

В.Д. Шкилев, А.Н. Адамчук, В.Г. Недиогло

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ДОКУМЕНТОВ ОСОБОЙ ВАЖНОСТИ (СТРОГОЙ ОТЧЕТНОСТИ)

*Министерство информационного развития,
ул. Пушкина, 42, г. Кишинев, MD-2012, Республика Молдова, schilov@registru.md*

Введение

Минимизация финансовых потерь государства и угроз безопасности, обусловленных такими явлениями, как коррупция, фальсификация документов, выпуск неучтенной и контрафактной продукции, контрабанда, экспорт и нелегальная миграция с использованием поддельных документов, требует внедрения в нашу жизнь информационных технологий, с помощью которых можно улучшить качество управления в производственной и социальной сферах.

Опыт экспертов-криминалистов показывает, что текст на бланке организации вместе с подписью и печатью может быть скорректирован злоумышленниками с использованием современных технологий компьютерной графики. Виртуальные документы легко защищаются с помощью так называемой электронно-цифровой подписи. К бумажным применяют традиционные методы защиты: специальное полиграфическое исполнение (*акцизных марок и бланков строгой отчетности*), снабжение различными видами голограмм (*юниграмм*), скрытых растровых изображений, внедрение маркировки с помощью машиночитаемых порядковых или случайно набранных номеров. Однако это не приводит к заметному снижению ущерба от преступлений.

Современный уровень организации государственного документооборота возможен только при обеспечении единства в защите виртуальных и аналоговых (*бумажных*) документов. Для этого необходимо не только придать каждому бумажному документу, как и единице товарной продукции, свой уникальный идентификационный код, с помощью которого может быть проконтролирован маршрут его движения на протяжении всего жизненного пути, но и информационно защитить цифровой код. Причем информационная защита идентификационного кода должна обладать свойством уникальности, которая проявляется в том, что цифровой код должен вноситься в базу данных вместе с уникальной матрицей, которую нельзя повторить дважды. В нашем сознании прочно укрепилась ошибочная система взглядов, что однажды сделанное одним человеком всегда может повторить другой. Именно из этой парадигмы зарождается мысль о невозможности построения уникального идентификатора, который не может повторить теневая экономика. Необходимость создания такого уникального идентификатора на философском уровне обсуждается в [1], а в [2] приведено описание патента, позволяющее с помощью электроразрядной технологии получить высочайшую степень информационной защиты индивидуального цифрового кода.

Такая технология чем-то напоминает новые подходы в биометрической идентификации [3], когда вместо характерных узоров (*папиллярных линий*) на коже пальцев (*классическая дактилоскопия*) в базу данных вводят другую индивидуальную особенность – расположение кожных пор, находящихся между этими линиями. В отличие от таких подходов, которые требуют применения дополнительных информационных программ, устраняющих искажения из-за возможных поворотных искажений при растяжении кожи, электроразрядный способ нанесения пятен (*пор*) на металлическую или бумажную поверхность лишен этих недостатков. База данных при таких подходах строится не на графических данных, а только на занесении параметров (*координат, площади, формы и т.п.*) полученных пятен. Идентификация по базе данных, состоящей из миллионов электроразрядных картинок, может быть произведена в течение нескольких секунд.

Экспериментальные результаты

В данной работе анализируется невоспроизводимость (*индивидуальность*) матрицы, получаемой с помощью электрических разрядов. Схема проведения эксперимента чрезвычайно проста (рис. 1). В бумаге электроразрядным способом пробиваются небольшие отверстия. Затем полученные образцы сканируются на просвет на обычном сканере с разрешением 600 dpi и сохраняются в формате JPG. Полученные картинки считываются на компьютере, и вычисляется относительная площадь пробитых отверстий на кольце соответствующего диаметра (*см. математическая обработка полученных результатов*). Результат представляется в виде графика площади от номера кольца.

