяются процессами, происходящими в самом проводнике, и мало зависят от характера окружающей среды, поэтому для взрыва в жидкости и газах идентичны. Соотношение (2), которое по результатам цитированных работ хорошо аппроксимирует экспериментальные результаты, к сожалению, содержит априорно не определяемый параметр  $e$ . Поэтому одной из задач исследования особенностей взрыва проводников в жидкости могло бы быть определение ряда макроскопических параметров или их сочетания, которые позволили бы определять примерное распределение частиц по размерам для различных металлов, исходя из заданных до опыта электротехнических параметров контура и свойств проводника, или установление какой-либо корреляции с этими параметрами.

**3. Результаты экспериментальных исследований.** Для определения особенностей взрыва металлических проводников в жидкости были взяты проводники, теплофизические и электрофизические параметры которых различаются в широком диапазоне. Это медные проводники, исследованные достаточно подробно, и проводники, содержащие сплавы никеля (в т.ч. и химически чистый Ni) и титана. Взрыв проводников осуществлялся в дистиллированной воде, при этом параметры RLC-контура были следующими: начальное напряжение на конденсаторной батарее  $U_0 \cong 30$  кВ, емкость батареи  $C = 3$  мкФ, индуктивность контура  $L \cong 3$  мкГн (период собственных колебаний контура  $T = 2\pi\sqrt{LC} \cong 18,85$  мкс, характеристическое сопротивление – 1 Ом, запасенная энергия  $W_0 = 1350$  Дж). Для цилиндрических проводников (меди, никеля, нихрома) был выбран диаметр  $d \cong 0,3$  мм, для фольги (титан и жаропрочные стали марки ЭИ-868 (ВЖ98) и ВЖ100) ширина подбиралась таким образом, чтобы площадь сечения была такой же, как и у проволочек, – около  $7 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>. Длина всех проводников  $l = 80$  мм. Эти параметры достаточно близки к оптимальным для всех проводников, использовавшихся в опытах. Некоторое их отличие от оптимальных было допущено преднамеренно для оценки влияния дуговой стадии на средние размеры получаемых ММЧ. Для регистрации тока и напряжения использовались резистивный делитель напряжения, малоиндуктивный шунт, осциллограф С8-17. Опыты для каждого из взрываемых проводников повторялись не менее чем 5 раз. Разброс электрических измерений составлял менее 2–3%. На медных и никелевых проводниках было проверено, насколько соответствуют электрофизические характеристики взрыва для проводников круглого сечения и узкой ( $l \gg h$ ) фольги. При выбранных нами параметрах опытов они оказались практически идентичными.

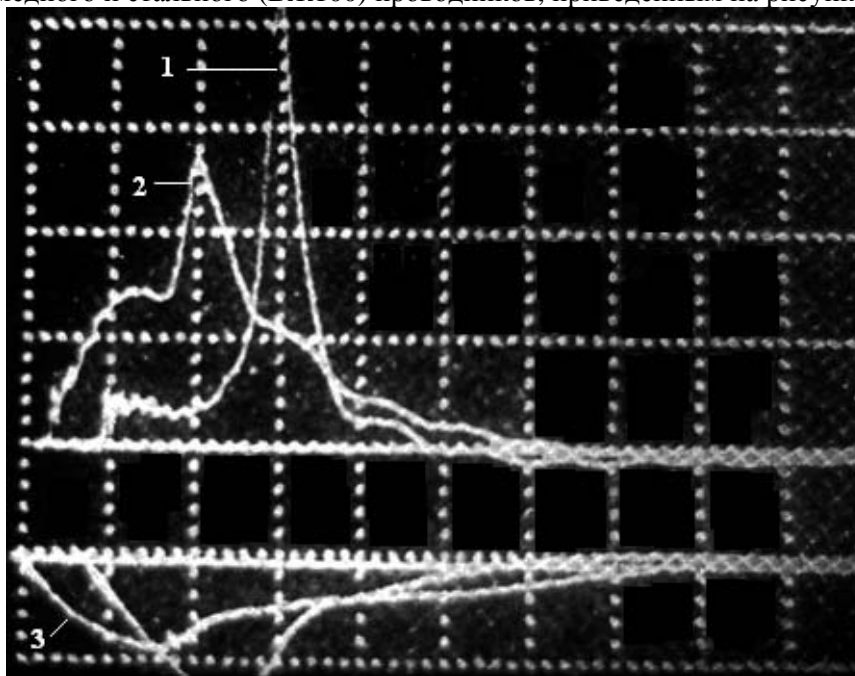
По осциллограммам тока и напряжения велся расчет энергетических параметров каждой стадии взрыва. За момент взрыва проводника в жидкости в соответствии с [7] нами принимался момент пика перенапряжения.

В табл. 1 представлены некоторые результаты измерений и рассчитанные по ним параметры взрыва: оптимальный диаметр проводника  $d_{\text{опт}}$ , критерии подобия  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , отношение запасенной энергии  $W_0$  к массе проводника  $m$ , энергия, выделившаяся на активной стадии разряда (без учета потерь в элементах цепи и реактивных потерь)  $W_a$ , максимальные значения тока  $I_m$  и напряжения  $U_m$ , а также приведенное к начальному максимальное значение сопротивления взрывающегося проводника.

Таблица 1

Металл	$d_{\text{опт}}$ , мм	$\Pi_1$	$\Pi_2$	$W_0/m$ , МДж/кг	$W_a$ , Дж	$I_m$ , кА	$U_m$ , кВ	$R_{\text{max}}/R_0$
Cu	0,3	0,12	0,21	27,0	787,9	15	50,7	200
Ni	0,44	0,21	0,91	27,3	783,1	11	41,5	35
Ti	0,71	0,67	6,46	53,6	673,5	8	24,6	7,7
НХ	0,79	1,37	9,68	29,8	753,6	10	35,4	13,8
ЭИ	0,72	1,48	6,55	26,1	607,1	6	29	4,5
ВЖ	0,63	0,93	3,84	26,0	719,7	9	30	4,4

Оптимальная длина для всех проводников одинакова –  $l_{\text{опт}} = 104$  мм, критерий подобия  $\Pi_3 \approx 0,024$  отличается в шестом знаке, то есть дуговая стадия взрыва не сильно различается для всех проводников, поскольку их длины равны. Оптимальные диаметры проводников, как видно из таблицы, существенно отличаются. Значительно отличаются и критерии подобия, «отвечающие» за начальную стадию и фазу взрыва, что вполне соответствует характеру протекания этих процессов в различных проводниках. Об этом можно судить по совмещенным осциллограммам тока и напряжения при взрыве медного и стального (ВЖ100) проводников, приведенным на рисунке.



Совмещенные осциллограммы тока и напряжения при взрыве медного и стального (ВЖ100) проводников. 1 – осциллограмма напряжения, медь; 2 – осциллограмма напряжения, сталь; 3 – осциллограмма тока, медь

Ряд, построенный для различных проводников по мере убывания  $W_a$  (Cu>Ni>нихром>ВЖ>Ti>ЭИ), тождествен ряду по  $I_m$  и коррелирует с рядом по  $R_{\text{max}}/R_0$  – здесь отличия наблюдаются только для «хвоста» ряда. Количество энергии, выделившейся на проводнике и канале разряда в процессе взрыва (то, что мы называем активной стадией разряда), и максимальный ток, безусловно, должны зависеть от характера изменения сопротивления проводника, поскольку от этого зависит, какая доля энергии диссипирует на элементах накопителя и разрядного контура. Ряд по  $U_m$  отличается тем, что на последнее место переместился титановый проводник. Взрыв медного, никелевого и нихромового проводников характеризуется пиком перенапряжения – для меди большим. Титановый проводник взрывается при напряжении, существенно меньшем, чем начальное напряжение конденсаторной батареи.

Отношение максимального сопротивления к начальному для меди и никеля хорошо коррелирует с известными результатами [1, 6]. При этом для никеля фазовый переход II рода и изменение температурного коэффициента сопротивления в районе 630 К на ходе кривой сопротивления не сказываются. Для стальных, титановых и нихромовых проводников не существует четкого излома кривой  $R(t)$  в момент начала плавления.

Временные характеристики процесса взрыва представлены в табл. 2. Здесь  $t_1$  – время достижения первого максимума тока,  $t_{\text{вз}}$  – время взрыва (соответствует пику перенапряжения),  $t_m$  – время достижения максимума скорости выделения энергии  $W_i/t_i$ . Поскольку время, соответствующее пику мощности  $N_{\text{max}}$ , для всех металлов практически совпадает с  $t_{\text{вз}}$  – временем взрыва, в табл. 2 оно не приведено.

Анализ приведенных в табл. 1 и 2 экспериментальных данных позволяет выделить три пары металлов, наиболее близких по представленным в них параметрам взрыва. Это Cu и Ni, нихром и сталь ВЖ100, Ti и сталь ЭИ-868. Причем по всем тепло- и электрофизическим параметрам металлы третьей пары достаточно сильно отличаются друг от друга. Эти металлы характеризуются тем, что проводники из них взрываются при напряжении, меньшем, чем  $U_0$ , при этом стадия взрыва, за которую «отвечает»  $\Pi_2$ , для них различается незначительно. Соответственно вид осциллограмм тока и

напряжения для этих проводников почти идентичен. Следует также отметить, что если ряд по мере убывания  $W_a$  тождествен ряду по  $I_m$ , то ряд по  $N_{max}$  – ряду по  $U_m$ .

Таблица 2

Металл	$t_i$ , мкс	$t_{вз}$ , мкс	$N_{max}$ , $10^8$ Вт	$t_m$ , мкс	$W_i/t_i$ , $10^8$ Дж/с
Cu	3,9	4,5	6,7	5	1,5
Ni	3,0	3,0	4,2	3,9	1,5
Ti	2,8	3,03	1,6	3,9	1,1
НХ	3,6	3,73	2,72	5	1,3
ЭИ	2,7	2,89	1,61	3,5	1
ВЖ	3,4	3,81	2,51	4,6	1,3

В табл. 3 приведены значения энергии, выделившейся на различных стадиях взрыва проводника. Здесь  $W_1$  – энергия, затраченная на нагрев проводника до температуры плавления,  $W_2$  – на плавление,  $W_3$  – на нагрев до температуры кипения,  $W_4$  – на кипение. Экспериментальные значения указанных величин рассчитывались по осциллограммам, теоретические – это приближенный расчет с постоянными коэффициентами. Энергия сублимации (полного испарения) проводника  $W_s$  рассчитывалась для двух возможных (крайних) случаев – когда проводник испаряется равномерно – по линии бинодали (b) и когда происходит спиноподобный распад проводника (s). В качестве экспериментального значения  $W_s$  бралась энергия, выделившаяся в проводнике к моменту взрыва. В ряде случаев для различных проводников на осциллограммах напряжения отсутствовали четкие характерные изломы, соответствующие фазовым переходам, что вызывало затруднения в определении соответствующих характеристик. Это, а также некоторые трудности с определением необходимых временных интервалов могли вызвать расхождения между теоретическими и экспериментальными данными.

Таблица 3

Металл	$W_1$ , Дж		$W_2$ , Дж		$W_3$ , Дж		$W_4$ , Дж		$W_s$		
	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	
										b	s
Cu	23,5	21,1	27,5	10,3	66,9	29,5	329,2	241,6	447,1	302,5	415,4
Ni	47,1	31,6	30,2	15,0	82,1	29,3	161,5	320,8	320,9	396,6	560,1
Ti	18,9	22,0	20,4	8,2	16,8	21,2	214	226,2	270,1	277,6	389,6
НХ	22,8	31,1	12,2	14,5	35	31,9	301,5	339,3	371,8	416,7	581,8
ЭИ	26,3	28,0	22,4	25,1	26,9	27,0	191,3	562,3	266,9	642,5	763,9
ВЖ	22,8	29,2	21,1	25,5	25,4	27,7	296,9	575,1	366,2	617,1	733,5

По данным табл. 3 можно предположить, что проводники испаряются скорее всего равномерно (возможно, за исключением медных), хотя заведомо известно, что теоретический расчет в наших приближениях дает завышенные значения энергии сублимации. Определенной проблемой является также точность теплофизических табличных данных для «экстремальных» состояний металлов, например критическая температура или удельная теплота испарения для тугоплавких металлов. Поэтому результаты, приведенные в табл. 3, можно рассматривать только как оценочные.

В табл. 4 приведен ряд энергетических соотношений, определяющих как характер взрыва, так и возможный размер получаемых металлических частиц. В столбцах 2–4 дано отношение энергии сублимации  $W_s$  (расчетной – по двум возможным процессам и экспериментальной) к запасенной –  $W_0$ . В столбцах 5 и 6 приведено отношение энергии, выделившейся в проводнике к моменту взрыва  $W_{вз}$  (определенной по осциллограммам), к  $W_s$ , рассчитанной по двум процессам. В столбцах 7–9 приведено отношение энергии сублимации к энергии «дугового разряда», которое оценивалось как  $W_s/(W_0 - W_s)$ . Десятый столбец содержит отношение энергии взрыва к энергии «дугового разряда», рассчитанное по соотношению  $W_{sa} = W_{вз}/(W_a - W_{вз})$ , где  $W_a$  – экспериментально определенная суммарная энергия, выделившаяся на активной стадии в канале разряда (без учета потерь в элементах разрядной цепи). Столбцы 11 и 12 содержат значения среднечислового диаметра частиц, рассчитанные по (2). Плотность энергии, введенной в проводник к моменту взрыва, рассчитывалась по осциллограммам тока и напряжения, энергия сублимации бралась для бинодали и спиноподобного распада.

По данным табл. 4, по-прежнему наиболее близкие параметры взрыва наблюдаются для тех же пар проводников – медь и никель, титан и ЭИ-868, нихром и ВЖ100. Это подтверждается и видом

осциллограмм. Для титана и ЭИ-868 вид осциллограмм тока и напряжения почти идентичен, для никрома и ВЖ100 они очень близки. Осциллограммы напряжения для меди и никеля подобны по форме, но довольно сильно отличаются величиной и длительностью «полки», соответствующей плавлению.

Таблица 4

Металл	$W_s/W_0$			$W_{вз}/W_s$		$W_s/W_d$			$W_{sa}$	$\bar{a}, 10^{-6} \text{ м}$	
	Эксп.	Теор.				Эксп.	Теор.			b	s
		b	s	b	s						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cu	0,39	0,23	0,32	1,64	1,2	0,65	0,3	0,47	1,71	0,07	0,18
Ni	0,25	0,31	0,44	0,81	0,57	0,34	0,46	0,8	0,78	0,57	1,61
Ti	0,20	0,21	0,29	0,97	0,69	0,25	0,26	0,41	0,67	0,33	0,9
НХ	0,28	0,31	0,43	0,89	0,64	0,38	0,45	0,76	0,97	0,42	1,1
ЭИ	0,18	0,48	0,57	0,38	0,32	0,22	0,91	1,3	0,66	5,59	9,4
ВЖ	0,27	0,49	0,58	0,56	0,47	0,37	0,95	1,38	1,04	1,74	2,93

Данные табл. 4 еще раз подтверждают, что при выбранных в эксперименте параметрах процесс испарения проводников происходит равновесно. С учетом потерь в цепи при взрыве проводников можно предположить, что для медных, никромовых и стальных (ВЖ100) проводников основная доля энергии выделяется на стадии взрыва, в то время как для остальных трех продукты взрыва существенно «догреваются» на дуговой стадии. Возможно, для них необходимо определять момент взрыва по другим критериям – скажем, по моменту появления излома на спадающей части напряжения.

Что касается расчетных значений среднего размера частиц, то они наименьшие для медных проводников. Ряд по мере убывания  $\bar{a}$ : ЭИ > ВЖ > Ni > никром > Ti > Cu совпадает для расчета  $W_s$  по обоим возможным процессам. Утверждение о том, что  $\bar{a}$  монотонно убывает с ростом плотности введенной в проводник энергии [9], в нашем случае не подтверждается – ряд по  $W_s$  имеет вид ЭИ < Ti < Ni < ВЖ < никром < Cu (напомним, что все проводники имели одинаковый объем). Совпадают только крайние точки обоих рядов – остальные проводники этой закономерности не подчиняются. Расчетный (и соответственно экспериментальный) размер частиц более точно коррелирует с плотностью энергии, введенной к моменту взрыва в единицу массы проводника, – в этом случае «выпадает» из ряда только Ti. Однако окончательный вывод о корреляции значения среднечислового диаметра частиц, рассчитанных по (2), с тепло- или электрофизическими параметрами металлов делать преждевременно. Интуитивно понятен только минимальный размер частиц для Cu – у этого металла, в отличие от других, наименьшие температура кипения и теплота парообразования. Для Ti, ввиду относительно небольшой плотности, достаточно велики все удельные характеристики, но в рамках нашего опыта на размерах частиц это не сказалось. Не удалось выявить также зависимость от каких-либо параметров «внутри» группы сплавов Ni – ни от концентрации никеля, ни от характеристик примесей.

Интересно было проверить влияние дуговой стадии разряда на размер частиц, отмеченное в [9], для наших результатов по взрыву проводников в воде. В соответствии с данными, приведенными в табл.4, отношение энергии, выделившейся к моменту взрыва  $W_{вз}$ , к энергии, выделившейся на дуговой стадии  $W_d$ , условно делит проводники на 3 группы. В первой – только медный проводник, у которого  $W_{sa} = 1,71$  – значение  $W_d$  вряд ли существенно. Далее – никром и ВЖ, для которых энергия  $W_d$  (включая, естественно, и энергию зажигания вторичного пробоя – а она немаленькая) примерно равна энергии взрыва проводника. И, наконец, Ni, Ti и ЭИ, для которых  $W_d > W_{вз}$ . То есть ряд по  $W_{sa}$  приобретает вид: ЭИ > Ti > Ni > никром ≈ ВЖ > Cu – снова Ti и ВЖ поменялись местами. Таким образом, можно считать, что корреляция между дуговой стадией и размером частиц должна иметь место для ЭИ > Ni > никром > Cu (Ti и ВЖ выпали), причем зависимость, обратная приведенной в [9], – чем меньше энергии выделяется на дуговой стадии, тем меньше размер частиц. В этом, наверное, ничего удивительного нет – в формулу для расчета  $\bar{a}$  не входят параметры дуговой стадии.

Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [10] показывает, что при  $e/W_s \sim 1,7$  для меди рассчитанный нами средний размер получаемых частиц  $\bar{a} \sim 70 \text{ нм}$  – примерно такой же, как в этой работе. Снимки материала взрыва проводников в воздухе и в воде при одних и тех же параметрах, сделанные на приборе «Неофот 1000», показали, что во втором случае распределение

частиц по размерам более однородное. Косвенные методики расчета среднечислового диаметра частиц по этим снимкам дали значения для  $\bar{a}$  в 3-4 раза меньшие, чем приведенные в табл.4, что свидетельствует о существенных различиях в условиях формирования ММЧ при взрыве проводников в газах и конденсированных средах.

С учетом того, что с точки зрения энергетических характеристик взрыва наши данные по взрыву проводников в воде достаточно сильно отличаются от приведенных в [8–10] для взрыва в газах, следует более детально установить различия (и схожие черты) параметров взрыва в зависимости от свойств окружающей среды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Кривицкий Е.В.* Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка. 1986. 206 с.
2. *Колгатин С.Н., Лев М.Л., Перегуд Б.П., Степанов А.М., Федорова Т.А., Фурман А.С., Хачатурьянц А.В.* Разрушение медных проводников при протекании по ним тока плотностью, большей  $10^7$  А/см<sup>2</sup> // Журнал технической физики. 1989. Т. 59. Вып. 9. С. 123–133.
3. *Кускова Н.І., Ткаченко С.І.* Теоретичне дослідження динаміки фазових перетворень в результаті мікросекундних електричних вибухів провідників циліндричної форми // Український фізичний журнал. 1999. Т. 44. № 3. С. 351–356.
4. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. Вып.2. С. 215–250.
5. *Kuskova N.I., Tkachenko S.I., Koval S.V.* Investigation of Liquid Metallic Wire Heating Dynamics // Journ. Phys.: Condens. Matter. 1997. Vol. 9. P. 6175–6184.
6. *Ковавь С.В., Кривицкий Е.В., Раковский Г.Б.* Исследование высокотемпературных свойств металлов методом подводного электрического взрыва проводников. Николаев, 1989. 53 с. (Препринт / Проектно-конструкторское бюро электрогидравлики АН УССР; №7).
7. *Литвиненко В.П., Коваль С.В.* К вопросу о корреляции электрических и пространственно-временных характеристик электрического взрыва проводников // Журнал технической физики. 1983. № 4. С. 770–773.
8. *Яворовский Н.А.* Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.14.12 / Томский политехнический институт им. С.М.Кирова. Томск, 1982. 24 с.
9. *Лернер М.И.* Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.14.12 / Томский политехнический институт им. С.М.Кирова. Томск, 1988. 21 с.
10. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–29.

Поступила 01.10.07

## Summary

The features of electrical explosion and dispersion in the liquid of metallic conductors the parameters of thermodynamical and electric of which differentiate in a wide range were investigated. The experimental data analysis allowed selecting three pair of metals, most near on the got parameters of explosion. It is certain that the size of the got particles depends on the closeness of the energy entered to the moment of explosion in unit of mass of conductors. Reverse dependence between energy of arc stage of explosion and size of particles is set. Distributing of the got particles on sizes is more homogeneous, than at the explosion of conductors in gases.

## EFFECT OF HEATING ON PALYGORSKITE AND ACID TREATED PLYGORSKITE PROPERTIES

*\*Unité Matériaux, CRTE, Technopole Borj Cedria ,  
B.P.95-2050 Hammam-Lif Tunisia [nfrini@gmail.com](mailto:nfrini@gmail.com)  
\*\*Département de Chimie, Faculté de Sciences de Tunis,  
1060 Tunis, Tunisia*

### Introduction

Palygorskite has fibrous structure consisting of talc-like ribbons parallel to the fibre axis, assembled in such way that the tetrahedral sheet is continuous throughout but inverts apical directions in adjacent ribbons, each ribbon alternating with channels along the fibrous axis. Octahedral cations present at the edges of the ribbons, complete their coordination with water molecules (coordination water). Additional water molecules are hydrogen bonded to the water of coordination both at the external surfaces and within the channels (zeolitic water) [1].

Important characteristics relating to palygorskite applications are particle size, particle shape, surface area, porosity, acidity and surface chemistry, together with other physical and chemical properties specific to a particular application. All of these mineral properties are affected by thermal and chemical treatment such acid activation.

Since the diffusion mechanism in solids depends on the pore size distribution, knowledge of its surface, texture and porosity is necessary to determine the sorptive response to the molecule of different size and shape.

The dehydration of palygorskite has been studied by many authors [2-7] showed that water is present in three different structural positions: Adsorbed and zeolitic water, bound water or crystal water and hydroxyl water. The bound and hydroxyl water are more strongly held in the palygorskite structure and require a higher temperature for their expulsion. All these studies were concerned with the structural changes taking place above 300°C, which are due to the loss of bound and hydroxyl water, because loss of zeolitic water was considered to have no affect on the structure.

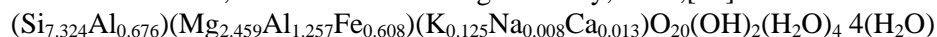
The temperature at which bound water begins to be expelled varies from sample to sample and is probably dependent on the number of factors, one of which is Al/Mg ratio, sample rich in Mg generally lose their bound water at higher temperatures [8].

Acid activation of sepiolite and subsequent heat treatment were investigated by several authors. Study of specific surface area and determination of surface acid centres during thermal treatment of acid pre-activated samples were established respectively by Lopez Gonzalez et al., 1981, [9] and Bonilla et al., 1981, [10]. Changes in pore structure were investigated by Rodriguez et al., 1981, [11] and Balci, 1996 and 1999, [12,13]. However, similar studies for palygorskite are missing.

The aim of this research is to study, by the technique ATG-ATD, DRX and adsorption isotherms of N<sub>2</sub>, the textural and textural changes caused by thermal treatment of palygorskite and acid activated palygorskite. In order to prove such changes we first, verified the temperatures at which there is mass loss by thermal analysis and then every sample was subjected to thermal treatment at the fixed temperature for four hours. The effects of thermal treatment on the pore structure of palygorskite and acid treated palygorskite were investigated.

### Material and methods

Red palygorskite from south Tunisia was used as starting material. Its chemical composition is (SiO<sub>2</sub> 53.5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.98%, MgO 12.05%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.9%, K<sub>2</sub>O 0.72%, Na<sub>2</sub>O 0.03%, CaO 0.09% and 16% of lost weight) and its structural formula, established according to Bailey, 1980,[14] is as follows:





The purified palygorskite sample was subjected to an acid treatment. The acid activation of the fibrous clay was obtained by contacting the clay with 2M solution of chlorhydric acid (solid/liquid ratio was 10/100 (w/w)) at boiling temperature under reflux for different periods. After the treatments, the resulting solids were washed with distilled water until no chloride anions could be detected and no increasing pH was observed. Chemical compositions of untreated and acid treated samples in octahedral and tetrahedral cations expressed in oxide form/100g of calcined sample were given in table 1.

Table 1. Chemical compositions of untreated and acid treated samples expressed in oxide form/100g of calcined sample

Samples	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Paly	63.69	7.023	14.34	14.26
Paly2M2h	69.72	6.11	12.54	11.96
Paly2M17h	71.4	5.96	11.89	11.09
Paly2M40h	80.90	3.37	8.12	8.01

Resulting samples and the purified palygorskite were heated at required temperature (150°C, 350°C, 550°C and 750 after each water lost for 4 hours. The DTA and ATG curves were recorded simultaneously at an average heating rate of 10°C/mn with simultaneous thermobalance analyser ( type Setaram 92).

Activated and no activated palygorskite before and after heating at different temperature were characterised by Chemical analysis [15], X ray diffraction (using Pan analytical X'Pert High Score Plus diffractometer equipped with a Cu anticathode) and specific surface area (using Micrometric Autosorb 2050 Analyser). The latest was determined from the nitrogen adsorption isotherms at 77 K by the BET method and after out degassing the samples at 150°C with the residual pressure of 10<sup>-5</sup> mm Hg.

## Results and discussion

### DTA curves

DTA curves of untreated and acid treated palygorskite were presented in Figure 1. The DTA curve of the untreated palygorskite shows three endothermic reactions with peak maxima at 130°C, 238°C and at 489°C. This maxima shift to low temperature with increasing acid treating time. DTA curve of Paly2M40h sample was different: peaks were board and appear at low temperature 100, 170 and 292°C respectively indicating at this stage of acid treatment the crystal structure undergoes drastic change.

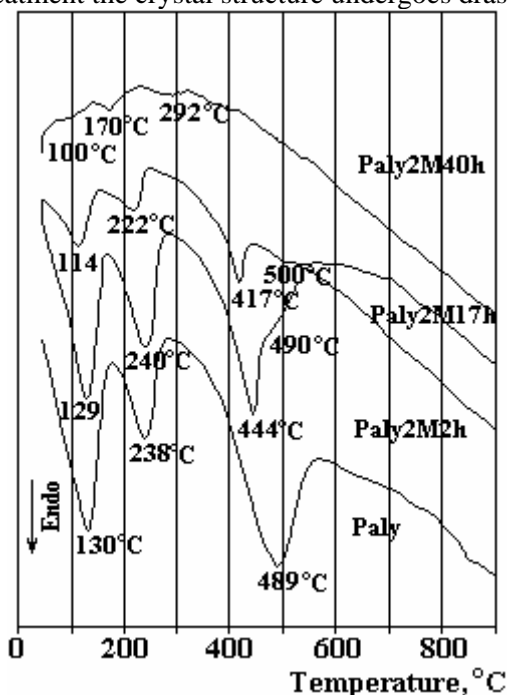
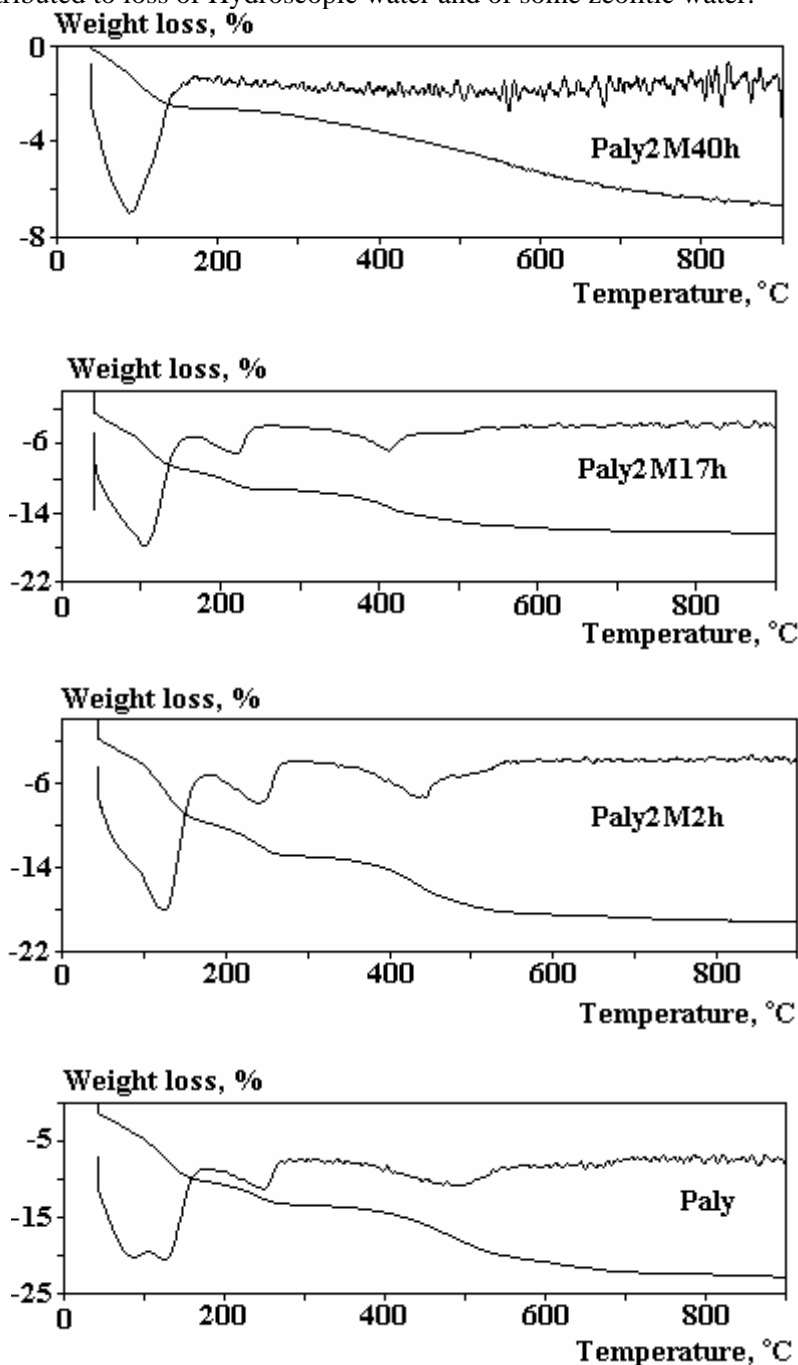


Fig. 1. DTA curves of untreated and acid treated palygorskite

### TGA-DTGA curves

Figure 2 show the relative loss of weight of the original and acid treated palygorskite. The loss of weight was caused by the release of the different water molecules in palygorskite (hygroscopic water,

zeolitic water, bound water and structural water), all of which leave the mineral at different temperatures up thermal treatment. The dehydration was completed at about  $\theta = 750^{\circ}\text{C}$ . In the low temperature region ( $<180^{\circ}\text{C}$ ) DTGA curve shows two clear peaks corresponding to the weight losses of 7.8 and 5.34 %. The two effects have been attributed to loss of Hygroscopic water and of some zeolitic water.



*Fig. 2. TGA and DTGA curves of palygorskite before and after acid activation*

Theoretically palygorskite contains four zeolitic water molecules, four bound water molecules and two hydroxyl groups owing the loss of one molecule of water. On the other hand, according to chemical formula one molecule of water presents 2.6% of the weight of calcined sample. Experimental data (Table 2) show an overlapping of different losses. Determination of the water molecule number released at different stage shows that more than half of the zeolitic water is lost by  $180^{\circ}\text{C}$ . The rest of zeolitic water is lost between  $180\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . The loss of structural water occurred at higher temperature. The corresponding weight loss on the TGA curve amount (12.4%) has been assigned to the release of 3.77 molecules of bound water together with water from hydroxyl groups.

Table 2. Thermal weight loss (%) at various stages of thermal analysis of untreated and acid treated palygorskite

	$\theta_1 = 25-180^\circ\text{C}$		$\theta_2 = 180-300^\circ\text{C}$	$\theta_3 = 300-750^\circ\text{C}$
	$\theta < 120^\circ\text{C}$	$120 < \theta < 180^\circ\text{C}$	4	12.4
<i>Paly</i>	7,8 3 H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>Zeol</sub> ↘ 2.36H <sub>2</sub> O <sub>Hyg</sub> + 0.74H <sub>2</sub> O <sub>Zeol</sub>	5,34 2.05	1.54 H <sub>2</sub> O 0.33 H <sub>2</sub> O <sub>B</sub> + 1.21 H <sub>2</sub> O <sub>Zeol</sub>	4.77 H <sub>2</sub> O 3.77 H <sub>2</sub> O <sub>B</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>Hyd</sub>
<i>Paly2M2h</i>		11.76	3.92	6.86
<i>Paly2M17h</i>		10.87	3.08	5.52
<i>Paly2M40h</i>		2.75	4.33	

H<sub>2</sub>O<sub>Hyg</sub> : Hygroscopic water; H<sub>2</sub>O<sub>Zeol</sub> : zeolitic water; H<sub>2</sub>O<sub>B</sub>: Bound water and H<sub>2</sub>O<sub>Hyd</sub>: Hydroxyl water

Acid-treated samples showed different thermal behaviour due to their rearranged crystal structure and their chemical composition. Acid activation caused the removal of some parts of hygroscopic and zeolitic water before heat treatment. Consequently, the observed weight loss up to 300°C was about 14% instead of 17.14%. Moreover, acid treatment causes the removal of Mg and Al during which some of the bound water and structural water associated with the Mg and Al coordinate may be taken away before thermal dehydration. The weight loss observed between 300-900°C was approximately half of the value observed for the untreated mineral over the same temperature range. Similar behaviour was observed for sepiolite [12, 13, 16, and 17].

The water content in the fully amorphized sample (*Paly2M40h*) is lower than in the original and no total destroyed samples. In this case, TGA curve show only two weight losses (corresponding to 7.08%) and DTGA curve enabling the detailed determination of the dehydration and dehydroxylation steps.

#### X ray diffraction

The X ray diffractograms of purified and acid treated samples heated at different temperature are presented in figure 3. The untreated palygorskite has sharp strong reflexions at 10.5, 6.4, 5.4, 4.5, 3.68 and 3.23Å. With increasing acid treating time, the crystallinity of palygorskite decreased, with a concomitant formation of amorphous matter. The latter can be observed by the appearance and increase of broad humps at 16-30° 2θ. After 40h treatment only this hump is observed indicating the complete destruction of the clay. When the untreated material was heated at 350°C for 4 hours, the 10.5Å reflection decreased and the new reflections at 9.05 and 4.49Å appeared. These reflections were considered to be due the presence of palygorskite anhydride [18]. The presence of both sets of reflections in the diffraction pattern implies that deshydration is nonuniform, part of the structure being dehydrated, while part remains intact. The 10.5 and the 9.05Å reflections disappeared at 550°C. After treatment at 750°C the structure was broken into amorphous phase. The diffractograms of both *Paly2M2h* and *Paly2M17h* samples show the presence of palygorskite anhydride, only after heating at 550°C while *Paly2M40h* isn't affected by thermal treatment.

#### Specific surface

The change in the pore structure and properties resulting from treatment with HCl 2M solution for various periods of time were investigated. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the original and acid treated samples are shown in figure 4-a. Data resulting from the adsorption isotherms concerning the textural characteristics are given in table 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for natural and activated palygorskite correspond to type II in IUPAC classification with small hysteresis loops. The type of these isotherms is the same in palygorskite and activated solids and persists even in the 2M40H sample, which is mainly formed by the silica generated during acid attack. The value of surface area (calculated by application of the BET equation) increases as treatment progresses. Natural palygorskite has a surface area of 67.4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. The increase in the surface area from natural palygorskite to sample treated 2M at different time is mainly related to the elimination octahedral cations and generation of silica. No creation of microporosity is observed but activation increases the total pore volume from 0.0662 to 0.2902 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> due to development of mesoporosity.

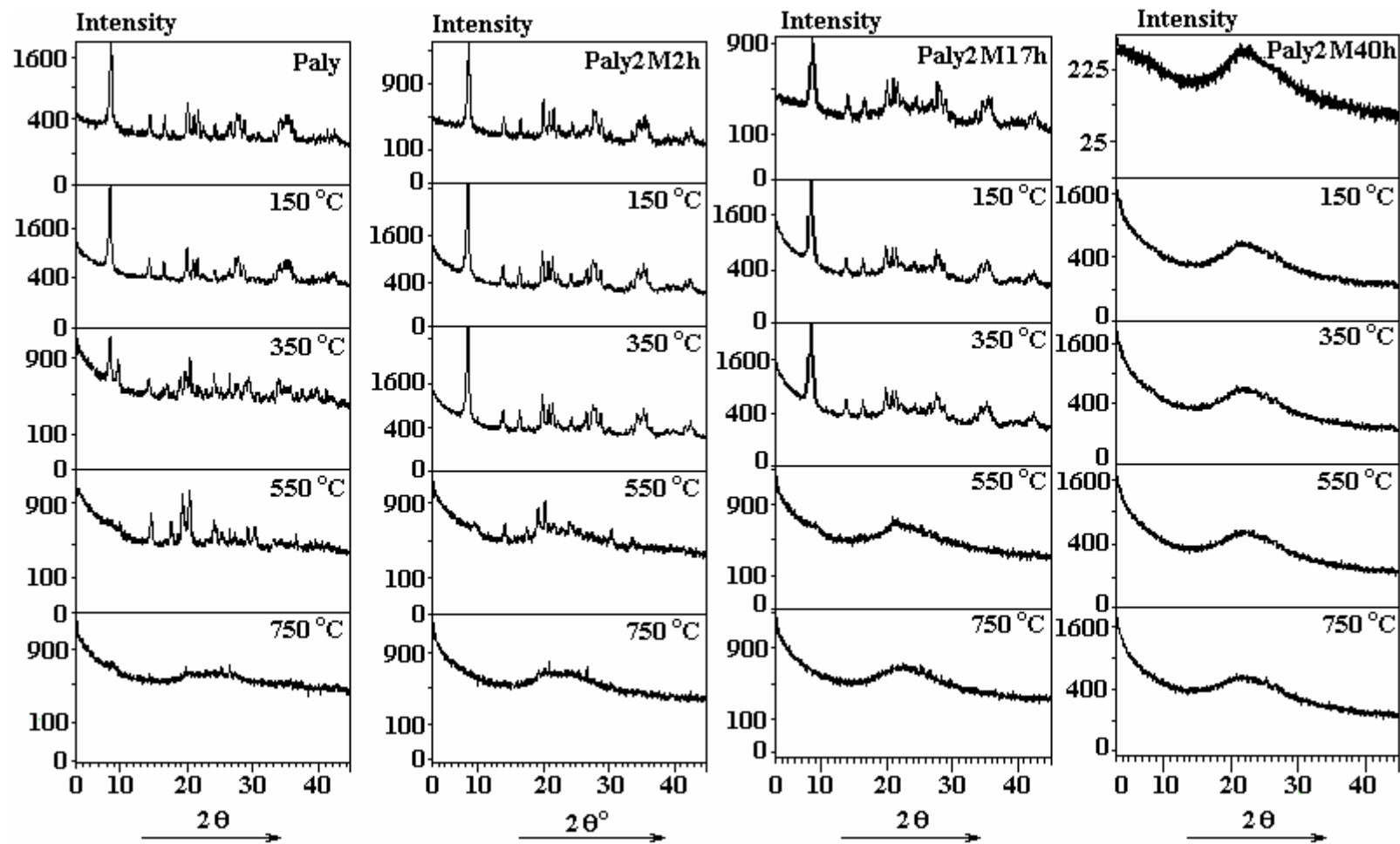


Fig 3. X-ray diffractograms of different samples as function of temperature of thermal treatment

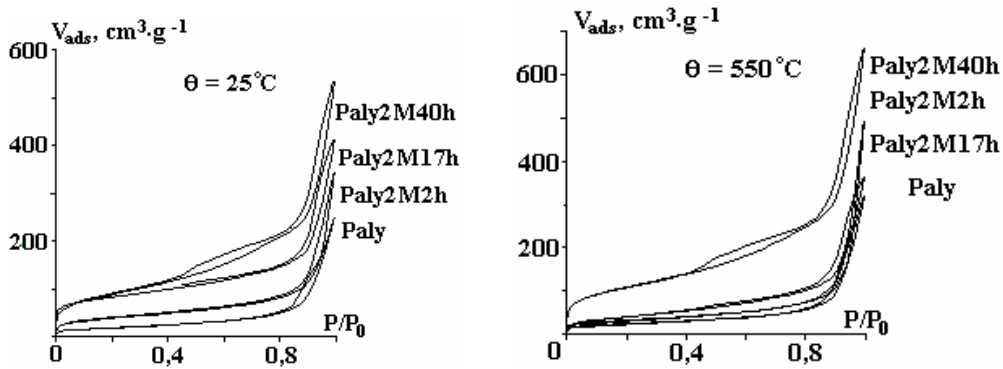


Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the original and acid treated samples at 25°C (a) and 500°C (b)

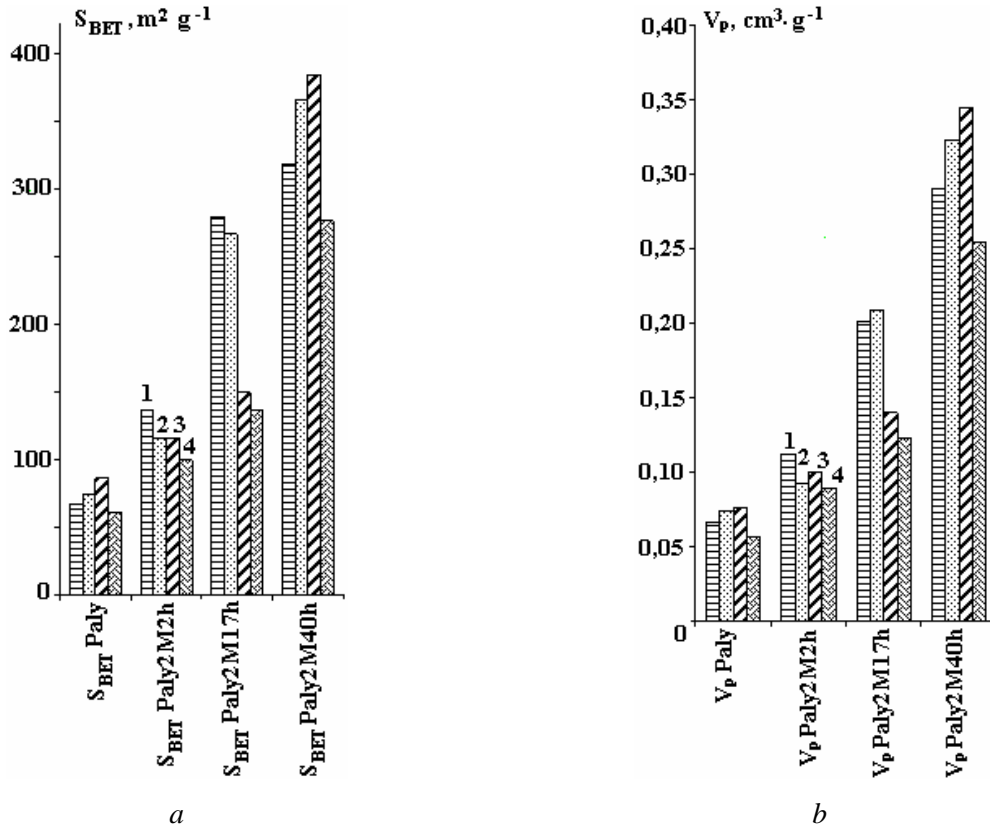


Fig.5. Specific surface area (a) and pore volume (b) evolution with thermal treatment. 1 – 25; 2 – 350; 3 – 550; 4 – 750 °C

Table 3. Textural data of different samples as function of thermal treatment temperature

$\theta$ °C	Paly		Paly2M2h		Paly2M17h		Paly2M40h	
	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_p$ $cm^3 g^{-1}$	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_p$ $cm^3 g^{-1}$	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_p$ $cm^3 g^{-1}$	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_p$ $cm^3 g^{-1}$
25	67.4	0.0662	136.9	0.1123	279.1	0.0096	317.6	0.2902
350	74.2	0.074	114.9	0.0929	266.5	0.2090	365.9	0.3225
550	85.9	0.0763	116.2	0.1003	149.1	0.1398	384.2	0.3445
750	60.7	0.0566	99.4	0.0891	136	0.1232	276	0.2539

Thermal treatment doesn't affect type of adsorption-desorption isotherme (Figure 4-b). However, during dehydration, the pore structure and surface area of the mineral are affected due to changes in the crystal structure (Table 3). Evolution of specific surface area and pore volume given in figure 5, shows different behaviours with thermal treatment. In both samples natural and 2M40h the surface increases first as adsorbed and zeolitic water are eliminated, until a maximum is reached. Next, up to 550°C, a sudden drop occurs. For Paly 2M2H and Paly2M17h samples surface area and porosity decrease continually. The heat

treatment at 750°C produces a noticeable decrease of surface area caused by closure of mesoporosity for all the samples.