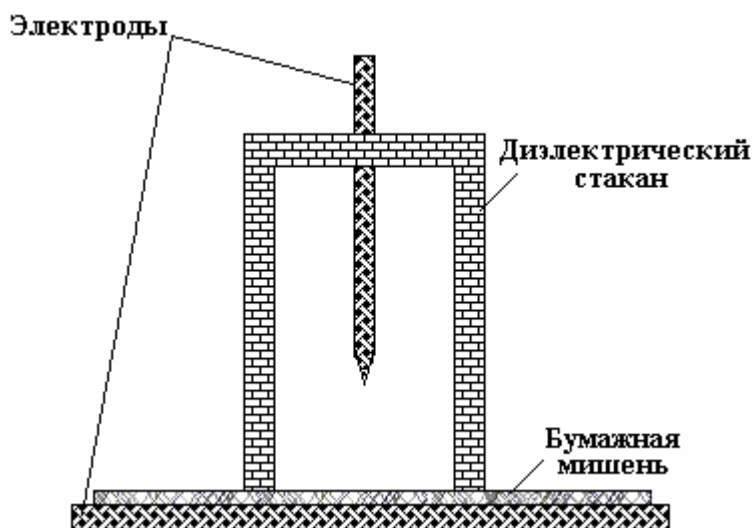


Рис. 1. Схема проведения эксперимента

Первичные эксперименты, проведенные на схеме с положительным острием и отрицательной плоскостью (*и наоборот*), показали, что использование источника постоянного высокого напряжения не оптимально для получения индивидуальной картинка на бумаге (*возможно, из-за накопления зарядов на диэлектрическом стакане*). Поэтому вся последующая информация относится к источнику с переменным высоким напряжением. Результаты, полученные с помощью электродов шар–плоскость, также были не оптимальны (*число пробойных отверстий на бумаге во много раз меньше, чем число разрядов, другими словами, разряд часто повторял путь предыдущего разряда и не приводил к усложнению индивидуальной матрицы*). Наилучшие результаты получены с помощью электродов острие–плоскость. Большинство экспериментальных работ в этой области [4] описывают особенности физических процессов в межэлектродном промежутке, внимание исследователей на информационные возможности технологий [2] ранее практически не было востребовано.

Немаловажным фактором, позволяющим легко сканировать места электрического пробоя на бумаге, явилось то, что на бумагу, на площадь для пробоя, наносился круг черного цвета лазерным принтером. Внутри этого круга, предположительно при создании документа строгой отчетности, наносится также индивидуальный цифровой код. При отсутствии индивидуального цифрового кода невозможно построить базу данных из-за непреодолимых математических трудностей, возникающих при распознании образов. База данных строится на совмещении цифровой и волновой (*индивидуальной матрицы*) информации. По цифровому индивидуальному коду находится документ в базе данных, а по индивидуальной матрице проверяется его подлинность. При осуществлении электрического разряда помимо появления отверстия в бумаге (*зарегистрировать которое с помощью серийного сканера было затруднительно*) происходило испарение электропроводящей черной краски (*оценка плотности излучения фотонов электронной компоненты подтверждает такую возможность*), что снимало все технологические трудности при регистрации.

Для статистики на каждом межэлектродном промежутке (*с шагом в 2,5 мм*) обрабатывалось 12 мишеней. Типичный документ, содержащий индивидуальный цифровой код (*сгенерированный, как правило, с помощью генератора случайных чисел*) и индивидуальную картинку, полученную с помощью электрических пробоев, выглядит следующим образом:



Рис. 2. Документ строгой отчетности с защитой индивидуального цифрового кода электроразрядной технологией

При малых межэлектродных промежутках (расстояние от кончика острия до плоскости 5 мм) число электроразрядных пятен на метке не превышало 20-25. Число разрядов при этом оценивается числом порядка 4000 (регистровалось с помощью осциллографа). Это несоответствие объясняется тем, что разряд часто попадал в отверстие, сформированное предыдущими разрядами. Время обработки идентификационной метки во всех экспериментах поддерживалось постоянным и было равным шестидесяти секундам. При увеличении межэлектродного промежутка до 7,5 мм количество электроразрядных пятен на бумаге резко увеличивается. На рис. 3 приведена типичная индивидуальная картинка (без цифрового кода) для зазора в 7,5 мм, из которой следует не только индивидуальность картинка в целом, но и неповторимость каждого из пятен.



Рис. 3. Типичная индивидуальная картинка, полученная экспериментально с применением электроразрядной технологии

Позволим себе еще один краткий экскурс в историю физического эксперимента, который привел к зарождению квантовой механики. Начало этому в XIX веке положил Томас Юнг, наблюдавший интерференцию света на двух щелях. К.Д. Дэвисон и Л.Х. Джермер (и независимо от них Д.П. Томсон) наблюдали дифракцию электронов на монокристаллах никеля (впоследствии вышеперечисленные ученые за эти эксперименты получили в 1937 году Нобелевские премии). Природа наблюдаемых периодических пиков была аналогична природе пиков в двухщелевом эксперименте.