Comparing unheated samples to ones treated at 750°C we notice that Paly2M17h sample has the most altered structure its specific surface area decrease to 136 from 279 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

### Conclusion

XRD study shows that deshydration is nonuniform. Thermal analysis shows an overlapping of different water losses. N<sub>2</sub> adsorption-desorption data reveal textural modifications either by chemical and thermal treatment. The removal of zeolitic water molecules from the channels of the mineral causes an increase both in the BET surface area and porosity. On the other hand, the acid treatment caused the leaching of some inorganic parts of the mineral other than the removal of water. This leaching might decrease the strength of the pore walls which results in the pore wall opening. Hence, acid pre-treatment might increase the amount of meso and macropore volumes. The presence of macropore and mesopore (pores with larger dimensions) play a significant role where adsorption and /or chemical reaction take place.

### REFERENCES

- [1]. *Serratos, J. M.*: International clay conference, 99 (1969).
- [2]. *Caillère, S. and Henin, S.*, In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, Chaps. VIII and IX (Brown, G., Ed.) 1961.
- [3]. *Mifsud A., Rautureau M., and Fornes M.*: Clay Miner. 13, 367-374 (1978).
- [4]. *Shuali U., Yariv S., Steinberg M., Muller-Vonmoons M., Kahr G. and Rub A.*: Clay Miner. 25, 107-119 (1990).
- [5]. *Shuali U., Yariv S., Steinberg M., Muller-Vonmoons M., Kahr G. and Rub A.*: Clay Miner. 26, 497-506 (1991)
- [6]. *Cases J. M., Grillet Y., François M., Michot L., Vllières F., and Yvon J.*: Clays Clay Miner. 39, N°2, 191-201 (1991).
- [7]. *Frost R. L. and Ding Z.* : Thermochim. acta 397, 119-128 (2003).
- [8]. *Nathan Y.*: International clay conference, 91-98 (1969).
- [9]. *Lopez-Gonzalez J. De D., Ramirez-Saenz A., Rodriguez-Reinoso F., Valenzuela-Calahorro C., and Zurita-Herrera L.* : Clay Minerals, 16, 103-113 (in Spanish) (1981).
- [10]. *Bonilla J. L., Lopez-Gonzalez J. De D., Ramirez-Saenz A., Rodriguez-Reinoso F., and Valenzuela-Calahorro C.*: Clay Miner. 16, 173-179 (1981).
- [11]. *Rodriguez-Reinoso F., Ramirez-Saenz A., Lopez-Gonzalez J. De D., Valenzuela-Calahorro C., and Zurita-Herrera L.*: Clay Miner. 16, 315-323 (1981).
- [12]. *Balci S.*: J. Chem. Tech. Biotechnol. 66, 72-78 (1996).
- [13]. *Balci S.*: Clay Miner. 34, 647-655 (1999).
- [14]. *Bailey, S.W.*: Structures of layer silicates: in crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, p.2-123, G. W. Brindley and G. Brown, eds., Mineralogical Society, London 1980.
- [15]. *Solgić, Z. and Marjanovic-Krajovan, Y.*: Chimie Analytique 50, 122-127 (1968).
- [16]. *Corma A., Perez-Pariente J., Fornes V. and Mifsud A.*: Clay Miner. 19, 673-676 (1984).
- [17]. *Campelo J. M., Garcia A. Luna D. and Marinas J. M.*: Mater. Chem. Phys. 24, 51-70 (1989).
- [18]. *Preisinger, A.*, *Clays Clay Miner.*, Proc. 10<sup>th</sup> Nat. Conf., 356-371, Pergamon Press, 1963.

Received 10.09.07

### Summary

The behaviour of palygorskite as an adsorbent or catalyst support is governed mainly by the magnitude of its surface areas and degree of surface activity. Most heterogeneous catalytic reactions take place at elevated temperature. It is important and necessary to know the possible changes in physico-chemical properties and hence the catalytic activity due to the thermal treatment. The present work investigates the effect of heat treatment on the surface and textural properties of palygorskite and acid activated palygorskite. Samples were heated at required temperature (150°C, 350°C, 550°C and 750°C) for four hours. Chemical analysis, X ray diffractions, thermal analysis and textural properties evaluated on the basis of nitrogen adsorption have been reported for different samples. Acid-treated samples showed a shift of DTA curves maxima to low temperature with increasing acid treating time. The weight loss observed between 300-900°C was approximately half of the value observed for the untreated mineral over the same temperature range. On heating, water molecules are removed causing changes in the BET surface area and the porosity. The modification as function of the temperature differs with sample. However, at 750°C noticeable decrease of surface area, attributed to closure of mesoporosity, was observed for all the samples.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

*\*Институт химии растворов РАН,*

*ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, [vip@isc-ras.ru](mailto:vip@isc-ras.ru)*

*\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия*

### **Введение**

В последнее десятилетие наноматериаловедение получило широкое развитие. Наноструктурные композиции, составляющие элементы которых не превышают размер  $\sim 100$  нм хотя бы в одном направлении, обладают совершенно новыми, отличными от соответствующих конденсированных тел функциональными характеристиками и имеют большие возможности для продуктивного развития многих областей химии, электроники, медицины и др. Поэтому в настоящее время актуальной проблемой является решение задач получения таких частиц с заранее заданными свойствами. Многие существующие технологии получения наноразмерных частиц трудоемки и многостадийны [1–3]. Актуальной проблемой остается синтез мелкодисперсных частиц с узким распределением по размерам, что по ряду причин не всегда возможно. Альтернативным подходом к решению этой задачи представляется использование простого и экономичного метода электрохимического синтеза [4]. Практическая реализация процесса предполагает знание факторов, влияющих на процесс электролиза и формирование осадков, определяющих в дальнейшем физико-химические свойства конечного продукта.

Материалом для получения высокодисперсных порошков служат губчатые катодные осадки, образующиеся на предельных токах. Спектр физико-химических свойств порошков можно варьировать в широких пределах, изменяя состав электролита, электрические режимы и другие факторы процесса. Не менее важным вопросом остается возможность получения ультрадисперсных частиц с высокой термодинамической устойчивостью. Большой избыток свободной энергии на поверхности частиц способствует их слипанию и объединению частиц в более крупные агломераты. Этому процессу препятствует введение в электролит различных стабилизаторов, действие которых проявляется в перераспределении соотношения скоростей образования и роста новой фазы за счет блокировки активных центров и изменения поверхностных энергий на границах раздела.

Наиболее часто для создания материалов нового поколения используются медь и ее соединения. Введение мелкодисперсных медьсодержащих порошков в смазочные композиции позволяет расширить рабочий интервал нагрузок и применять их в различного рода узлах трения; бактерицидные свойства медных порошков используются для изготовления медицинских материалов широкого спектра действия; ультрадисперсное состояние металла в порошке проявляет высокую каталитическую активность в различных окислительно-восстановительных реакциях [5, 6].

Данная работа посвящена выяснению условий электроосаждения высокодисперсных порошков меди из растворов дихлорида меди в смешанных водно-изопропанольных растворах различного состава; определению влияния соразтворителя на дисперсность медьсодержащих порошков; исследованию размерных свойств частиц порошка электронно-микроскопическим методом.

### **1. Методика эксперимента**

Значения токов, необходимых для проведения электрохимического синтеза наноразмерных медьсодержащих порошков, находили из поляризационных кривых (рис. 1). Для этого с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 в растворах электролитов различного состава предварительно проводили поляризационные измерения. Скорость изменения потенциала – 5 мВ/сек. Рабочим электродом при поляризационных исследованиях служил медный диск (рабочая площадь  $S_{эл_2} = 8,55 \cdot 10^{-4}$  дм<sup>2</sup>). Вспомогательным электродом служил платиновый электрод,

а электродом сравнения - насыщенный хлорсеребряный электрод. С учетом соотношения площадей электродов, применяемых при поляризационных исследованиях и электролизе, величину силы тока, необходимую для электросинтеза медьсодержащих порошков, рассчитывали по формуле

$$i_n = \frac{i}{S_{эл_2}} S_{эл_1},$$

где  $i_n$  – сила тока, при которой проводили электролиз порошков;  $i$  – сила тока, взятая из поляризационных кривых;  $S_{эл_1}$  – рабочая площадь стального катода, применяемого при электролизе;  $S_{эл_2}$  – рабочая площадь медного электрода, применяемого при поляризационных исследованиях.

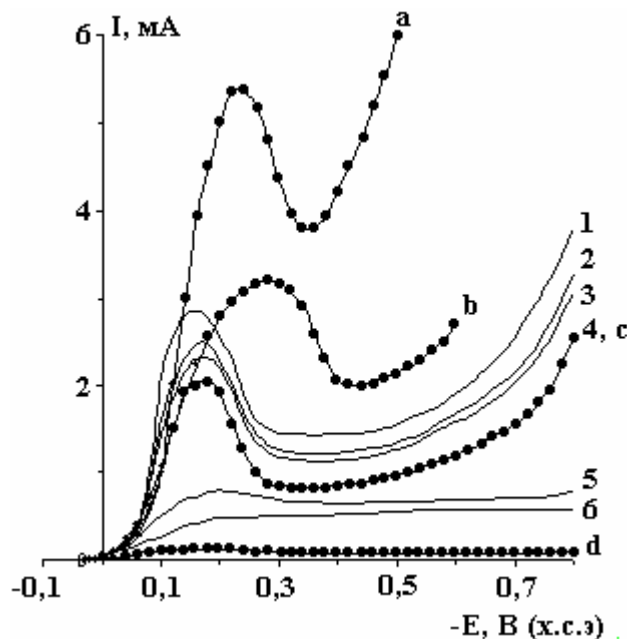


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, полученные из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди. —●— содержание  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  – 0,04 м.д.; концентрация дихлорида меди: а – 0,4; б – 0,2; с – 0,1; д – 0,01 м; — концентрация дихлорида меди 0,1 м; содержание  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (м.д.): 1 – 0,00; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,12 м.д

Электрохимический синтез порошков меди проводили в стеклянной ячейке со стальным катодом (рабочая площадь  $S_{эл_1} = 0,16 \text{ дм}^2$ ) и оксиднуртениево-титановыми анодами (рис. 2) при постоянном электродном потенциале. В качестве электролита использовали водно-изопропанольный раствор дихлорида меди ( $\text{CuCl}_2$ ).

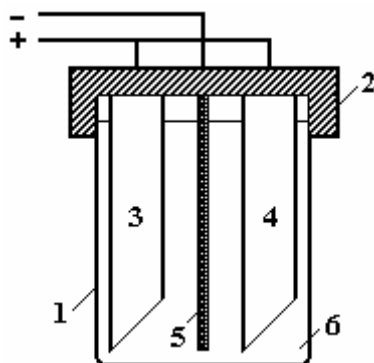


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – электрохимическая ячейка; 2 – винилпластовая крышка; 3, 4 – аноды; 5 – катод; 6 – раствор электролита

Электрокристаллизацию проводили из недиаэрированных растворов без принудительного перемешивания. Катодный осадок, формирующийся при электросинтезе, представлял губчатое денд-



ритное образование. Через определенные промежутки времени катод встряхивали, осадок осыпался на дно ячейки. Небольшое количество водорода, выделяемого при протекании сопутствующего процесса, обеспечивало естественное перемешивание раствора в объеме прикатодного пространства и способствовало разрыхлению растущего осадка. Критерием прекращения процесса являлось бурное выделение водорода, поэтому длительность осаждения для каждого эксперимента имела свое значение. Выделяющийся водород не влиял на качество и не входил в состав формирующегося осадка. Электролитический осадок выделялся на катоде в виде губки при  $t = 25$  °С. По окончании электролиза полученный осадок отделяли от электрода, тщательно промывали дистиллированной водой до постоянного значения электропроводности в маточном остатке и высушивали до порошкообразного состояния. Стеклообразную часть электролизера перед каждым экспериментом промывали дистиллированной водой, затем раствором электролита. Поверхность катода зачищали мелкозернистой абразивной бумагой, обезжиривали и промывали. Для приготовления электролита использовали реактивы квалификации «хч».

Информацию о размере и форме частиц микропорошков получали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМВ-100 Л в режиме высокого разрешения. Для достоверного построения гистограмм, характеризующих дисперсный состав порошков, электронные микроснимки делались на разных микроучастках образца при различных увеличениях.

## 2. Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены результаты поляризационных исследований осаждения металла. Поляризационные кривые имеют классический вид, характерный для многостадийных процессов, протекающих с диффузионным контролем. При этом скорость доставки ионов к поверхности электрода имеет практически постоянное значение, максимальная величина которого определяется скоростью стационарной диффузии. В условиях достигнутой предельной силы тока происходит возникновение и первоначальное развитие кристаллических зародышей рыхлого осадка. Далее происходит рост ранее образовавшихся кристаллических зародышей, то есть формирование структуры частиц рыхлого осадка, являющейся наиболее рациональной формой эффективного использования диффузионного пространства. Под влиянием пассивации потенциал боковых граней растущего кристалла достигает величины, достаточной для образования новых кристаллических зародышей.

На представленных на рис. 1 зависимостях имеются “горизонтальные площадки”, на которых величина силы тока не зависит от подаваемого напряжения. Эти участки, существующие при определенных значениях потенциалов, соответствуют предельным значениям тока. Подобные участки наблюдаются на всех поляризационных кривых, но имеют различную протяженность по оси абсцисс в зависимости от состава электролита. В частности, на кривых *a* и *b* они минимальны, а на кривых 5, 6 и *d* – выражены достаточно ярко.

Наличие максимумов на некоторых поляризационных кривых объясняется далее. Резкое возрастание катодного тока на последних участках кривых соответствует процессу восстановления ионов водорода.

Проведение синтеза порошков при 0,4 м CuCl<sub>2</sub> и составе смеси H<sub>2</sub>O – *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН 0,04 м.д. изопропанола (рис. 1) затруднительно, поскольку область выделения мелкодисперсных осадков мала. При уменьшении концентрации дихлорида меди от 0,4 до 0,1 м идет увеличение области потенциалов, при которых скорость подвода ионов в прикатодную область отстает от скорости их разряда, что является одной из основных причин формирования мелкодисперсных медьсодержащих осадков. Оптимальной концентрацией, обеспечивающей устойчивый процесс электросинтеза наноразмерных частиц меди и ее соединений, является 0,1 м. При дальнейшем уменьшении концентрации соли проведение электрохимического осаждения нецелесообразно по ряду причин: малая скорость осаждения, низкий выход продукта и увеличение размеров частиц, входящих в состав получаемых катодных осадков.

Добавки изопропилового спирта (рис. 1) снижают значения предельных токов, что способствует проведению процесса осаждения металлосодержащих структур при более высоких перенапряжениях и формированию высокодисперсных осадков.

В процессе формирования рыхлых катодных осадков поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на катоде, оказывают влияние на все стадии образования и роста рыхлого катодного осадка. В зависимости от природы и концентрации введенных добавок эффект их действия различен: одни из них преимущественно влияют на диффузионную кинетику, другие – непосредственно на разряд катионов. В области содержания изопропилового спирта до 0,12 м. д. наблюдаются максимумы на поляризационных кривых, обусловленные наличием катодной пассивации, связанной с образованием труднорастворимых промежуточных продуктов: монохлорида (CuCl) и оксида (Cu<sub>2</sub>O) меди [7].

С увеличением концентрации органического компонента наблюдается снижение величин предельных катодных токов, что можно связать как с возрастанием вязкости водно-спиртового электролита [8] и, как следствие, с уменьшением коэффициентов диффузии ионов меди, так и с изменением условий переноса заряда.

Есть другое предположение, объясняющее уменьшение максимумов катодных токов, вплоть до их полного исчезновения на поляризационных кривых с увеличением содержания органического соразтворителя в водно-органической смеси.

Ранее [9, 10] на основе измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей в растворах электролитов различных составов рассчитаны величины изменений поверхностных потенциалов органических и водно-органических растворителей [11, 12] на границе жидкость-газовая фаза. Полученные результаты позволили сделать вывод, что при достижении определенной концентрации неводного компонента в водно-органической смеси (для растворителей различных классов от 0,08 до 0,12 м. д.) наблюдается полная блокировка граничной поверхности водного раствора молекулами органических растворителей. Данный факт можно объяснить тем, что исследуемые неводные растворители (ряд алифатических спиртов от метилового до *n*-бутилового, ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид и др.) проявляют поверхностно-активные свойства по отношению к воде. Поскольку молекулы неводных растворителей и воды на границе жидкость-газовая фаза ориентированы различным образом, это приводит к смене знака поверхностных потенциалов при переходе от воды к неводным растворителям: от + 0,10 В (для воды) до - 0,275 В для изопропилового спирта, 0,434 В – для диметилформамида и т.д. Молекулы органических растворителей, в отличие от молекул воды, ориентированы положительным полюсом диполя в сторону газовой фазы, что объясняет отрицательные значения величин поверхностных потенциалов по сравнению с водой.

Нечто подобное можно ожидать и для описания границы электрод-раствор. При достижении концентрации изопропилового спирта ~ 0,12 м.д. диффузионный слой в приэлектродном пространстве практически полностью состоит из молекул спирта. Научным подтверждением данного факта являются работы Якушевского [13], который на основе метода прямого погружения показал, что для системы вода-этиловый спирт поверхность металлического электрода (диффузионный слой приэлектродного пространства) полностью блокирована молекулами органического растворителя.

Повышенное содержание *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH в растворе электролита приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, уменьшению электропроводности данной части раствора и, как следствие, к уменьшению значений предельных катодных токов с ростом концентрации изопропилового спирта вообще и уменьшению максимумов катодных токов с их полным исчезновением (при содержании спирта больше 0,12 м.д.) в частности. При содержании изопропилового спирта ~0,04 м.д. значения предельных катодных токов максимально способствуют получению высокодисперсных осадков.

Таким образом, оптимальным составом электролита, способствующим получению высокодисперсных осадков меди, является следующий: концентрация CuCl<sub>2</sub> – 0,1 моль/кг (м); *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH – 0,04 м.д.

На рис. 3 приведены микрофотографии наноразмерного медьсодержащего порошка, полученного электроосаждением из водно-изопропанольного раствора состава 0,1 м CuCl<sub>2</sub>; 0,04 м.д *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH при 4 В и 0,25 А. Из микроснимков видно, что частицы порошка с размерами ~ 100 нм имеют сферическую форму, не агрегированы. В порошке присутствует и небольшое количество агрегатов несферической формы, образовавшихся в результате слипания более мелких частиц за счет слабых физических взаимодействий. Данные распределения частиц по размерам представлены в виде гистограммы на рис. 4. Максимальное количество частиц расположено в области 40–80 нм.

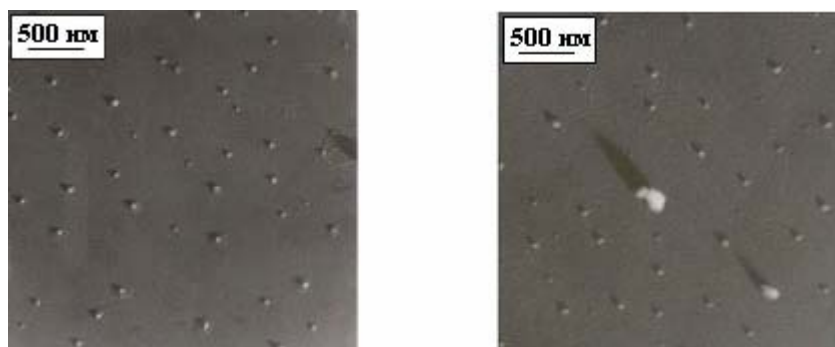


Рис. 3. Микрофотографии наноразмерного медьсодержащего порошка

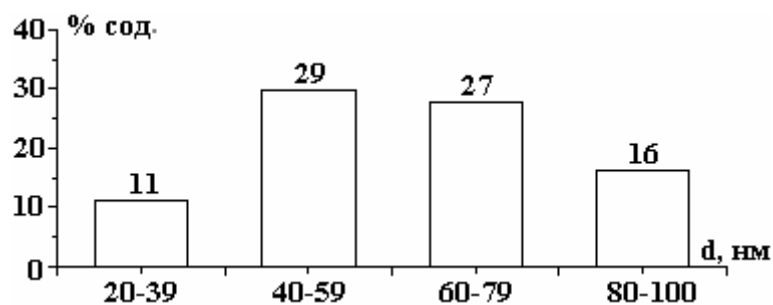


Рис. 4. Гистограммы распределения наноразмерных медьсодержащих частиц в порошке

Качественный состав синтезированных медьсодержащих порошков определен термогравиметрическим, масс-спектрометрическим и электронно-графическим методами анализа [14]. Полученный продукт является многокомпонентным и включает в себя неокисленную медь, оксиды меди (I, II) и незначительное количество монохлорида меди.

С целью практического использования наноразмерных медьсодержащих порошков проведен комплекс лабораторных испытаний.

Применение синтезированных порошков в качестве добавок к промышленным смазочным материалам дало положительные результаты по увеличению антифрикционных и противоизносных характеристик исследуемых смазочных композиций.

Изучена каталитическая активность порошка в реакции низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Показано, что катализаторы на основе медьсодержащих порошков на низкотемпературной стадии значительно превосходят промышленные. Проведена модификация гидроксиэтилцеллюлозы путем интеркаляции (методом механохимического диспергирования) наноразмерных медьсодержащих частиц в матрицу полимера. Результаты микробиологических исследований показали, что модифицированная гидроксиэтилцеллюлоза приобрела принципиально новые свойства: полимерный композит проявил (бактерицидную) антимикробную активность по отношению ко многим видам бактерий.

Подробный анализ результатов проведенных исследований будет являться предметом будущих публикаций.

#### **Заключение**

Проведенное исследование показало возможность получения наноразмерных медьсодержащих порошков методом электрохимического катодного восстановления из водно-изопропанольных растворов электролитов. Установлено, что на процесс электрохимической кристаллизации медьсодержащих осадков из растворов дихлорида меди в смесях воды с изопропиловым спиртом существенное влияние оказывает органический соразтворитель. Добавки низкомолекулярных ПАВов в водные растворы электролитов приводят к уменьшению значений предельных катодных токов и способствуют оптимизации размерных характеристик металлсодержащих порошков.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
2. Губин А.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–569.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М., 2006.
4. Мурашова И.Б., Таушканов П.В., Бурханова Н.Г. Изменение структурных характеристик рыхлого осадка меди при гальваностатическом электролизе // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 835–840.
5. Мельников В.Г. Работоспособность и кинетические закономерности трибохимических превращений смазочных материалов в зоне трения качения // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 2. С. 168–181.
6. Ильин А.А., Смирнов Р.Р. Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида меди // Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 5. С. 42–45.
7. Справочник химика. Т. II. Л., 1971.

8. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново, 1988.
9. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* Термодинамические характеристики пересольватации ионов натрия и калия в смешанном растворителе вода-диметилсульфоксид // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1592–1595.
10. *Чанкина Т.И., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.* Термодинамические параметры пересольватации ионов хлора и натрия в смесях вода – н-пропиловый спирт при 298.15 К // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 992–996.
11. *Парфенюк В.И.* Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. М.: Наука, 2003. С. 378.
12. *Парфенюк В.И.* Поверхностный потенциал на границе неводный раствор-газовая фаза // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 4. С. 1–5.
13. *Jakuszewski B., Partyka S., Przasnyski M.* Potencjały ładunku zerowego rtęci w mieszaninach etanolowo-wodnych // Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum. 1972. V. 46. P. 921–927.
14. *Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В.* Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.

*Поступила 04.10.07*

### **Summary**

The cathode reduction ability of nano-size copper-containing powders consisting of nanosized particles was shown. The smallest crystalline sponged formations are deposits, obtained on limited current density. The organic co-solvent role on the electrochemical deposition process of ultradispersed metal contained powders from water-isopropanol alcohol copper dichloride solutions was shown. Geometrical parameters of the particles obtained were determined by transparent electronic microscope.

---

---

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

---

В. Г. Чебану

## ОСНОВЫ ЭНЕРГЕТИКИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, [lpepv@phys.asm.md](mailto:lpepv@phys.asm.md)*

### Введение

Известны различные технологические процессы, в которых электрическое поле применяют для контактного воздействия на сырье растительного и животного происхождения [1–4], подавления жизнедеятельности микрофлоры пищевых сред [5, 6], микроорганизмов или патогенной флоры [7, 8].

В основе этого воздействия лежат процессы прямого действия электрического тока на живую ткань, вызывающего структурные изменения на клеточном и субклеточном уровнях [9, 10] и последующее увеличение клеточной проницаемости. Одним из таких процессов является электроплазмолиз растительного сырья [11, 12, 13], представляющий определенный научный интерес и получивший распространение в перерабатывающей промышленности [3, 14–16, 17].

Однако для более надежного и обоснованного внедрения в производство этого совершенного инструмента, изменяющего структуру клеточной ткани, в литературе нет достаточных данных и рекомендаций энергетического и технологического характера. Тем более что применяемое напряжение для электрической обработки растительной ткани различно по величине и форме. В зависимости от величины напряженности электрического поля, вырабатываемой блоком питания, при котором обрабатывается сырье, процесс электроплазмолиза необходимо подразделять на **высоковольтный** ( $E \geq 1000$  В/см) и **низковольтный** ( $E \leq 1000$  В/см).

Эффективное значение напряженности поля в растительной массе при контактной обработке сырья равно:

$$E_{\text{эф}} = E/\varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость сырья.

Величина  $E_{\text{эф}}$  – не что иное, как градиент потенциала между электродами и на практике его целесообразно разделить на три ступени:

- **низкий градиент** (до 500 В/см);
- **умеренный градиент** (500–1000 В/см);
- **высокий градиент** (более 1000 В/см).

Электроплазмолиз сырья связан функциональной зависимостью с отношением основных физических величин, характеризующих процесс:

$$A = \sigma_{\text{ср}} \cdot E^2 \cdot \tau_p,$$

где  $A$  – удельная работа, необходимая для электроплазмолиза, Дж/м<sup>3</sup>;  $E$  – напряженность приложенного электрического поля, В/м;  $\sigma$  – средняя электропроводность сырья, См/м;  $\tau$  – время обработки, сек.

### Анализ схем подключения электродов к электрическим сетям

Отметим [7, 18] некоторые варианты возможных схем подключения систем электродов для контактного воздействия на сырье

1. При соединении электродов в треугольник между фазными электродами течет ток плазмолиза ( $I_p$  – ток нагрузки), но, помимо этого тока, через сырье от крайних электродов к заземляющему электроду нуля силового трансформатора будет протекать ток утечки  $I_{\text{ц}}$ . Этот ток обуславливает потери энергии.

2. Если электроды соединяются в звезду с чередованием фазных и нулевых электродов, под-

ключенных к заземленному нулю трансформатора, то такая схема с точки зрения безопасности наиболее приемлема, при этом нагрузка более симметрична. Однако время электроплазмолиза  $\tau_p$  увеличивается, в среднем в три раза, и, следовательно, во столько же раз снижается производительность аппарата.

3. В случае включения основных электродов в треугольник, когда дополнительные, по краям, соединены с заземленным нулем трансформатора, они (последние) становятся с позиции электрической безопасности экранирующими. Но здесь из-за асимметрии фаз интенсивность процесса на крайних межэлектродных промежутках снижается значительно, чем на других (основных). Это можно устранить при изменении расстояния между экранирующими электродами и основными, уменьшив ее на  $\sqrt{3}$ .

### Энергетическая оценка процесса

Для количественной оценки расхода энергии в электродном основном промежутке и утечки при процессе электроплазмолиза провели измерения расхода энергии  $W_0$  на экспериментальном стенде и в производственных условиях.

Использовалась малогабаритная установка ЛУП-1, [19], обладающая широким диапазоном возможностей для регулирования электрических и временных параметров при обработке различных видов сырья. Она состоит из блока питания, ячейки для размещения объекта обработки и пульта дистанционного управления.

Блок питания позволяет выбрать широкий спектр различных режимов по длительности обработки и паузы, по количеству импульсов обработки и полярности импульса, а также по учету использованной электрической энергии.

Ячейки представляют собой сосуды прямоугольной формы из органического стекла, внутри которых можно располагать электроды, различные по форме и количеству. Электроды (фазные и нулевые) легко подключаются друг к другу по разным схемам, а также к источнику питания и позволяют регулировать межэлектродное расстояние (рис. 1).

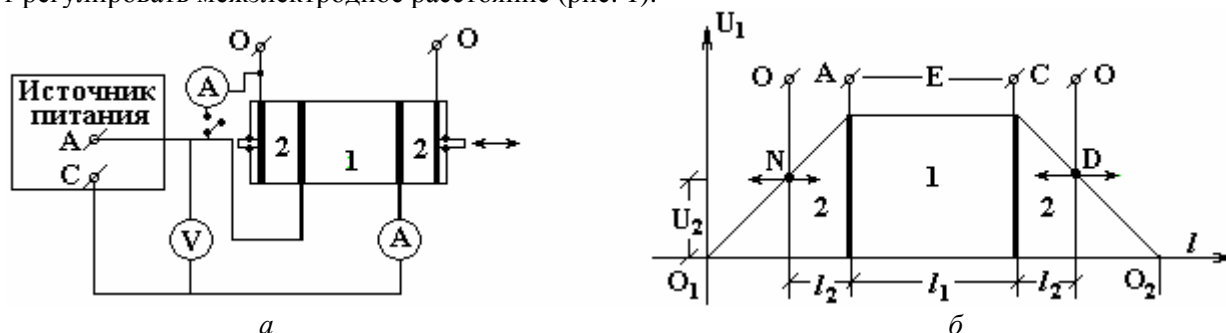


Рис. 1. Схема экспериментального стенда с использованием источников питания (ЛУП-1, БП-125А) и ячейки электроплазмолиза (а), а также зоны элементарной ячейки с различным падением напряжения между электродами. 1 – зона плазмолиза межэлектродного пространства  $l_1$  (фазы А и С), 2 – зоны плазмолиза за электродным пространством  $l_2$  фазы А и 0, фазы С и 0 (б)

В производственных условиях источником тока служили блок питания БП-125А [2] и проточная экспериментальная камера цилиндрической формы с электродами (рис. 2). Блок питания подключали к 3-фазной сети с нулевым проводом, который позволял регулировать и выбирать оптимальные режимы обработки измельченного сырья, контролировать электрические параметры для учета расхода энергии. Основные электроды камеры имели выводы, подключенные к блоку питания по различным электрическим схемам, а экранирующие электроды установили на входе и выходе сырьевого потока.

Рабочую камеру плазмолиза подсоединяли к поточной технологической линии при помощи резиновых шлангов между сырьевым насосом и сокоотделительным устройством (рис. 2,б).

Исследовались варианты подключения электродов по схемам: а) фаза – нуль; б) фаза – нуль – фаза; в) нуль – фаза – нуль; г) в звезду и в треугольник, с экранирующими электродами и без них.

Потребляемую мощность  $W_0$  измеряли непосредственно или определяли по формуле

$$W_0 = \left( \frac{U_{AB}}{\sqrt{3}} \cdot I_A + \frac{U_{BC}}{\sqrt{3}} \cdot I_B + \frac{U_{CA}}{\sqrt{3}} \cdot I_C \right) \cdot 10^{-3} \text{ kVA},$$

где  $U_{AB}, U_{BC}, U_{CA}$  – напряжения между фазами, В;  $I_A, I_B, I_C$  – токи соответствующих фаз, А.

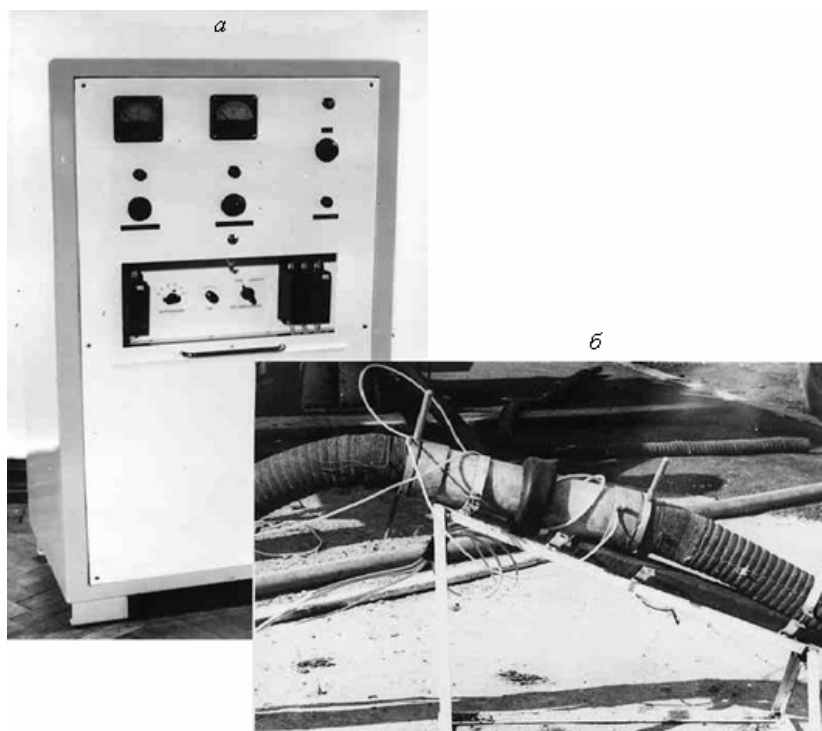


Рис. 2. Блок питания БП-125А (а) и рабочая камера электроплазмолиза сырья (б)

Расходы электроэнергии определены по отношению к энергии, затраченной при оптимальном осуществлении электроплазмолиза, и являются постоянной величиной. Для конкретного вида сырья и идентичных условий проведения процесса плазмолиза энергия  $W_p = \text{const}$  [2, 20, 21].

При одинаковых условиях проведения плазмолиза одного вида сырья с постоянными электрическими и структурно-технологическими параметрами в схемах а) и б) величина  $W_p$  больше в 1,5–2,6 раза по сравнению с расходом энергии по схеме в). В схеме в) крайние электроды подключены к нулю и утечки тока не наблюдается благодаря их экранирующим функциям.

Фактический расход электроэнергии в схемах в) и г) превышает  $W_p$  на 5–10%, когда нуль подключен к боковым электродам круглой формы, у краев которых искажается электрическое поле. Устраняется это явление путем применения плоско-параллельных электродов, и общий расход энергии при этом примерно равняется  $W_p$ , если пренебречь потерями на нагрев в контактах и в соединительных кабелях ( $W_0 = W_p$ ).

Перерасход электроэнергии по сравнению с  $W_p$  в 1,5–2,6 раза выше в схемах а) и б), где на крайние электроды подается фаза, и вызван утечкой тока через сырье к нулю трансформатора.

Когда происходит утечка с одного электрода на промежуток, включенный между фазой и нулем, потери достигают 90% от расхода в межэлектродном пространстве.

Если электроды соединены в звезду по схеме С-0-В-0-А-0-С, утечка с двух крайних электродов на шести промежутках, включенных между фазой и нулем, или одного электрода на три промежутка, что одно и то же, вызовет потерь в три раза меньше, чем в предыдущем случае, и составит порядка 30%.

При включении электродов в треугольник (первая схема) абсолютные потери на утечку от крайних электродов останутся такими же, как и при соединении в звезду с подачей фаз на крайние электроды. Так как мощность в межэлектродном пространстве выше в три раза, потери на утечку снизятся во столько же раз по сравнению с потерями в варианте, где электроды соединяются в звезду (крайние электроды подключаются к фазе), и составят 10% от расхода в межэлектродном пространстве.

Движущиеся электроды расходуют на 4–6% меньше энергии, чем стационарные. Эти потери сводятся к нулю, если обеспечивается надежный электрический контакт между частицами сырья, а также электродом и сырьем. Если технически это невозможно осуществить, то время обработки соответственно увеличивают, чтобы обеспечить полный плазмолиз всех клеток сырья.

По мере раздвижения нулевых электродов от фазных (А и С) по сторонам в направлении к точкам  $0_1$  и  $0_2$  образуются зоны плазмолиза за основным электродным пространством 2 (рис. 1, б). Эти

зоны могут быть расширены в зависимости от величины приложенного напряжения, времени обработки и вида сырья. По мере увеличения межэлектродного расстояния  $l_1$  и  $l_2$  величина напряженности поля в этой зоне падает и стремится к нулю. На рисунке эта величина соответствует положению точек  $N$  и  $D$  и равняется  $U_2$ , что составляет часть от величины приложенного напряжения между электродами  $U_1$ .

Из картины распределения поля следует, что зоны плазмолиза (основного межэлектродного пространства 1 и за электродным пространством 2) (рис. 1) могут быть расширены также за счет увеличения количества электродов в рабочей камере [22, 23].

Эксперименты по определению распределения напряженности поля между электродами для различных схем подключения и места их расположения позволяют обосновать конструкцию аппарата, выбрать технологические параметры процесса электроплазмолиза растительного сырья и безопасную его реализацию.

Таким образом, появляются возможности решения задач по разработке, конструированию различных электродных камер для аппаратов, причем в ряде случаев исследования могут осуществляться с применением сравнительно простых моделей электродных ячеек.

#### **Электрические и технические требования для реализации процесса**

Следует отметить и то обстоятельство, что схема соединения нагрузки в звезду применяется только при одинаковой нагрузке всех трех фаз [24]. Из практики известно, что не во всех конструкциях аппаратов для электроплазмолиза условия равномерной загрузки фаз выполняются, поэтому напряжения на сопротивлениях лучей звезды нагрузки получаются неодинаковыми. Кроме того, по этой схеме недопустимым является включение или отключение одной фазы нагрузки.

В этом отношении соединение нагрузки треугольником имеет преимущества. Сопротивления фаз могут быть неодинаковыми и в исключительных случаях могут включаться и отключаться независимо друг от друга (**традиционное исполнение аппарата**).

Такая же возможность имеется при соединении обмоток генератора и нагрузки звездой, если их нейтральные точки соединены непосредственно или через землю (**морское исполнение аппарата**).

Для обеспечения безопасности в реализации процесса рабочие электроды аппарата заключают в электрически изолированных корпусах, на входе и выходе потока сырья устанавливают дополнительные экранирующие электроды, которые соединяются с заземленным нулем трансформатора, тем самым полностью зона плазмолиза ограничивается в закрытой камере ( $I_n = 0$ ) [2, 25].

Рабочая камера электроплазмолитатора должна содержать прикрепленную к корпусу клеммную коробку, которая позволяет группировать, соединять выводы электродов по той или иной электрической схеме. С противоположных сторон корпуса, по ходу сырьевого потока, устанавливают патрубки или фланцы для легкого и удобного подключения аппарата к сырьевому потоку различных по производительности и назначению технологических линий [2,15]. В случае отсутствия дополнительных экранирующих электродов патрубки или фланцы аппарата заземляются.

При сборе электродов в пакеты [26] количество пакетов рабочей камеры пропорционально числу фаз источника питания, а число электродов в пакете определяют по формуле

$$N = k \frac{D}{l} \sin \left( \frac{\pi}{n} - \frac{l}{D} \right),$$

где  $N$  – число электродов в пакете;  $n$  – количество пакетов (3,6,9 и т. д.);  $D$  – внутренний диаметр корпуса аппарата, мм;  $l$  – расстояние между электродами в пакете, мм;  $\pi = 3,141$ ;  $k = 0,6-1,4$ .

Расстояние между электродами в пакете равно расстоянию между пакетами и ленточными электродами и определяется по формуле

$$l = (0,06 - 0,3) \cdot U \quad ,$$

где  $U$  – напряжение между электродами, В.

#### **Заключение**

Из вышеизложенного следует, что энергетические и эксплуатационные показатели процесса электроплазмолиза клеточной ткани сырья в значительной степени зависят от вида электрических сетей, к которым подключается аппарат, от величины напряженности электрического поля, а также и от схемы включения электродов рабочей камеры.



Проведенные энергетический и технический анализы следует учесть при исследовании, моделировании электродных камер, проектировании и разработке установок для электрической обработки растительного сырья различного применения. При условии соблюдения технических требований можно обеспечить безопасную работу установки и ее эксплуатацию в оптимальном энергетическом режиме и эффективной отдаче в быту, на консервных и винодельческих заводах, на воздушных, морских и космических кораблях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Болога М.К.* Электрофизико-химические исследования и технологии в Институте прикладной физики АН Молдовы // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 2. С. 4–13.
2. *Чебану В. Г.* Повышение эффективности обработки растительного сырья электроплазмолизом. Автореф. дисс. Киев, 1988. 24 с.
3. *Ciobanu V.* Tehnologii de utilizare rațională a fructelor în mediul rural // Conferința națională „Comunitățile rurale și renașterea satului”. Chișinău, 2005. P.121–122.
4. *Рогов И.А.* Электрофизические методы обработки пищевых продуктов. М.: ВО Агропромиздат, 1988. 272 с.
5. *Гулый И.С., Украинец А.И., Дебелинский С.Н., Ботошан Н.И., Чебану В.Г., Ковбаса В.Н., Берзой С.Е.* Воздействие электрического поля высоких напряжений на физико-химические свойства пива // *Электронная обработка материалов*. 1991. № 4. С. 50–55.
6. *Наний Е. П.* Электропастеризация. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1979. 70 с.
7. *Акопян Р. А., Микаелян Э. Г.* Влияние схемы включения электродов на обеззараживание почвы // *Тр. Ар. НИИ МЭСХ*. 1975. № 4. С. 14–16.
8. *Яровой П. И., Чебану В.Г., Станку М. Ли др.* Обеззараживание сточных вод переменным электрическим током // *Электронная обработка материалов*. 1985. № 6. С. 76–78.
9. *Чебану В.Г.* Ультроструктурный анализ клетки при электроплазмолизе // 4-я Республиканская конференция по электронной микроскопии „Электронная микроскопия и современная технология”. Кишинэу. 1990. С. 125–126.
10. *Ciobanu V.* Studiul structurii țesutului succulent vegetal tratat prin electroplasmoliză. // *Lucrările Conferinței Naționale cu participare Internațională „Cercetarea științifică în condițiile integrării europene”*. Brăila (România), 2004. 6 pag.
11. *Рудковская Г.В., Ботошан Н.И., Чебану В.Г., Берзой С.Е., Поплавский П.П.* Способ производства томатопродуктов. Описание изобретения к А. с. (SU) №1524214. МКИ А23 L 06. Изд. ППП Патент. М. 1988. 7 с.
12. *Parcenco A., Botoșanu N., Berzoi S., Ciobanu V.* Fenomenul histerezei în mediul biologic la prelucrarea termică sau electrică // *Lucrările Conferinței Naționale de Termotehnică*. Ediția a 7-a. Brașov (România) 23–24 mai 1997. V. 3. P. 309–317.
13. *Лазаренко Б. Р., Фурсов С. П., Щеглов Ю. А., Бордиян В. В., Чебану В. Г.* Электроплазмолиз. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1977. 80 с.
14. *Ciobanu Vasile.* Intensificarea procesului de deshidratare a masei verzi fărâmițate a plantelor prin electroplasmoliză // *Comunicări științifice*. București. Ediția tehnică, 1993. Vol.1. P. 45–50.
15. *Бордиян В. В.* Интенсификация сушки растительного сырья электроплазмолизом. Автореф. дисс. М., 1991. 18 с.
16. *Botoșanu N., Berzoi S., Ciobanu V.* Electrodifuzia și transferul de masă sau căldură în medii biologice. // *Lucrările Conferinței Naționale de Termotehnică*. Ediția a 7-a. Brașov (România). 23–24 mai 1997. Vol. 3. P. 251–257.
17. *Купчик Л.А., Картель Н.Т., Купчик М.П.* Электрохимический способ получения окисленных целлюлозных сорбентов // *Электронная обработка материалов*. 2003. № 6. С. 70–73.
18. *Ciobanu V.* Unele aspecte energetice de efectuare a procesului de electroplasmoliză // *Lucrările Conferinței Naționale de termotehnică*. Reșița. (România). 2003. P. 279–280.
19. *Чебану В.Г., Берзой С. Е., Розенталь Я.Ш., Говберг М.Г., Симон М.В.* Лабораторная установка для исследования процесса электроплазмолиза ЛУП-1 // *Электронная обработка материалов*. 1990. № 2. С. 81–82.
20. *Болога М., Чебану В. Г., Берзой С.Е., Ботошан Н.И.* Оптимизация процесса электроплазмолиза яблочной мезги // *Электронная обработка материалов*. 1988. №140. С. 70–72.

21. Чебану В.Г., Берзой С.Е., Ботошан Н.И. Влияние свободной жидкой фазы сырья на эффективность электроплазмолиза // 4-я Всесоюзная научная техническая конференция „Электрофизические методы обработки пищевых продуктов и сельскохозяйственного сырья”. М., 1989. С. 210–211.
22. Щеглов Ю. А., Богдан К. Н. Зональный плазмолиз растительной ткани // Электронная обработка материалов. 1968. № 5. С. 92–93.
23. Щеглов Ю. А., Чебану В. Г. Способ электроплазмолиза растительного сырья. Описание изобретения к А. с. СССР № 446266. МКИ А23 N 1/ 00. ЦНИИП. М., 1975. 2 с.
24. Атабеков Г. И. Теоретические основы электротехники. М.; Л.: ГЭИ, 1988. Часть 1-я. С.280.
25. Чебану В. ,Г., Щеглов Ю. А., Коваль Н. П., Рябов В. П. Описание изобретения к А. с. (SU) № 1045445 МКИ А23 N 1/00. Электроплазмоллизатор для измельченного растительного сырья. Изд. ППП. Патент Москва, 1983 , 4 с.
26. А. с. 747462 (SU), МКИ А23 N 1/ 00. Электроплазмоллизатор для измельченного растительного сырья. Щеглов Ю. А., Коваль Н.П., Бобраков Б. П., Рябинский Ф. Б., Фурер Л. А., Чебану В. Г. Опубл. Б. И. 1985. № 26.

*Поступила 05.02.07*

### **Summary**

Energetics of low-voltage impulse electroplasmolysis of vegetable raw materials for various ways of connecting of electrodes of the working chamber to the power source supply was theoretically and experimentally substantiated. The main electrical and technical requirements for designing and realization of the process of electroplasmolysis of cell tissues in various areas of application, ensuring electric safety at work, optimal modes of working as well as efficiency, are outlined.

---

---

## ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

---

В.И. Нецветов, К.Л. Метлов, В.А. Хохлов, Ю.В. Медведев, В.Н. Варюхин

### ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДАТЧИКА В ПРОКАТНОМ СТАНЕ

*Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины,  
ул. Розы Люксембург, 72, 83114, г. Донецк, Украина, [ayup@levch.fti.ac.donetsk.ua](mailto:ayup@levch.fti.ac.donetsk.ua)*

При работе сортовых и проволочных станов, особенно при скоростях прокатки, достигающих 100 м/сек, из-за сложных условий их эксплуатации могут возникать поломки, приводящие не только к браку, но и в случае “забуривания” (застревания) проката – к поломке узлов стана и его продолжительной остановке. Одна из возможностей избежать аварийных ситуаций – постоянный контроль кинематических параметров стана [1].

Важнейшим из таких параметров является скорость вращения направляющих роликов  $V$ . Отклонение этой скорости от паспортной  $V_n$  служит предупреждением о приближающейся поломке. В принципе, по характеру отклонения  $V$  от  $V_n$  можно судить о причинах возникающей опасности.

Условия работы станов (высокая температура, водяное охлаждение, наличие мелкодисперсного абразива, электромагнитные наводки и т. д.) резко ограничивают выбор надежных сенсоров для контроля скорости вращения направляющих роликов. Дополнительные ограничения возникают из-за ограниченности пространства, в котором могут быть размещены сенсоры. Кроме того, график работы станов таков, что в случае поломки сенсора должна быть предусмотрена быстрая замена датчика. Существующие зарубежные средства контроля кинематических свойств станов слишком дороги, поэтому возникает необходимость найти более дешевый метод контроля.

Первые на пространстве СНГ попытки создания устройства контроля скорости вращения роликов были предприняты на Белорусском металлургическом заводе [2]. Магнитная метка наносилась на ролик в одном накернённом месте. При повторном намагничивании не всегда удавалось совместить центр постоянного магнита с керном. В результате сигнал от метки размывался и при считывании сигнала возникала неопределенность из-за наличия дополнительных пиков. Операция размагничивания предыдущей топологии не производилась. Кроме того, в качестве сенсора использовалась катушка, в которой наводилась ЭДС при прохождении магнитной метки вблизи катушки. Такая система резко ограничивает ее применение в низкоскоростных клетях, так как величина ЭДС пропорциональна изменению магнитного потока. В дополнение ко всему использование индуктивного датчика в условиях мощной электромагнитной помехи резко снижает соотношение сигнал/шум.

Наиболее подходящим сенсором, позволяющим обойти вышеназванные ограничения, является датчик Холла, но для его использования необходимо, чтобы:

- 1) материал ролика имел остаточную намагниченность (при нанесении на ролик магнитной метки), достаточную для фиксации ее датчиком;
- 2) чувствительность датчика позволяла фиксировать сигнал от магнитной метки на расстоянии 5–10 мм;
- 3) сенсор представлял собой герметичное устройство с размерами, позволяющими расположить его в непосредственной близости от ролика;
- 4) сенсорное устройство было упаковано в корпус, прикрепляемый к стану и защищающий его от воздействия вредных воздействий.

Электронными устройствами намного удобнее обрабатывать синусоидальный сигнал. Это позволяет регистрировать не только его частоту, но и его фазовый сдвиг, то есть в конечном счете более точно фиксировать скорость вращения ролика. Как показано ниже (см. Приложение), для получения такого синусоидального сигнала с сенсора на ролик необходимо нанести не одну метку, а некоторое четное количество ( $S-N$ ) магнитных меток. Результаты наших теоретических расчетов профиля

системы магнитов, расположенных по окружности радиуса  $r_m$  на расстоянии  $b$  друг от друга, представлены на рис. 1. Оптимальная остаточная намагниченность метки ролика (с учетом синусоидальности распределения поля) получается при использовании цилиндрических магнитов с радиусом основания  $R$  и высотой  $l$ , размещенных по окружности на расстоянии  $b$ , примерно равном  $2R$ . Из рис. 1 также видно, что при уменьшении  $b$  амплитуда поля уменьшается.

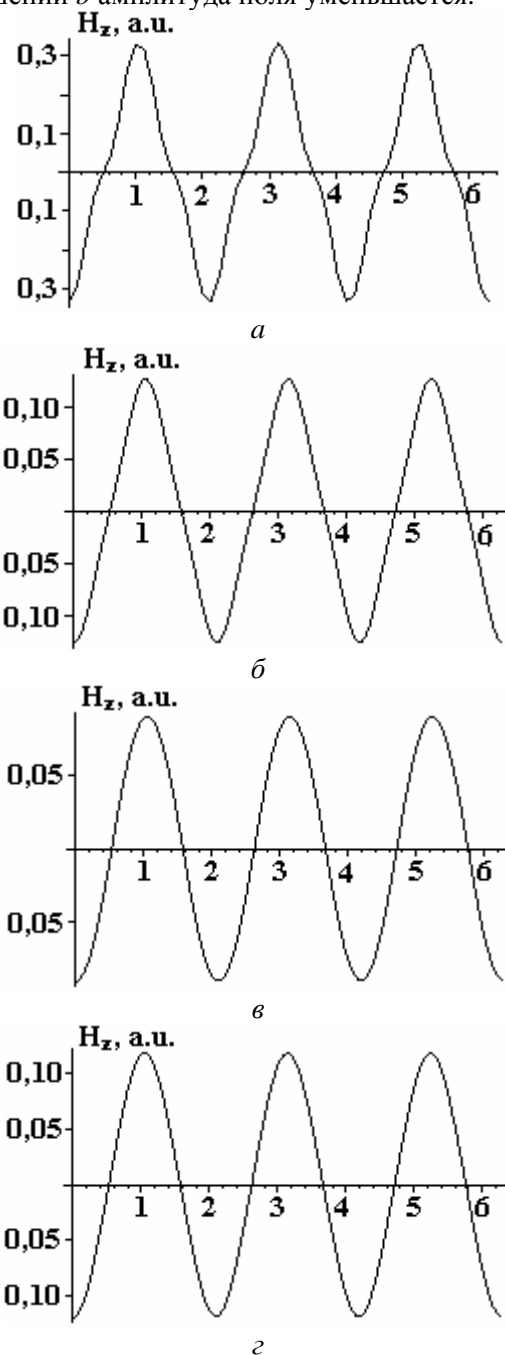


Рис. 1. Расчет системы расположения магнитов по окружности прокатных валков.

а)  $b/d = 1$ ,  $r_m = 26/7$ ,  $h = 5/7$ ; б)  $b/d = 1$ ,  $r_m = 26/7$ ,  $h = 10/7$ ;  
 в)  $b/d = 0,5$ ,  $r_m = 20/7$ ,  $h = 10/7$ ; г)  $b/d = 2$ ,  $r_m = 0/7$ ,  $h = 10/7$

Для определения оптимальных параметров магнитов и минимального количества необходимых меток и геометрии их расположения был проведен анализ теоретических расчетов. Он показал, что для роликов диаметром порядка 52 мм, которые используются в стане (см. таблицу), наиболее оптимальным размещением на намагничивающем устройстве имеющихся в нашем распоряжении магнитов с  $R = 7$  мм и высотой 10 мм будет расстояние 14 мм между ними.

В эксперименте нанесение магнитных меток на ролик осуществлялось прикосновением постоянных магнитов цилиндрической формы. Метки наносились на ролик с внешней его стороны с помощью устройства, показанного на рис. 2. Способ намагничивания предполагает зеркальное намагничивание ролика по отношению к магнитам, находящимся в устройстве (рис. 2), с учетом соот-

ношения магнитного поля на поверхности магнитов и коэрцитивной силы материала, из которого изготовлен ролик. Так как рядом расположенные магниты уменьшают остаточное поле за счет полей размагничивания, мы провели эксперимент по исследованию распределения магнитного поля ролика как функции соотношения  $b/2R$  и сравнили результаты эксперимента с расчетными данными. Экспериментальные результаты представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что при соотношении  $b/2R=1$  и  $b/2R=0,05$  сигнал с датчика имеет синусоидальный вид, хотя величина сигнала с датчика при уменьшении расстояния между магнитами уменьшается значительно, чем предсказано теорией.

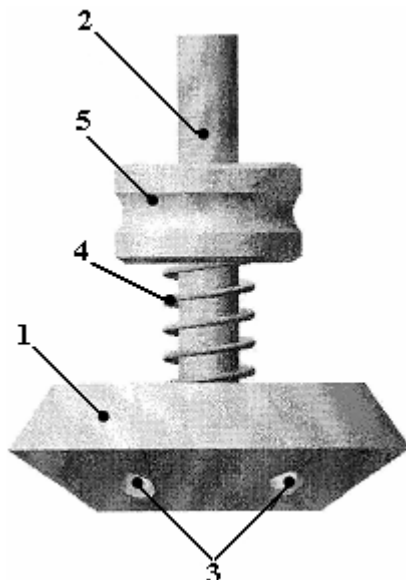


Рис.2. Устройство для намагничивания роликов. 1 – оправка; 2 – шток; 3 – постоянные магниты; 4 – пружина; 5 – ролик

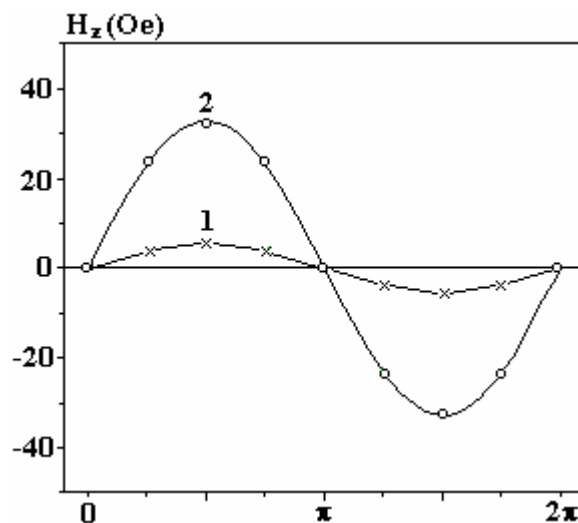


Рис. 3. Экспериментальные зависимости поля  $H_z$  от угла при различных соотношениях  $b/D$ . 1 –  $b/D = 0,05$ ; 2 –  $b/D = 1,0$

Перед нанесением магнитных меток, мы изучили магнитные свойства материала (сталь СТ95 X18), из которого изготовлены ролики. Исследовались остаточное поле  $H_{ост}$  материала после его намагничивания в поле 2000 Э, глубина проникновения поля  $h$  в материал, температурная зависимость этих параметров, а также степень их старения в условиях работы стана. Получены следующие результаты:  $H_{ост}=90$  Э,  $h=5$  мм. Значения вышеуказанных величин в диапазоне рабочих температур стана ( $35C-85$  °C) менялись не более чем на 10%. Таким образом, материал ролика вполне годен для нанесения магнитных меток. Полученные данные позволили также разработать метод повторного нанесения магнитных меток, не оставляющих следов от предыдущего нанесения, в случае переточки роликов.

Эксперименты по использованию предложенной методики проводились на чистовых клетях стана 150 Макеевского металлургического завода (Украина). В таблице представлены паспортные данные скорости раската  $V_{п}$  по нескольким клетям и их скоростей, определенных нами.

Как видно из таблицы, отклонения измеренных значений скоростей прокатки практически соответствуют допустимым значениям ( $\pm 5\%$ ) их паспортных значений. В то же время ролик на 19-й клетки уже требует замены.

№ клетки, $d$ ролика	$V_{п}$ , м/сек	$V_{изм.}$ , м/сек	Отклонения, %
№19, $d=49,6$ мм	11,86	12,15	+ 5,4
№21 $d=47,6$ мм	17,99	17,20	-4,6
№23 $d=50,4$ мм	28,67	29,45	+2,7
№25 $d=51,2$ мм	45,30	44,15	-2,6
№27 $d=51,5$ мм	70,31	70,38	- 0,01

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Для того чтобы рассчитать профиль поля системы магнитов, размещенных на окружности, рассчитаем поле одного цилиндрического магнита с радиусом основания  $R$  и высотой  $2L_z$ . В предположении однородной намагниченности представим поле в виде суперпозиции полей двух разноименно заряженных дисков (плотность заряда постоянна и равна  $M_S$ ).

Скалярный потенциал магнитного поля, создаваемого заряженным диском радиуса  $R$ , который расположен в плоскости  $z=z_1$  в точке с полярными координатами  $\rho, \varphi, z$ , в системе СИ запишем в виде

$$\Phi(\rho, \varphi, z) = \frac{\mu_0 M_S R}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \frac{\rho'}{\sqrt{(z-z_1)^2 + \rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos(\varphi - \varphi')}} d\rho' d\varphi'. \quad (1)$$

Здесь и далее все пространственные координаты нормированы на  $R$ ,  $M_S$  – однородная намагниченность магнита.

Используя интеграл Липшица, выражение (1) представим в виде

$$\Phi = \frac{\mu_0 M_S R}{4\pi} \int_0^\infty \exp(-k|z-z_1|) \left( \int_0^{2\pi} \int_0^1 J_0 \left( k \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos(\varphi - \varphi')} \right) \rho' d\rho' d\varphi' \right) dk, \quad (2)$$

где  $J_0$  - функция Бесселя первого рода.

Привлекая далее теорему сложения для бесселевых функций, для суммарного потенциала двух разноименно заряженных дисков (с  $z_1 = 0$  и  $z_1 = -2L_z = -2L_z/R$ ) при  $z > 0$  получаем следующее выражение:

$$\Phi(\rho, z) = \frac{\mu_0 M_S R}{2} \int_0^\infty \frac{e^{-zk} (1 - e^{-2kL_z}) J_0(k\rho) J_1(k)}{k} dk. \quad (3)$$

Поскольку  $H = \text{grad}\Phi$ , то

$$H_z(\rho, z) = \frac{\mu_0 M_S R}{2} \int_0^\infty e^{-zk} (1 - e^{-2kL_z}) J_0(k\rho) J_1(k) dk. \quad (4)$$

Этот интеграл удобно рассчитывать численно, поскольку вдали от поверхности магнита он хорошо сходится. Вблизи же от поверхности возникают не только численные проблемы, но и физически возрастает роль неоднородностей намагниченности постоянного магнита (неколлинеарность ее распределения, доменная структура) [1]. Поэтому правильные результаты мы будем получать на расстояниях  $h$ , равных или больших  $R$  от поверхности магнита.

Перейдем теперь к расчету поля над системой магнитов, равномерно расположенных на окружности радиуса  $r_m$ . В каждой точке пространства (например, на окружности радиуса  $r$ , параметризованной полярным углом  $\psi$  и расположенной на высоте  $h$  от плоскости магнитов) нужно вычислить вклад от всех магнитов. Если мы возьмем шесть магнитов (см. рис. 4), причем их полярность будет меняться периодически, то

$$\begin{aligned}
 H_z(\psi) = & H_z \left[ \sqrt{r^2 + r_m^2 - 2r \cdot r_m \cdot \cos \psi}, h \right] - H_z \left[ \sqrt{r^2 + r_m^2 - r \cdot r_m \cdot \cos \psi + \sqrt{3} \cdot \sin \psi}, h \right] + \\
 & H_z \left[ \sqrt{r^2 + r_m^2 + r \cdot r_m \cdot \cos \psi - \sqrt{3} \cdot \sin \psi}, h \right] - H_z \left[ \sqrt{r^2 + r_m^2 + 2r \cdot r_m \cdot \cos \psi}, h \right] + \\
 & H_z \left[ \sqrt{r^2 + r_m^2 + r \cdot r_m \cdot \cos \psi + \sqrt{3} \cdot \sin \psi}, h \right] - H_z \left[ \sqrt{r^2 + r_m^2 - r \cdot r_m \cdot (\cos \psi + \sqrt{3} \cdot \sin \psi)}, h \right].
 \end{aligned} \quad (5)$$

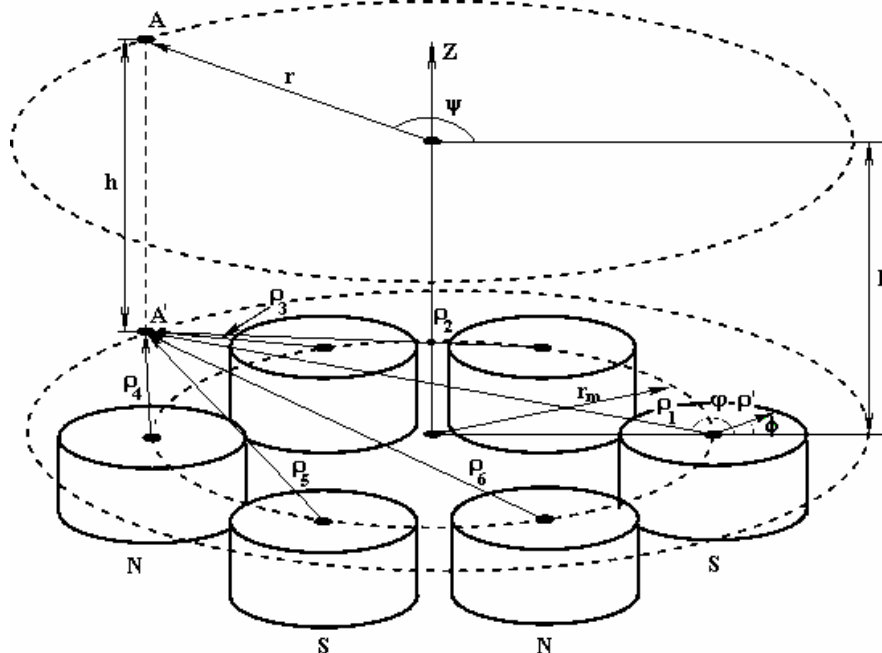


Рис.4. Схема расположения магнитов по окружности радиуса  $r$ , на которой рассчитывается поле. Здесь же указаны радиус-векторы и углы, используемые в формулах Приложения

Результаты численного расчета профиля поля над шестью магнитами с  $R = 7$ , размещенными по окружности радиуса 26 (расстояние  $b$  между магнитами в этом случае равно  $2R$ ), приведены на рис. 1. На рис.1,а показан профиль поля (в относительных единицах) на расстоянии  $h = 5/7$  ( $h < R$ ) от плоскости магнитов, а на рис. 1,б – на расстоянии  $10/7$  ( $h > R$ ). Видно, что в первом случае профиль поля периодический, но не синусоидальный, а в случае  $h > R$  – чисто синусоидальный, хотя амплитуда поля существенно понизилась. На рис. 1,в и 1,г представлены профили полей на высоте  $h = 10/7$  с  $b = 4R$  и  $R$  соответственно. При  $b = 4R$ , как и при  $b = R$ , профиль поля остается синусоидальным. Даже при  $b$ , близком к нулю, профиль поля носит синусоидальный характер, хотя с уменьшением расстояния между магнитами амплитуда поля уменьшается.

В заключение авторы благодарят сотрудников НПЦ ДОНИКС и прокатного стана 150 ММЗ за содействие в проведении эксперимента по промышленному использованию вышеприведенной методики измерения скоростей прокатки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aharoni A., Gunders E. Empirical Expression for the Axial Field of Cylindrical Bar Magnets, IEEE Transactions on Magnetics, MAG-3 (4), 1967, с. 587.
2. Роликовая проводка / Патент РФ Ru 2013151 код С1 5 В21В 39/16.

Поступила 15.11.07

#### Summary

We propose a device, allowing to measure rotation speed of rolls in a rolling mill using magnetic markers. It includes an accessory, which marks the rolls magnetically, and a magnetic field sensor (Hall probe). Modeling helped us to find the minimum number of markers, their geometry and placement for obtaining the sinusoidal signal from the sensor. Device was successfully tested in production conditions.

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

В.И. Зеленцов, Т.Я. Дацко, Е.Е. Дворникова

### АДСОРБЦИЯ ФТОРА ТЕРМООБРАБОТАННЫМИ ОКСИГИДРАТАМИ АЛЮМИНИЯ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [vzelen@yandex.ru](mailto:vzelen@yandex.ru)*

#### Введение

Несмотря на то что явление адсорбции из растворов на поверхности твердых тел лежит в основе многих химических и технологических процессов, теория адсорбции ионных соединений разработана недостаточно полно. И если адсорбции молекул в литературе уделено определенное внимание, то адсорбции ионов малых размеров оксигидроксидными адсорбентами – значительно меньшее [1, 2]. Авторы на примере исследования адсорбции фторид-ионов оксигидроксидом алюминия хотели показать возможность применения моделей адсорбции, используемых для описания молекулярной адсорбции, для адсорбции ионов из раствора.

Адсорбентами в работе служили продукты электрохимической размерной обработки (ЭХРО) алюминиевого сплава АМГ-6 [3]. Полученные в процессе обработки осадки отмывали от ионов электролита, обезвоживали и сушили на воздухе при комнатной температуре, подвергали последующей термообработке при 100, 200, 400 и 600°C (далее АМГ-100, АМГ-200, АМГ-400 и АМГ-600). Обработанные образцы были изучены с точки зрения их адсорбционно-структурных свойств, а также химического и фазового состава (табл. 1).

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики и состав термообработанных (ТО) продуктов ЭХРО сплава АМГ-6

Условия ТО (T°C)	Удельная поверхность S, м <sup>2</sup> /г	Сорбционный объем пор V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	Эффективный радиус пор r <sub>эф</sub> , Å	Число моль H <sub>2</sub> O/ моль Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Фазовый состав
Исходный	163	0,282	35	3,24	Байерит, следы псевдобемита, аморфная фаза
100	170	0,294	34	2,85	Окristализованный байерит
200	358	0,457	26	2,00	Остатки байерита, аморфная фаза
400	317	0,467	29	0,35	γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , аморфная фаза
600	251	0,485	39	0,089	Хорошо окristализованная γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Исходный образец представлял собой пористый материал с удельной поверхностью 163 м<sup>2</sup>/г и сорбционным объемом пор 0,282 см<sup>3</sup>/г [4]. Состав исходного шлама: Al–26,9%, Mg–1,34%, Fe–0,15%. Химический состав соответствует формуле Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3,24H<sub>2</sub>O. По данным рентгенографического анализа исходный образец представлен тригидратом алюминия (байерит) с отражениями 4,777 и 4,341 Å с примесью псевдобемита (10,811 Å) [5]. Сами рентгенограммы у основания имеют уширения, что свидетельствует об аморфности части тригидрата и псевдобемита. В работе [4] авторами показано принципиальное использование продуктов ЭХРО сплава АМГ-6, подвергнутых термообработке, в качестве адсорбентов для удаления фтора из природной подземной воды (с исходным содержанием фторид-ионов около 1 ммоль/л).



Однако для того чтобы сознательно подходить к выбору условий и объектов очистки при решении подобных задач, необходимо знать закономерности процесса адсорбции фтора в широких пределах исходных концентраций на поверхности частиц сорбента и механизм закрепления его ионов.

С этой целью было предпринято систематическое исследование адсорбции фторид-ионов образцами АМГ-100, АМГ-200, АМГ-400 и АМГ-600.

#### Экспериментальная часть

Вопросам очистки вод от фторид-ионов посвящено довольно много работ [6–8], но все они касаются удаления фтора из малоцентрированных растворов – до 1 ммоль/л. В данной работе использованы растворы NaF с концентрацией от  $10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Адсорбцию проводили при постоянном pH раствора 5,6–6,2. Предварительные опыты по адсорбции фтора из водных растворов NaF образцами АМГ показали, что уже через 10 минут адсорбции pH среды отклоняется от исходного и возрастает до 9,5 (табл. 2). Это может служить косвенным указанием на ионообменный характер происходящих в изучаемой системе процессов.

Таблица 2. Изменение pH воды и раствора NaF (0,01M) с образцами АМГ

Образец	pH суспензии через 10 мин адсорбции	
	Вода, pH ~6	P-p NaF, pH ~7
АМГ <sub>исх</sub>	5,70	9,05
АМГ-200	5,90	8,80
АМГ-400	8,25	9,25
АМГ-600	8,25	9,35

Для того чтобы исключить влияние pH среды на адсорбцию фтора, опыты проводили в ацетатном буфере (1M  $\text{CH}_3\text{COONa} + 0,5\text{MCH}_3\text{COOH}$ ) [9]. Для поддержания ионной силы раствора при адсорбции в него добавляли 0,5M раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Для адсорбции были выбраны фракции образцов 0,5 мм. Соотношение Т:Ж=1:250. Адсорбцию проводили при постоянном перемешивании и непрерывном контроле изменения концентрации фтора до установления равновесия. В качестве регистрирующего прибора использовали иономер марки pH-121, оснащенный фторселективным электродом марки ЭЛИС-131F. Погрешность определения pH составляла 0,05%, а содержание фторид-ионов  $\pm 0,1$  ммоль/л. Содержание фтора в растворе определяли из калибровочного графика.

Для определения времени достижения равновесия проведены кинетические опыты: активность ионов фтора (эдс, мВ, F-селективного электрода по показаниям иономера) регистрировалась каждые 30 секунд в течение 180 минут адсорбции. Концентрацию фтора при различных временах адсорбции определяли с использованием калибровочного графика  $E = f(-\lg C_F)$ . Были построены кинетические кривые в координатах  $C_F$  (при исходном содержании фтора – 0,03 моль/л) от времени, и по ним определено время достижения равновесия для каждого образца (рис. 1). Как видно из рисунка, основное количество фтора (до 80%) адсорбируется за 60 минут адсорбции. Время, необходимое для достижения равновесия, для всех образцов составляло 180 минут, дальнейшее пребывание раствора в контакте с адсорбентом не приводило к какому-либо существенному приращению адсорбции.

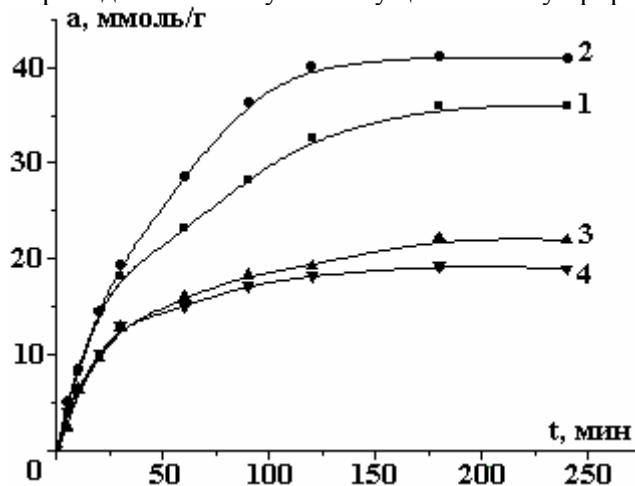


Рис. 1. Кинетика адсорбции фтора при 20 °С образцами АМГ, обработанными при температурах, °С: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 600

Методика проведения опытов по адсорбции состояла в следующем: к определенному объему исследуемого раствора добавляли буферный раствор и столько воды, чтобы получить заданную концентрацию ионов фтора в растворе. Объем буферного раствора всегда составлял 50% от общего объема раствора. Далее в раствор с известной концентрацией фторид-ионов вносили навеску сорбента, высушенного при 105 °С и хранящегося до взвешивания в эксикаторе, и выдерживали при постоянном перемешивании до установления равновесия. По окончании опыта определяли величину эдс фтор-селективного электрода ( $E$ , мВ) и по калибровочному графику находили равновесное содержание ионов фтора в растворе. По разности исходной и конечной концентраций фтора определяли количество фтора, адсорбированного образцом сорбента. В расчетах использовали фактическую концентрацию ионов фтора, то есть с поправкой на коэффициент активности ионов фтора при соответствующей ионной силе раствора [10, 11].

Для получения кинетических и термодинамических параметров процесса адсорбции кинетические кривые и изотермы адсорбции снимали при температурах раствора 293, 303 и 313 К. Термостатирование проводили с точностью  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Проведены также опыты по десорбции фтора с поверхности образцов. Образцы АМГ после адсорбции фтора и отделения жидкой фазы дважды промывали дистиллированной водой, после чего заливали исходным буферным раствором с  $\text{pH} = 5,7$  и при постоянном перемешивании десорбировали фтор при температурах раствора 20, 30, 40 °С. Раствор отделяли центрифугированием и в нем определяли количество фторид-ионов.

### Результаты и их обсуждение

Изотермы адсорбции фтора при разных температурах образцами АМГ-6 представлены на рис. 2–5. Как видно, изотермы всех образцов соответствуют мономолекулярной адсорбции Ленгмюра согласно классификации Гильса [12]. Обращают на себя внимание чрезвычайно большие величины адсорбции фтора при низких равновесных концентрациях фторид-ионов, что характерно для высокого сродства адсорбата к адсорбенту и является косвенным указанием на химический характер адсорбции. Повышение температуры раствора при адсорбции по-разному влияет на адсорбционную способность образцов по отношению к фторид-ионам. Адсорбционная емкость образца АМГ-100 с изменением температуры практически не меняется (рис. 2), что связано со стабильностью его кристаллической структуры. Повышение температуры раствора для образцов АМГ-200 и АМГ-400 (рис. 3, 4) приводит к повышению их адсорбционной активности:  $a_m$  растет до 40 ммоль/г для первого и превышает адсорбционную емкость образца АМГ-100, а адсорбционная емкость образца АМГ-400 при температуре раствора 40 °С приближается к ней. Подобное поведение образцов обусловлено, вероятно, гидротермальным превращением высокодисперсного рентгеноаморфного моногидроксида и оксида алюминия в продукты с большим содержанием гидроксильной обменной воды [13].

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра для процесса адсорбции фтора образцами АМГ

Образец	$C_p$ , моль/л	Температура раствора К	$a_m$ эксп., ммоль/г	$a_m$ расчет., ммоль/г	$K_p$
АМГ–100	0,107	293	35,60	33,50	0,330
	0,095	303	36,40	37,89	0,337
	0,058	313	36,40	37,41	0,668
АМГ– 200	0,295	293	36,20	39,11	0,056
	0,029	303	40,60	42,86	0,115
	0,060	313	39,80	40,65	0,351
АМГ – 400	0,162	293	22,20	21,32	0,095
	0,089	303	26,90	30,40	0,066
	0,140	313	34,20	35,97	0,132
АМГ – 600	0,174	293	19,60	19,06	0,087
	0,117	303	18,80	19,52	0,171
	0,153	313	28,40	27,42	0,608

Изотермы адсорбции NaF на всех исследованных образцах удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра в основном до равновесных концентраций фтора 100–150 ммоль/л. Это дает возможность достаточно точно находить величину  $a_m$  как тангенс угла наклона прямой в координатах  $C_p/a$  от  $C_p$  в соответствии с уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра в линейной форме. На рис. 6 представлены изотермы адсорбции NaF при 20 °С для образцов АМГ–100, АМГ–200, АМГ–400, АМГ–600, построенные в координатах этого уравнения, а в табл. 3 даны значения пара-

метров, определенные экспериментально и вычисленные по уравнению Ленгмюра для исследуемых образцов.

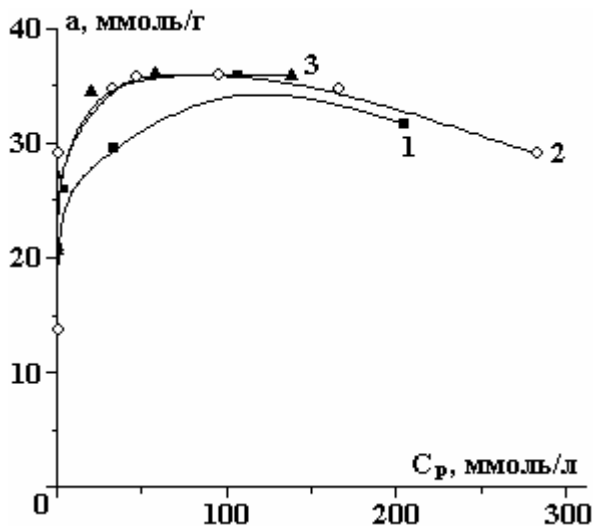


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-100 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

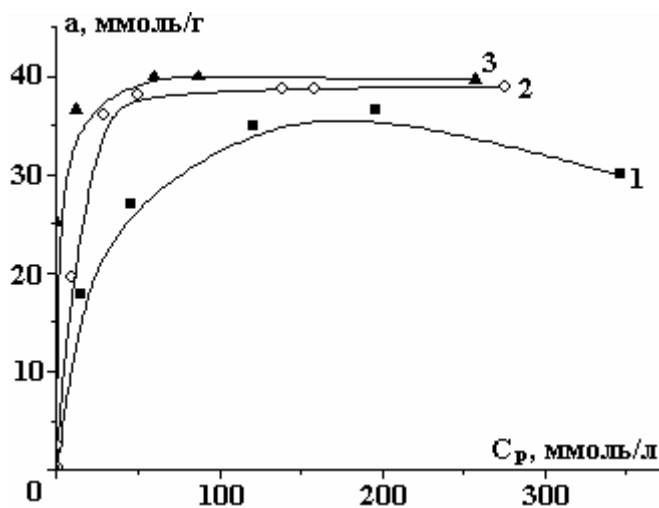


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-200 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

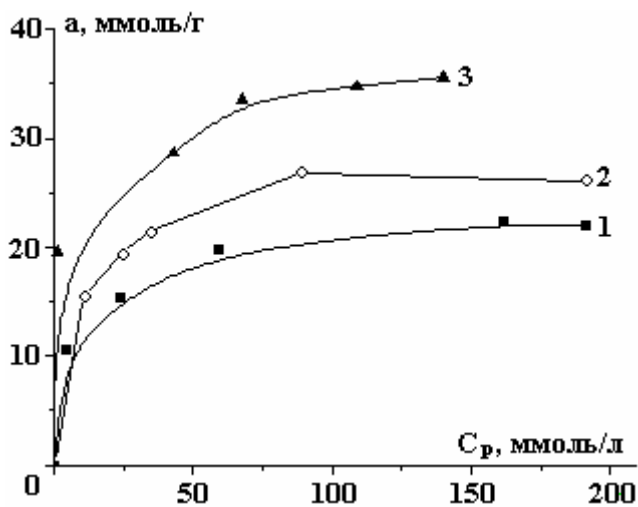


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-400 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

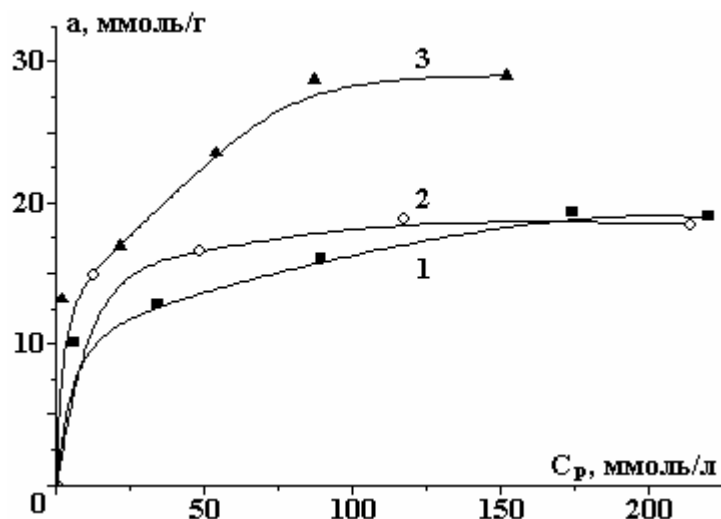


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-600 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

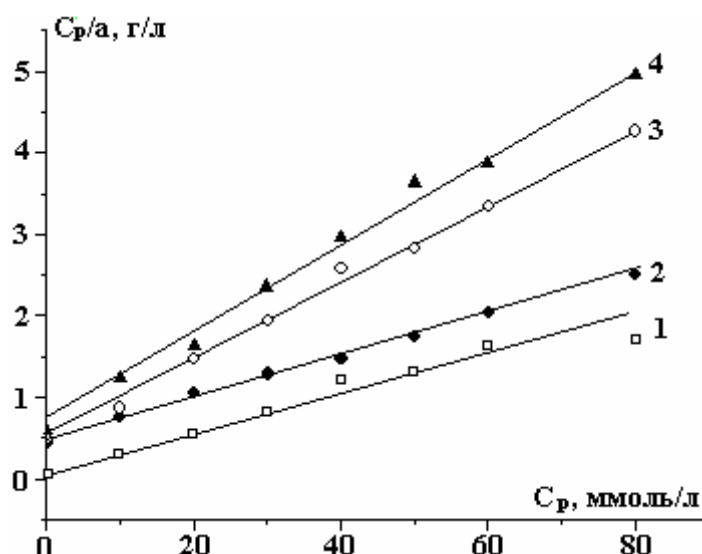
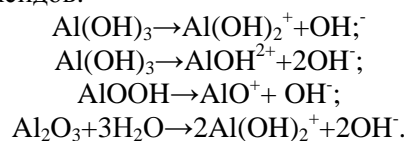


Рис. 6. Изотерма адсорбции фтора образцами АМГ в координатах уравнения Ленгмюра в линейной форме: 1 – АМГ-100, 2 – АМГ-200, 3 – АМГ-400, 4 – АМГ-600

Как видно, совпадение расчетных и экспериментально полученных величин  $a_m$  достаточно точное. Различия в самих этих значениях связаны, по-видимому, с разной природой поверхности исследуемых образцов. Образец АМГ-100, представляющий собой по существу тригидрат алюминия (хорошо окристаллизованный байерит) и содержащий большое количество гидроксильной воды, характеризуется максимальной адсорбционной емкостью. Как было показано [4], термообработка образцов АМГ при 200°С сопровождается фазовыми переходами и аморфизацией структуры, приводящих к развитию максимальной удельной поверхности. Поэтому, хотя количество воды у образца АМГ-200 значительно ниже, чем у образца АМГ-100, адсорбционная емкость его по фтору находится на том же уровне (~36мм/г). Образец АМГ-600, представляющий собой хорошо окристаллизованную  $\gamma$ - $Al_2O_3$  с минимальным количеством воды в своем составе, имеет и минимальную адсорбционную емкость по фтору. Образец АМГ-400 занимает промежуточное положение.

В условиях адсорбции фтора из слабокислой среды (рН ~ 6) происходит ионизация молекул на поверхности частиц оксигидроксидов:



В результате поверхностные группы оказываются положительно заряженными, что приводит к сильному электростатическому взаимодействию с ними фторид-ионов из раствора с образованием соединений  $Al(OH)_2^+F^-$ ,  $AlOH^{2+}2F^-$ ,  $AlO^+F^-$ ,  $AlF_3$ .

Таким образом, механизм адсорбции фторид-ионов оксигидроксидами алюминия включает в себя несколько параллельно идущих процессов: ионный обмен  $F^-$  на  $OH^-$  (что подтверждается данными табл.2 – повышение pH раствора от 7 до 9,5 в отсутствие буфера), кулоновское притяжение фторидных ионов положительно заряженными центрами поверхности и образование химической связи. Во время экспериментов по адсорбции фторид-ионов из растворов с высокой исходной концентрацией  $>0,3$  М (рис. 2–5) наблюдается интересный феномен: после достижения максимальной адсорбции (образования монослоя) происходит спад кривой при одновременном росте равновесной концентрации ионов фтора в объеме раствора. Такое явление уменьшения адсорбции фтора можно объяснить, по-видимому, увеличением кулоновского отталкивания одноименно заряженных фторид-ионов от занятой поверхности и образованием в растворе ассоциатов молекул фторида натрия, неспособных адсорбироваться на поверхности.

#### **Выводы**

Изучена адсорбция фторидных ионов из водных растворов продуктами электрохимической размерной обработки (ЭХРО) алюминиевого сплава АМГ–6, подвергнутых термообработке при температурах 100–600 °С. Все образцы являются эффективными адсорбентами для удаления ионов фтора из водных растворов. Адсорбционная емкость образцов достигает 40 ммоль/г. Сняты изотермы адсорбции фтора этими образцами при температурах раствора 20, 30, 40 °С. Изотермы на всех изученных образцах хорошо описываются уравнением монослойной адсорбции Ленгмюра в линейной форме. Показана хорошая сходимость величин адсорбционной емкости образцов по фтору, рассчитанных по уравнению Ленгмюра и найденных экспериментально. Установлено, что закрепление ионов фтора на поверхности образцов происходит за счет ионного обмена фторидных ионов с гидроксильными группами, электростатического взаимодействия  $F^-$ -ионов с положительными центрами поверхности и последующим образованием химических соединений.

Авторы выражают благодарность член. корр. АН РМ А.И. Дикусару за проявленный интерес к работе.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова Думка, 1977.
2. Джэйлс Ч., Инграм Б., Клюни Дж. Адсорбция из растворов на твердых поверхностях. М.: Мир, 1986.
3. Давыдов А., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
4. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Пористая структура продуктов ЭХРО алюминиевого сплава, подвергнутого термообработке // Электронная обработка материалов. 1999. № 4. С. 59–65.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматлит, 1961.
6. Клячко В.А., Апелъцын И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
7. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Высшая школа, 1986.
8. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. и др. Очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами. Кишинев: Штиинца, 1988.
9. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.
11. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
13. Чертов В.М., Зеленцов В.И. Гидротермальное модифицирование активной окиси алюминия // Коллоидный журнал. 1973. Т. 35. № 4. С. 805–807.

*Поступила 27.10.07*

#### **Summary**

Adsorption behavior of fluorine-ions on thermotreated products of electrochemical machining of aluminum alloy AMG-6 treated at temperatures 100, 200, 400, and 600 °C has been examined. The analysis of the conditions determining equilibrium distribution of fluorine between the bulk solution and the solid surface has been done. All the samples have been shown to be good adsorbents for fluorine removing; AMG-200 appears to be the best one. Kinetic curves and adsorption isotherms have been constructed. It has been shown that the growth of the solution temperature leads to increase of adsorption capacity for all the samples, what can be evidence of chemical nature of the process under examination. The mechanism of fluorine fixation on the modified surface of aluminum oxyhydrates has been proposed: anion exchange of  $F^-$  ions with surface  $OH^-$  groups with formation of covalent bond and its further conversion into ionic one.

## ИЗМЕРЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ПРОВОДА

Технический университет Молдовы,  
ул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2004, Республика Молдова, [ursaki@yahoo.com](mailto:ursaki@yahoo.com)

Непрерывность изоляционного покрытия провода, получаемого по методу профессора А.В. Улитовского [1], не позволяет использовать традиционные методы измерения его погонного сопротивления, так как измеряемый провод не может иметь полной гальванической связи со схемой измерения. Независимо от метода и схемы измерения по меньшей мере один из полюсов связи измеряемого провода с измерительной цепью должен быть негальваническим [2]. Переходное сопротивление такого полюса, как правило, на несколько порядков превышает измеряемое сопротивление. Поэтому для измерения погонного сопротивления такого провода с достаточной для практики точностью должны быть разработаны такие методы измерения, которые исключали бы сопротивление этих полюсов из цепи измеряемого участка провода или хотя бы минимизировали их до значений, достаточных для практики требуемой точности измерения упомянутого сопротивления.

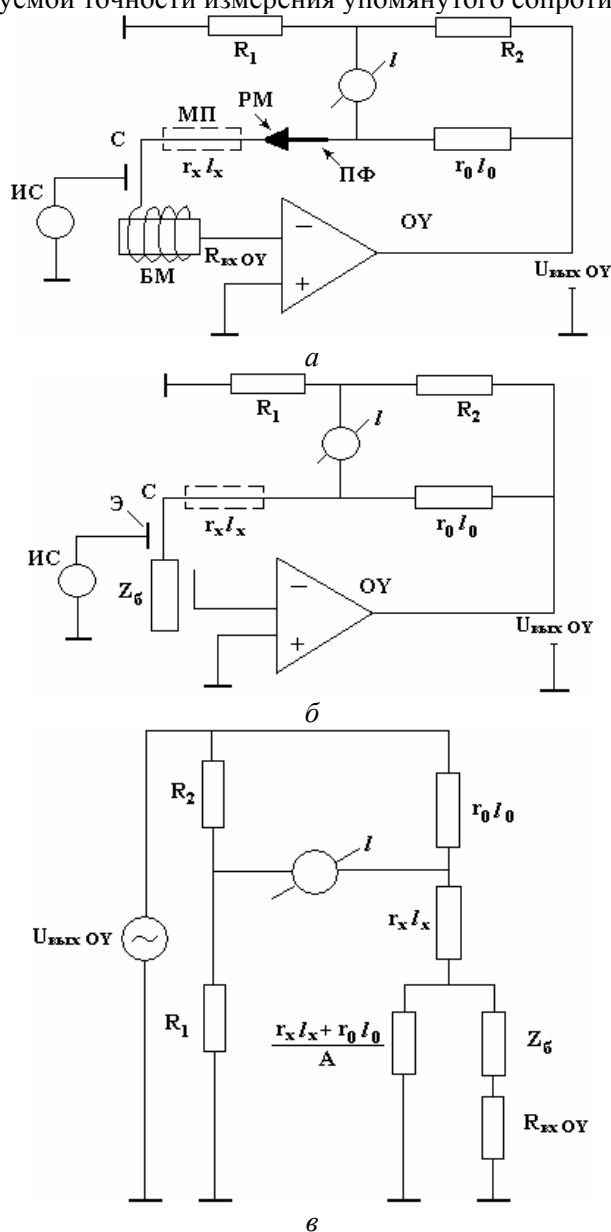


Рис. 1. Структурные (а, б) и эквивалентные (в) схемы, поясняющие принцип измерения поперечного сечения в изоляции при его литье

В настоящей работе рассматривается метод измерения с минимализацией сопротивления  $Z$  одного полюса, как правило, комплексного характера, при двухполюсном включении в измерительную цепь, где второй полюс соединения измеряемого провода сопротивлением  $R_1$  с измерительной цепью резистивный и имеет переходное сопротивление  $R_{пф}$  со значением, значительно меньше измеряемого.

Принцип метода поясняется структурной схемой (рис. 1,а), электрическими эквивалентными схемами и осциллограммами напряжения, показанными на рис. 2, из которых следует, что измеряемый участок провода эквивалентным сопротивлением  $R_l=r_x l_x$  совместно с образцовым участком провода эквивалентным сопротивлением  $R_{l_0}=r_0 l_0$  и сопротивлением  $R_{пф}$  преформы (преформа – это металлический пруток, из которого после плавления его конца образуется расплав металла) соединены последовательно и вместе образуют цепь отрицательной обратной связи операционного усилителя ОУ, включенным по инвертирующей схеме.

Сумма сопротивлений  $R_1+R_2$ , указанных на схеме, образует нагрузку усилителя и одновременно одну из ветвей четырехплечевого моста. Вторую ветвь моста образует последовательная цепь  $r_x l_x + R_{пф} + r_0 l_0$ . Образованный мост питается от выходного напряжения ОУ. Измеряемый участок провода длиной  $l_x$  с измерительным плечом моста с одного конца имеет соединение, через преформу ПФ, эквивалентным сопротивлением  $R_{пф}$  (рис. 1,а), а с другого – через bobину БМ, эквивалентное  $Z_{пф}$  и входное сопротивление операционного усилителя  $R_{вх.оу}$ .

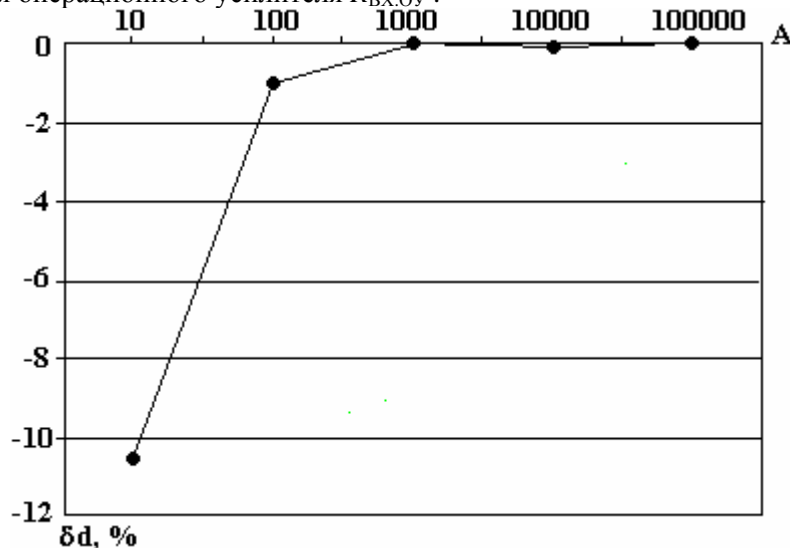


Рис. 2. Зависимость погрешности измерения диаметра провода как функция от усиления операционного усилителя

Для пояснения и анализа метода воспользуемся эквивалентными схемами, показанными на рис.1.

Как следует из рисунка, сопротивление  $Z_{03} = (Z_b + R_{вх.оу}) \left\| \frac{r_x l_x + r_0 l_0}{A} \right.$ , включенное между точками 0–3, входит в измеряемое плечо упомянутого моста. Баланс моста с учетом этого сопротивления будет иметь место, когда:

$$R_1 r_0 l_0 = R_2 \left[ r_x l_x + Z_{03} + R_{пф} \right]$$

или

$$R_1 r_0 l_0 = R_2 \left[ r_x l_x + R_{пф} + (Z_b + R_{вх.оу}) \left\| \frac{r_x l_x + r_0 l_0}{A} \right. \right],$$

где  $A$  – усиление ОУ,  $r_x$ ,  $r_0$ ,  $l_0$ ,  $l_x$  – погонные сопротивления и длины измеряемого и образцового участков провода соответственно.

Конечные значения сопротивлений  $Z_{03}(Z_{03} \neq 0)$  и  $R_{пф}(R_{пф} \neq 0)$  приводят к погрешности изготовления провода по погонному сопротивлению. Значение этой погрешности, как будет показано ниже, во многом зависит от усиления  $A$ .

Определим эти погрешности, для чего рассмотрим два случая:

а) операционный усилитель идеальный, то есть  $A = \infty$ ,  $R_{вх.оу} = \infty$ .

В этом случае

$$Z_{03} = (Z_b + R_{\text{дд.лО}}) \left\| \frac{r_x l_x + r_0 l_0}{A} = 0, \right. \quad (2)$$

и когда  $R_1=R_2$ , сопротивление измеряемого участка провода будет

$$r_x l_x = r_0 l_0 - R_{\text{пф}}; \quad (3)$$

б) операционный усилитель реальный, то есть  $A \neq \infty$ ,  $R_{\text{вх.оу}} \neq \infty$ .

В этом случае при  $R_1=R_2$  сопротивление  $r_x l_x$  будет равно

$$r_x l_x = r_0 l_0 - R_{\text{пф}} - (Z_b + R_{\text{вх.оу}}) \left\| \frac{r_x l_x + r_0 l_0}{A} < r_0 l_0. \right. \quad (4)$$

Практически  $(r_x l_x + r_0 l_0) \ll |Z_b + R_{\text{вх.оу}}|, A \gg 1$  и, как следствие,

$$Z_{03} = \frac{r_x l_x + r_0 l_0}{A} \left\| (|z_b| + R_{\text{вх.оу}}) \ll 1. \right.$$

С учетом последних неравенств:

$$Z_{03} = R_{03} = (r_x l_x + r_0 l_0) / A. \quad (5)$$

Условие баланса моста в таком случае принимает вид

$$R_1 r_0 l_0 = R_2 \left( r_x l_x + R_{\text{пф}} + \frac{r_x l_x + r_0 l_0}{A} \right). \quad (6)$$

Когда  $R_1=R_2$  и  $l_x = l_0 = 1$ , сопротивление измеряемого участка провода (при соблюдении равенства (6)) будет:

$$l r_x = r_0 l - \frac{l(r_x + r_0)}{A} - R_{\text{пф}}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что сопротивление  $l r_x$  изготавливаемого провода будет отличаться от сопротивления образцов провода на величину

$$r_0 l - l r_x = \frac{l(r_x + r_0)}{A} + R_{\text{пф}}, \quad (8)$$

а его относительное отклонение (в процентах) будет:

$$\partial r = \left( \frac{r_x + r_0}{A r_0} + \frac{R_{\text{пф}}}{r_0 l} \right) \cdot 100\%. \quad (9)$$

Сопротивление измеряемого участка провода, как и образцового и преформы со своими физическими величинами (длиной  $l$  и диаметром  $d$ ) и удельными сопротивлениями жилы провода и соответственно преформы, связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} r_0 l &= 4\rho_0 \frac{l_0}{\pi d_0^2}; \\ r_x l_x &= 4\rho_x \frac{l_x}{\pi d_x^2}; \\ R_{\text{пф}} &= 4\rho_{\text{пф}} \frac{lL}{\pi D^2}, \end{aligned} \quad (10;11;12)$$

где  $L$  и  $D$  – длина и диаметр преформы.

Подставляя в (7) соотношения (10), (11), (12), с учетом того, что  $\rho_0 = \rho_x = \rho_{\text{пф}}$ ,  $l_0 = l_x = 1$ , и после очевидных сокращений получаем:

$$\frac{1}{d_x^2} = \frac{1}{d_0^2} - \frac{1}{A} \left( \frac{1}{d_x^2} + \frac{1}{d_0^2} \right) - \frac{kl}{m^2 d_0^2}, \quad (13)$$

где  $k=L/l$ ,  $m=D/d_0$ .

В целях упрощения оценки влияния величин  $A$  и  $m$  на отклонение реального значения диаметра  $d_x$  от образцового  $d_0$  уравнение (13) разделим на два уравнения:

1.  $k/m^2=0$ ,  $A \neq \infty$ , и тогда равенство (13) примет вид



$$\frac{1}{d_x^2} = \frac{1}{d_0^2} - \frac{1}{A} \left( \frac{1}{d_x^2} + \frac{1}{d_0^2} \right), \quad (13,a)$$

откуда

$$d_x = d_0 \sqrt{\frac{1 + \frac{1}{A}}{1 - \frac{1}{A}}}. \quad (13,b)$$

2.  $k/m^2 \neq 0, A = \infty$ , и тогда равенство (13) примет форму

$$\frac{1}{d_x^2} = \frac{1}{d_0^2} \left( 1 - \frac{k}{m^2} \right), \quad (14)$$

откуда

$$d_x = \frac{d_0}{\sqrt{1 - \frac{k}{m^2}}}. \quad (15)$$

Из (13,b) и (15) определим отклонение (относительное) диаметра  $d_x$  от заданного  $d_0$  для первого и второго случаев соответственно.

1)  $k/m^2 = 0, A \neq \infty$

$$\partial d \rightarrow \partial d_{\left\{ \begin{smallmatrix} k/m^2=0 \\ A \neq \infty \end{smallmatrix} \right.} = \left[ 1 - \frac{1 + \frac{1}{A}}{\sqrt{1 - \frac{1}{A}}} \right]; \quad (16)$$

2)  $k/m^2 \neq 0, A = \infty$

$$\partial d_{\left\{ \begin{smallmatrix} k/m^2 \neq 0 \\ A = \infty \end{smallmatrix} \right.} = \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{K}{m^2}}} \right]. \quad (17)$$

Суммарное отклонение при этом равно:

$$\partial d_{\left\{ \begin{smallmatrix} k/m^2 \neq 0 \\ A \neq \infty \end{smallmatrix} \right.} = \left[ 2 - \left( \frac{1 + \frac{1}{A}}{\sqrt{1 - \frac{1}{A}}} + \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{K}{m^2}}} \right) \right]. \quad (18)$$

В табл. 1, 2 и на рис. 3 приведены зависимости  $\partial d_{\left\{ \begin{smallmatrix} k/m^2 \neq 0 \\ A = \infty \end{smallmatrix} \right.} = \varphi(A)$  и  $\partial d_{\left\{ \begin{smallmatrix} k/m^2 = 0 \\ A = \infty \end{smallmatrix} \right.} = \varphi\left(\frac{k}{m^2}\right)$  для некоторых практически возможных значений  $A$  и  $\frac{k}{m^2}$ , из которых видно, что уже при  $A = 100$  отклонение реального диаметра  $d_x$  от образцового диаметра  $d_0$  чуть больше одного процента.

Таблица 1

$A$	10	100	1000	10000	$10^5$
$\partial d, \%$	-10,55	-1,01	-0,10	-0,01	0,00

Таблица 2

$K=L/l$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
$m=D/d_0$	$3 \cdot 10^{-3}/3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}/5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}/10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}/2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}/3 \cdot 10^{-5}$
$k/m^2$	$0,3/10^6=3 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$\partial d, \%$	$1,5 \cdot 10^{-5} \%$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$16,6 \cdot 10^{-5}$	$65 \cdot 10^{-5}$	$250 \cdot 10^{-5}$
$\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{k}{m^2}}}\right) * 100$					

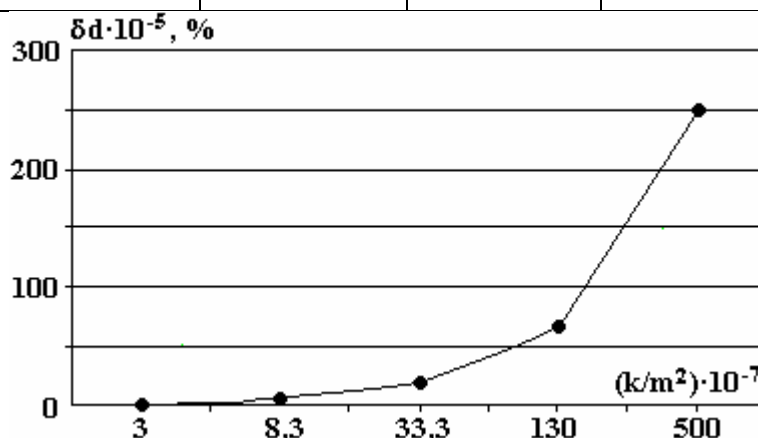


Рис. 3. Зависимость погрешности измерения диаметра провода как функция от  $k/m^2$

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. 8596 СССР. Способ получения металлических микроэлементов и микропровода из жидкого металла \ Улитовский А.В., Аверин Н.М., 1948.
2. Димитраки С.Н. Методы и приборы для измерения и воспроизведения параметров микропровода и изделий из него в процессе производства. Диссертация доктора технических наук. 1986. 429 с.

Поступила 10.10.07

### Summary

Electrical method of indirect measurement of cross-sectional area of a conductor covered by dielectric cover at casting in the suspended state is considered. Description of the method, structural and electric equivalent schemes, mathematical apparatus describing the essence and correctness of the method as well as error analysis of the method and its maximum permissible possibilities are given. Conditions under which the error of measurement of cross-sectional area is the least are given.

В.И. Гунько, Л.И. Онищенко, И.Ю. Гребенников, А.Я. Дмитришин,  
Е.Н. Слепец, С.О. Топоров

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНО- ВОЙ ЖИДКОСТИ ПМС-10 С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

При создании высоковольтных электротехнических устройств особое место занимает выбор пропитывающего жидкого диэлектрика. Наряду с обычными требованиями – высокая электрическая прочность, низкие диэлектрические потери, стойкость к воздействию частичных разрядов, газостойкость – жидкие диэлектрики должны обладать рядом специальных свойств, главным из которых является совместимость с конструкционными материалами. Под совместимостью жидких диэлектриков с конструкционными материалами понимается не только тот факт, что применяемые конструкционные материалы не должны вызывать значительного снижения электрофизических характеристик жидкого диэлектрика, но и сама жидкость в свою очередь не должна ухудшать физико-механические характеристики конструкционных материалов. Отсутствие конкретной информации не позволяет прогнозировать долговечность электротехнических устройств, в частности высоковольтных импульсных конденсаторов, в которых жидкие диэлектрики очень часто эксплуатируются в условиях сильных электрических полей и повышенных температур.

В справочной литературе [1, 2] сведения о взаимном влиянии жидких диэлектриков и конструкционных материалов даны в общей форме – активными катализаторами окисления являются медь и ее сплавы, соли органических кислот и металлов переменной валентности (медь, железо, кобальт и др.), причем для каждого вида жидкого диэлектрика необходимо индивидуально подбирать полимерные материалы, и особенно резины, применяемые для герметизации электротехнических устройств.

При оценке влияния конструкционных материалов на электрофизические характеристики жидких диэлектриков, применяемых в конденсаторостроении [3–5], основное внимание уделяется влиянию полимерных пленок, фольги и слоя металлизации на характеристики жидкостей. При этом совместимость оценивалась по изменению тангенса угла потерь жидких диэлектриков, как одной из наиболее чувствительных характеристик, отражающих работоспособность пропитанной изоляции в целом.

Цель данной работы – оценка влияния конструкционных материалов, применяемых в конденсаторостроении, на электрофизические характеристики полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10, применяемой в качестве пропитывающего диэлектрика высоковольтных импульсных конденсаторов.

Полученные результаты исследований могут быть использованы не только при создании высоковольтных импульсных конденсаторов, но и любых других электротехнических устройств, где применена полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10.

Для проведения исследований были выбраны следующие конструкционные материалы: фольга алюминиевая А5, полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ, поликарбонатная пленка ПК-К, полипропиленовая пленка ПП-КСШ, медь М1, медь, луженная припоем ПОС-40, латунь Л63, трубка стеклоэпоксифенольная, стеклотекстолит СТЭФ-1, полиамид ПА6 марки «Б», сополимер полипропилена 22007-29, резина МБС-М1, резина 51-1434, резина 51-1486, резина ИРП-2052, лак ЛБС-1.

Влияние конденсаторной бумаги марки КОН и фторопласта не рассматривалось, так как, по данным [1, 2], они инертны по отношению к жидким диэлектрикам.

Перед проведением исследований полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10 была подвергнута очистке и стабилизации по соответствующей технологии.

Образцы конструкционных материалов помещались в отдельные стеклянные емкости с полиметилсилоксановой жидкостью ПМС-10 и выдерживались в течение 24 часов при следующих условиях:

---

© Гунько В.И. , Онищенко Л.И. , Гребенников И.Ю. , Дмитришин А.Я. , Слепец Е.Н. , Топоров С.О.,  
Электронная обработка материалов, 2008, № 1, С. 86–90.

– остаточное давление – не более 6 Па;

– температура –  $125^{+5}$  °С.

После выдержки при указанных условиях емкости с полиметилсилоксановой жидкостью ПМС-10 и помещенными в них образцами конструкционных материалов охлаждались под вакуумом до температуры окружающей среды и выдерживались в течение 48 часов.

Результаты измерения электрофизических характеристик полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 – относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла потерь  $\operatorname{tg}\delta$ , удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  и электрической прочности  $E_{\text{пр.ср}}$  после контакта с конструкционными материалами – показаны в таблице и на диаграммах, приведенных на рис. 1–4. Для наглядности изменения электрофизических характеристик ПМС-10 на диаграммах основной линией показаны значения электрофизических характеристик ПМС-10 до контакта с конструкционными материалами.

*Результаты испытаний на совместимость полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 с конструкционными материалами*

Материалы	Характеристики			
	$E_{\text{пр.ср}}$ , кВ/мм	$\epsilon$	$\operatorname{tg}\delta$	$\rho_v$ , Ом·см
Фольга алюминиевая А5	16,8	2,61	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{12}$
Полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ	17,2	2,68	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{12}$
Поликарбонатная пленка ПК-К	16,9	2,62	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{12}$
Полипропиленовая пленка ПП-КСШ	17,1	2,63	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
Сталь Ст3	17,0	2,59	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{12}$
Сталь 45	17,1	2,60	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{12}$
Медь М1	16,4	2,47	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{12}$
Медь, луженная припоем ПОС-40	16,9	2,51	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{12}$
Латунь Л63	16,5	2,50	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{12}$
Трубка стеклоэпоксифенольная	17,2	2,69	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{12}$
Стеклотекстолит СТЭФ-1	17,1	2,68	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{12}$
Полиамид ПА6 марки «Б»	16,9	2,41	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{12}$
Сополимер полипропилена 22007-29	16,8	2,48	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
Резина МБС-М1	13,6	2,38	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
Резина 51-1434	16,7	2,55	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{12}$
Резина 51-1486	16,8	2,52	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{12}$
Резина ИРП-2052	8,7	2,31	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{12}$
Лак ЛБС-1	17,1	2,52	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{12}$

*Примечание. До испытания на совместимость с конструкционными материалами полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10 имела следующие характеристики:  $E_{\text{пр.ср}} = 17,4$  кВ/мм;  $\epsilon = 2,64$ ;  $\operatorname{tg}\delta = 4,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $\rho_v = 2,5 \cdot 10^{12}$  Ом·см.*

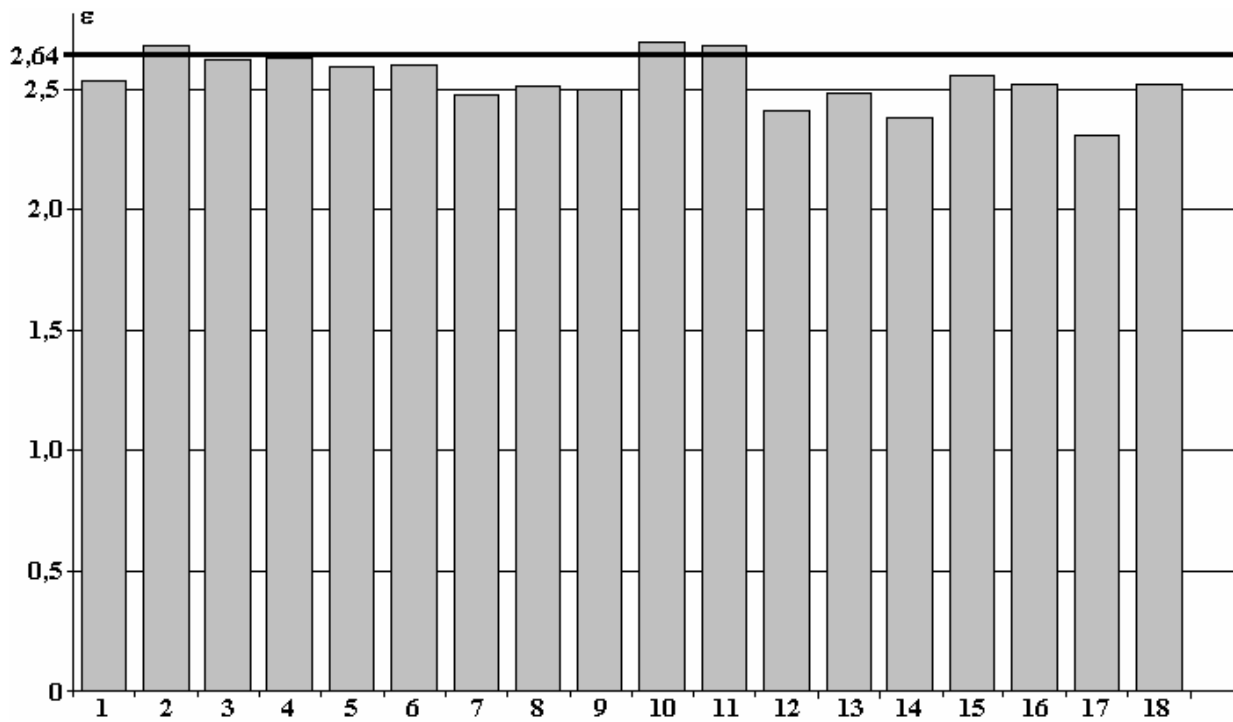


Рис. 1. Изменение относительной диэлектрической проницаемости полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, луженная припоем ПОС-40; 9 – латунь Л63; 10 – трубка стеклоэпоксифенольная; 11 – стеклотекстолит СТЭФ-1; 12 – полиамид ПА6 марки «Б»; 13 – сополимер полипропилена 22007-29; 14 – резина МБС-М1; 15 – резина 51-1434; 16 – резина 51-1486; 17 – резина ИРП-2052; 18 – лак ЛБС-1

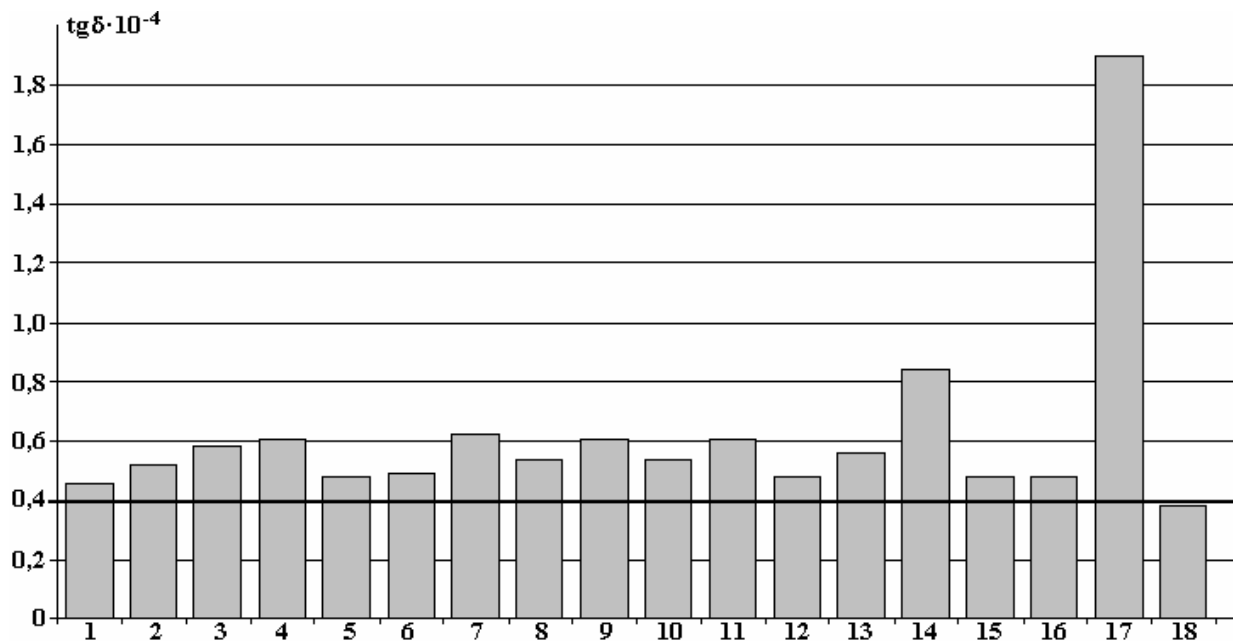


Рис. 2. Изменение тангенса угла потерь полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, луженная припоем ПОС-40; 9 – латунь Л63; 10 – трубка стеклоэпоксифенольная; 11 – стеклотекстолит СТЭФ-1; 12 – полиамид ПА6 марки «Б»; 13 – сополимер полипропилена 22007-29; 14 – резина МБС-М1; 15 – резина 51-1434; 16 – резина 51-1486; 17 – резина ИРП-2052; 18 – лак ЛБС-1

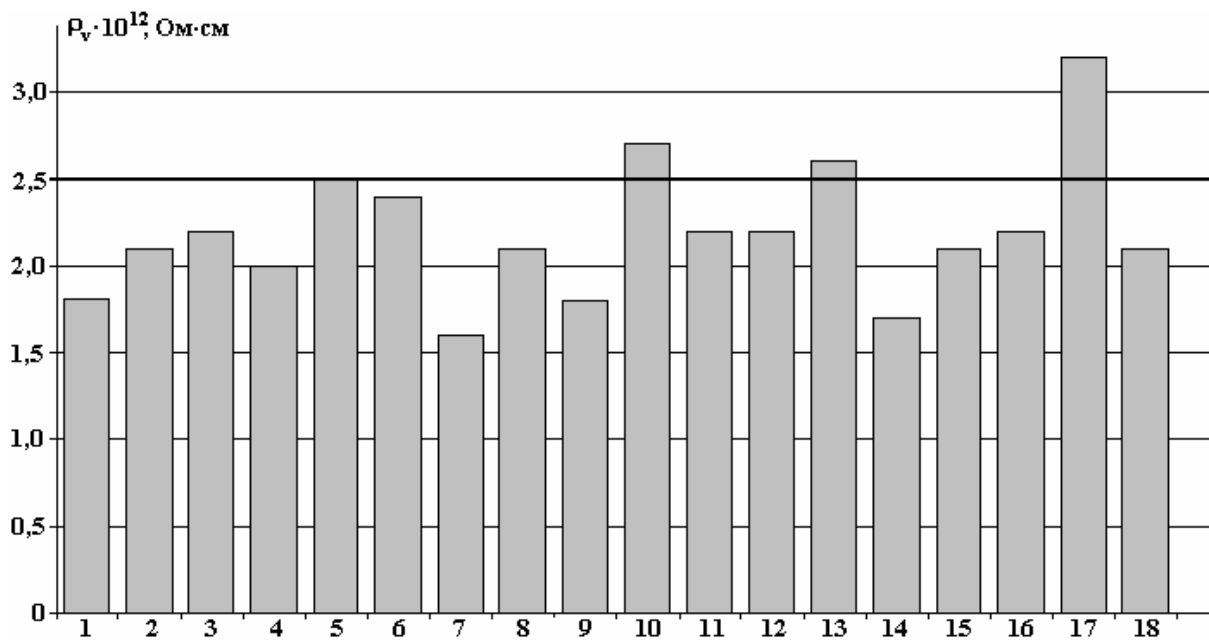


Рис. 3. Изменение удельного объемного электрического сопротивления полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, луженная припоем ПОС-40; 9 – латунь Л63; 10 – трубка стеклоэпоксифенольная; 11 – стеклотекстолит СТЭФ-1; 12 – полиамид ПА6 марки «Б»; 13 – сополимер полипропилена 22007-29; 14 – резина МБС-М1; 15 – резина 51-1434; 16 – резина 51-1486; 17 – резина ИРП-2052; 18 – лак ЛБС-1

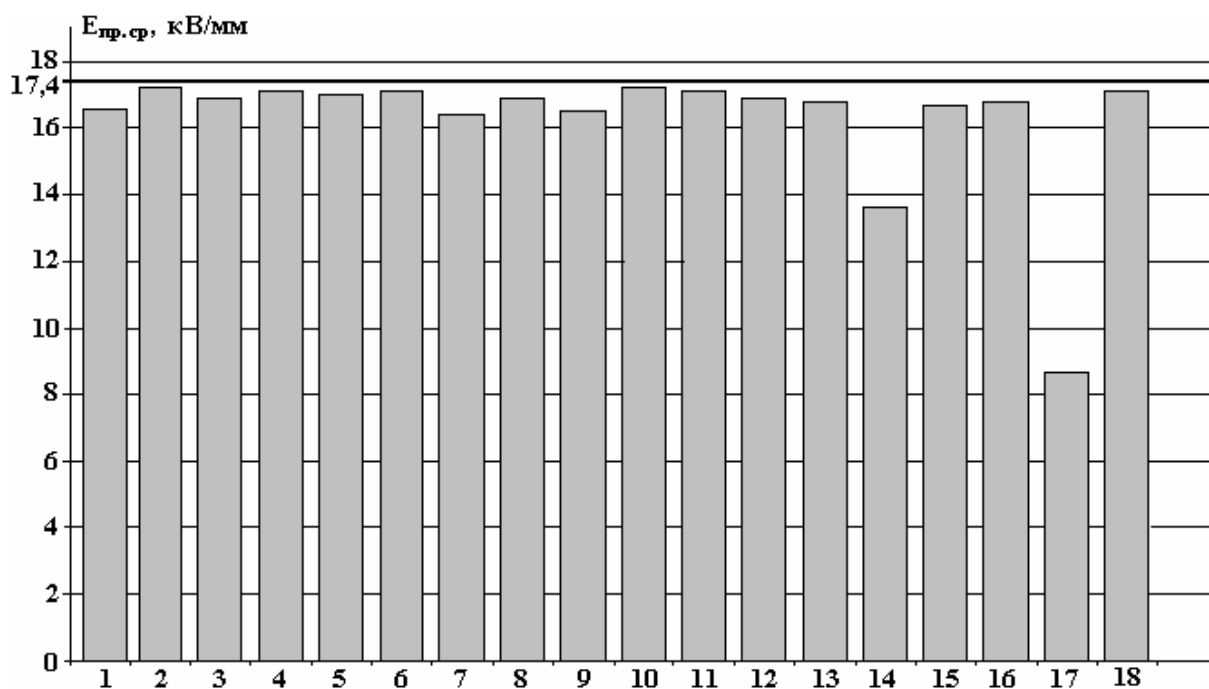


Рис. 4. Изменение электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, луженная припоем ПОС-40; 9 – латунь Л63; 10 – трубка стеклоэпоксифенольная; 11 – стеклотекстолит СТЭФ-1; 12 – полиамид ПА6 марки «Б»; 13 – сополимер полипропилена 22007-29; 14 – резина МБС-М1; 15 – резина 51-1434; 16 – резина 51-1486; 17 – резина ИРП-2052; 18 – лак ЛБС-1

Как показали результаты проведенных исследований, почти все конструкционные материалы, выбранные для проведения экспериментов на совместимость с полиметилсилоксановой жидкостью ПМС-10, за исключением резин МБС-М1 и ИРП-2052, не оказывают существенного влияния на изменение характеристик ПМС-10. Так, электрическая прочность жидкости после контактирования с резинами МБС-М1 и ИРП-2052 снизилась соответственно на 21,8 и 50%, а тангенс угла потерь ПМС-10 возрос соответственно от 2,1 до 5 раз.

Влияние меди и ее сплавов (латуни Л63) на характеристики полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 не столь заметно, как влияние этих материалов на характеристики трансформаторного масла [6], но и в данном эксперименте медь, луженная припоем ПОС-40, оказывает меньшее влияние на характеристики жидкости по сравнению с влиянием меди и латуни Л63.

Обобщая результаты проведенных исследований по оценке влияния конструкционных материалов на электрофизические характеристики полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10, можно сделать следующие выводы:

- рассмотренные конструкционные материалы существенно не ухудшают электрофизические характеристики полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10;
- в конструкциях электротехнических устройств, где используется полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10, все медные токоведущие части должны быть облужены;
- для эксплуатации в контакте с полиметилсилоксановой жидкостью ПМС-10 могут быть рекомендованы следующие типы резин – 51-1434 и 51-1486.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Электротехнические материалы. Справочник / В.Б. Березин, Н.С. Прохоров, Г.А. Рыков и др. 3-е изд., доп. и перераб. М.: Энергоатомиздат, 1983. 504 с.
2. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого и др. Т.1. 3-е изд. перераб. М.: Энергоатомиздат, 1986. 386 с.
3. Андреев А.М., Журавлева Н.М., Александрова Н.П., Галахова Н.М. Изменение эксплуатационных характеристик пленочно-пропитанной изоляции конденсаторов вследствие взаимодействия ее компонентов // М.: Электротехника. 1996. № 3. С. 69–71.
4. Журавлева Н.М., Андреев А.М., Молодова Л.А., Луцкая Т.В. Выбор пропитывающих жидкостей для высоковольтных пленочных конденсаторов. М.: Электротехника, 1994. № 4. С. 55–58.
5. Андреев А.М., Журавлева Н.М., Сажин Б.М., Луцкая Т.В. Оценка удельной энергоемкости пленочных конденсаторных структур, пропитанных жидкими диэлектриками. М.: Электротехника. 1994. № 9. С. 57–60.
6. Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Топоров С.О., Фещук Т.А. Исследование совместимости трансформаторного масла Т-1500 с конструкционными материалами // Электронная обработка материалов. 2006. № 5. С. 77–79.

*Поступила 24.08.07*

## Summary

In the article is reviewed influencing structural materials on the basic electrophysical characteristics (electric strength, relative dielectric permability, loss tangent, per-unit-volume electric resistance) of poly-methylsilyloxan liquid PMS-10.

---

## СКОРОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПО ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОЛУПРОВОДНИК-СТЕКЛО

Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека,  
Студенческий городок, 700174, г. Ташкент, Республика Узбекистан, [ulasov@uzsci.net](mailto:ulasov@uzsci.net)

Межфазная граница раздела полупроводник-диэлектрик является составной частью большинства современных полупроводниковых приборов. Для изучения генерационно-рекомбинационных свойств межфазных границ наиболее часто используется методика изотермической релаксации емкости структуры металл - диэлектрик - полупроводник (МДП) в ходе формирования заряда инверсионного слоя [1]. Эта методика основана на регистрации изменения емкости структуры МДП, к которой подается постоянное инверсионное напряжение  $V_1$ , после приложения к ней импульса напряжения  $V_2$ , соответствующего увеличению заряда инверсионного слоя  $V_2 > V_1$ . Для описания процесса изменения емкости структуры МДП во времени используется соотношение

$$\frac{1}{C^3(t)} \frac{dC(t)}{dt} = \frac{Sn_i}{C_d N_m \varepsilon \varepsilon_0} + \frac{n_i}{C_d N_m \tau} \left( \frac{C_\infty}{C(t)} - 1 \right) \frac{1}{C_\infty}, \quad (1)$$

где  $C(t)$  – мгновенное значение измеряемой емкости,  $C_d$  – емкость слоя диэлектрика,  $C_\infty$  – емкость структуры в конце процесса релаксации,  $N_m$  – концентрация примеси в полупроводнике,  $n_i$  – концентрация примеси в собственном полупроводнике,  $\tau$  – время жизни термически генерированных носителей заряда,  $S$  – скорость поверхностной генерации,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная [2]. При выводе соотношения (1) автором работы [2] принималось, что скорость поверхностной генерации есть величина постоянная и, следовательно, в процессе релаксации емкости ее значение не изменяется.

Увеличение величины импульса напряжения, прикладываемого к структуре, приводит к изменению искривления энергетических зонных диаграмм. При этом часть заполненных электронами поверхностных состояний оказывается выше уровня Ферми в случае полупроводника  $n$ -типа проводимости (см. рис. 1). Процесс термической генерации приводит к высвобождению электронов и изменению заряда поверхностных состояний. В процессе термической ионизации сначала высвобождаются электроны с той части поверхностных состояний, которая имеет более высокое значение энергии, то есть расположенная ближе к зоне проводимости. Затем последовательно высвобождаются электроны с более глубокой части поверхностных состояний. Если плотность поверхностных состояний в рассматриваемом энергетическом интервале ( $\Delta E$ , рис. 1) распределена равномерно, то число электронов, генерированных в единицу времени, также является постоянным. Следовательно, скорость поверхностной генерации в данном случае также является величиной постоянной. Однако распределение поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника, как правило, имеет достаточно сложную форму [3–5]. Если импульсное увеличение напряжения соответствует энергетическому участку с неоднородным распределением плотности поверхностных состояний, то скорость поверхностной генерации явится функцией времени. Более того, при переключении напряжения  $V_1 \rightarrow V_2$ , соответствующего инверсии поверхностной проводимости, в первый момент времени имеет место расширение слоя объемного заряда полупроводника от  $W_2$  до  $W_1$  (см. рис. 1). В дальнейшем, по мере объемной и поверхностной термической генерации, происходит накопление неосновных носителей заряда в полупроводнике, вблизи границы раздела полупроводник-диэлектрик, то есть увеличение заряда инверсионного слоя. Увеличение заряда инверсионного слоя приводит к экранированию электрического поля, проникающего в полупроводник, и толщина слоя объемного заряда полупроводника уменьшается от  $W_1$  до  $W_2$ . При этом за счет уменьшения напряженности электрического поля происходит уменьшение искривления энергетических зонных диаграмм, и часть поверхностных состояний, локализованных в энергетическом промежутке  $\Delta E$ , заполняется электрона-



ми. Следовательно, в процессе релаксации емкости структуры МДП скорость поверхностной генерации носителей заряда не является постоянной величиной, а зависит от времени.

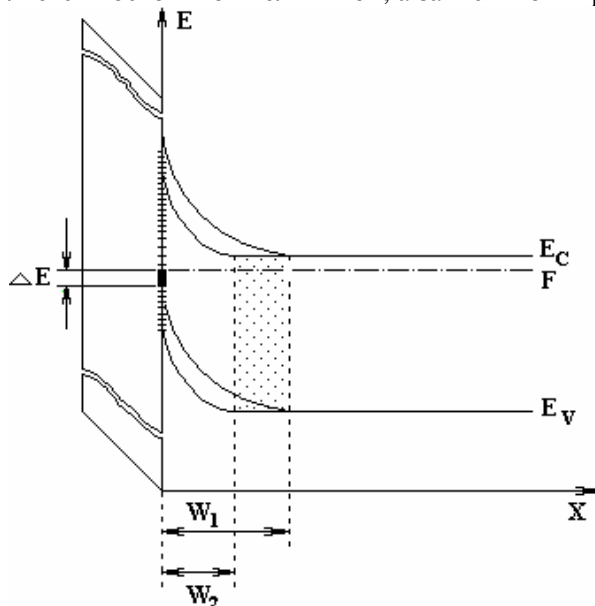


Рис.1. Модель энергетической зонной диаграммы структуры МДП с указанием энергетической области перезаряжающихся поверхностных состояний

Для подтверждения сказанного при помощи метода [2] измерена  $C(t)$  зависимость для структур Al-n-Si-стекло – Al. Использовалось свинцово-боро-силикатное стекло следующего масспроцентного состава: SiO<sub>2</sub> - 33; PbO - 40; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 24; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2; Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1. Оплавление исходной шихты проводилось на пластины Si (КЭФ-15 с кристаллографической ориентацией <100>) при температуре 700 °С в течение 30 минут с последующим отжигом при температуре 400 °С в течение 10 минут.

Измерения релаксационных зависимостей проводились в темноте на частоте 150 кГц при температуре  $T = - 50^{\circ}\text{C}$  после переключения напряжения 4 → 18 В. Полученные зависимости, одна из которых приведена на рис. 3 (кривая 1), обрабатывались при помощи соотношения (1). На рис. 2 приведена одна из полученных зависимостей, откуда в предположении постоянства скорости поверхностной генерации в соответствии с методикой [2] находилось значение скорости поверхностной генерации  $S = 55 \text{ см/с}$ .

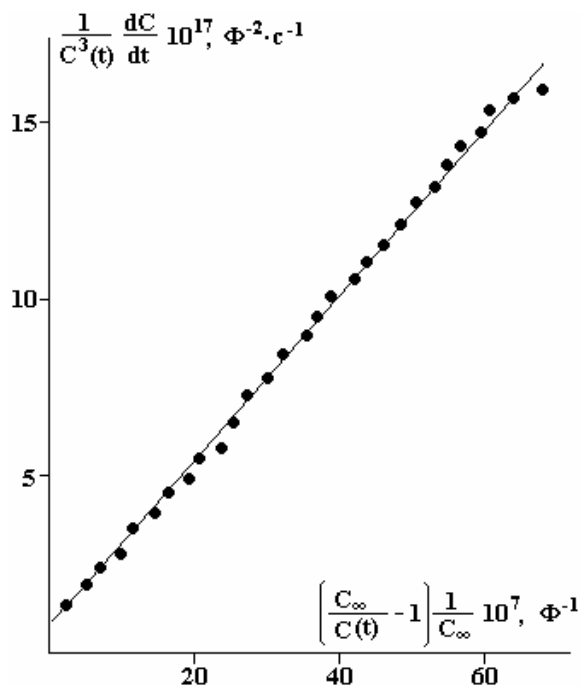


Рис. 2. Экспериментальные значения  $C(t)$  для одной из структур МДП, построенные при помощи выражения (1)

Далее, используя начальные условия релаксационной зависимости  $C(t)$  и значение емкости структуры в первый момент релаксации, решаем уравнение (1) относительно времени:

$$t = \frac{B - AC_\infty}{B^2 C_\infty} \ln(C) + \frac{AC_\infty - B}{B^2 C_\infty} \ln(BC - BC_\infty - ACC_\infty) - \frac{1}{BC} + \eta, \quad (2)$$

где  $A = \frac{Sn_i}{C_d N_m \epsilon \epsilon_0}$ ;  $B = \frac{n_i}{C_d N_m \tau}$ ;  $\eta$  – постоянная интегрирования, равная

$$\eta = -\frac{(B - AC_\infty)}{B^2 C_\infty} \ln(C) + \frac{(AC_\infty - B)}{B^2 C_\infty} \ln(BC_n - BC_\infty - ACC_\infty) + \frac{1}{BC_n}. \quad (3)$$

Используя соотношения (1)–(3) и экспериментально определенные значения  $C(t)$ ,  $C_d$ ,  $C_\infty$ ,  $N_m$ ,  $S$  и  $\tau$ , находим расчетную зависимость  $t = t(C/C_\infty)$  в предположении постоянства во времени скорости поверхностной генерации  $S$  и сравниваем ее с экспериментальной зависимостью. На рис. 3 приведены экспериментальная (кривая 1) и расчетные (кривая 2, 3) зависимости релаксации емкости (нормированной к величине стационарной емкости  $C_\infty$ ) структуры МДП. Видно, что указанные зависимости совпадают друг с другом лишь на начальном участке релаксационной кривой. Используя метод оптимального подбора параметров и экспериментальную зависимость релаксации емкости структуры МДП при фиксированной температуре, найдена эмпирическая зависимость скорости поверхностной генерации от времени в течение всего процесса релаксации. Найденную зависимость можно аппроксимировать при помощи численных методов обработки следующим выражением:

$$S = S_0 [0,5 - 0,3 \text{Arctg}(t)], \quad (4)$$

где  $S_0$  – скорость поверхностной генерации в начальный момент времени.

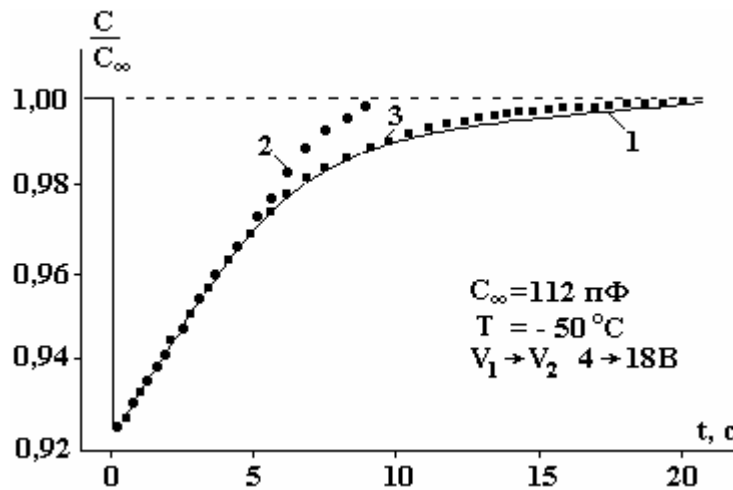


Рис. 3. Экспериментальная (1) и расчетные (2,3) зависимости темновой релаксации емкости структуры МДП в процессе увеличения заряда инверсионного слоя после переключения напряжения от 4 до 18 В

Сравнение расчетной зависимости  $t = t(C/C_\infty)$  в предположении временной зависимости скорости поверхностной генерации  $S$ , описываемой выражением (4) (кривая 3 на рис. 3), с экспериментальной зависимостью (кривая 1) показало значительное совпадение обеих зависимостей.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что в структурах МДП, изготовленных на основе кремния  $n$ -типа проводимости, покрытого слоем свинцово-боро-силикатного стекла, скорость поверхностной генерации является функцией времени, которая приближенно описывается соотношением (4).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kang J.S., Schroder D.K. The Pulsed MIS Capacitor // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. 89, 13. P. 13–43.
2. Zerbst M. Relaxation effects on holbeiter isolator-grenzflochen // Z. Angew. Phys. 1962. № 30. P. 22–29.
3. Парчинский П.Б., Власов С.И., Насиров А.А. Влияние  $\gamma$ -облучения на характеристики границы раздела кремний-свинцово-боро-силикатное стекло // Физика и техника полупроводников. 2004. Т.38. Вып.11. С. 1345–1348.
4. Парчинский П.Б. Влияние ультразвуковой обработки на плотность поверхностных состояний на границе раздела кремний-диоксид кремния, облученной  $\gamma$ -квантами // Микроэлектроника. 2005. Т. 34. № 6. С. 420–423.
5. Берман Л.С. Анализ временной нестабильности параметров границы раздела диэлектрик-соединение  $A^3B^5$  методом изотермической релаксации емкости // Физика и техника полупроводников. 1977. Т. 31. № 1. С. 78–81.

*Поступила 28.08.07*

### Summary

It is offered the method for determining of time-dependence of surface generation velocity on semiconductor-dielectric interface. It is shown that surface generation velocity is a time function in MDS-structures of n-Si covered by the lead-boron-silicate glass.

---