Подобные опыты многократно повторялись, отсеивались гипотезы о взаимодействии электронов путем проведения «поштучно» (с интервалом в 30 минут) испускаемых электронов, но результат был тот же – возникала интерференционная картина.

Физики стали проводить эксперименты со все более крупными частицами. В 2003 году был снова проведен классический двухщелевой эксперимент [5] и получена интерференционная картина от одновременного прохождения через две щели очень большой (по квантовым меркам) молекулы тетрафенилпорфирина.

Чем принципиально отличается наш эксперимент от предыдущих? На первый взгляд отсутствуют «щели». Между источником электронов и мишенью – обычный воздух при нормальных условиях. Но в этой среде всегда есть флуктуации электропроводимости (мельчайшие пылинки, ионизированные участки от космического излучения, неоднородности температур, влажности и т.д.), которые и исполняют роль «щелей» в эксперименте. Вместо одиночных электронов анализируются кластеры электронов (электронные лавины из «бесконечного» количества электронов). А в результате опять получаем интерференционную картину.

Механизм формирования искровых каналов (и, следовательно, возникновения искрового разряда) принято объяснять стримерной теорией электрического пробоя газов. Согласно этой теории, из электронных лавин, возникающих в электрическом поле разрядного промежутка, при определенных условиях образуются стримеры – тускло светящиеся тонкие разветвленные каналы, которые содержат ионизированные атомы газа и отщепленные от них свободные электроны. Стримеры, удлиняясь, перекрывают разрядный промежуток и соединяют электроды непрерывными проводящими нитями, а электрический разряд, сопровождающийся ярко светящимся каналом и звуковыми эффектами, формируется по самому развитому стримеру.

Утверждать, что электрический разряд, бьющий в конкретный участок мишени (регистрируемый с помощью различной техники), ведет себя как квантовая частица, не будем, но выскажем предположение, что образование предразрядного стримера (экспериментально зарегистрировать который практически невозможно) формируется на волновых принципах, и именно это обеспечивает интерференционную картину на матрице. Стример как бы участвует в первичном обнаружении тех «щелей», через которые в будущем пройдет разряд. Волновой характер процессов, протекающих при стримерном разряде, отмечался многими авторами [6–7]. Сам же разряд развивается по траектории, предварительно сформированной стримером, и ведет себя как классическое тело.

Для разрушения когерентности состояний и исчезновения интерференционной картины имеет значение только принципиальное наличие информации, через какую из «щелей» прошел стример. Если такой информации нет (такой информацией не располагаем), то на мишени всегда будет возникать интерференционная картина независимо от того, пролетает и попадает на мишень один электрон в 30 минут или одновременно сотни миллионов электронов в виде электронной лавины. Другими словами, интерференционная картина может возникать как при исследовании явления микромира (движения отдельного электрона через две «щели»), так и при исследовании явлений макромира (движения электронной лавины через множество «щелей», что показано на примере электроразрядной идентификационной технологии).

Математическая обработка полученных результатов

Для обработки полученных картинок была написана программа, выполнявшая следующие действия для имитации классического эксперимента по проверке распределения Максвелла.

■ Поиск центра распределения отверстий (для устранения неточной центровки образца при пробое на установке) осуществлялся по следующему алгоритму:

а) вначале вычисляли проекцию изображения на осях X и Y ;

б) в качестве центра брали точку, координатами которой являются центральные значения интервала ширины на половине максимума по каждой оси.

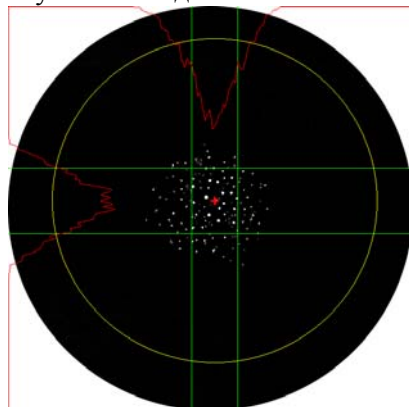


Рис.4. Алгоритм поиска центра масс

На рис. 4 видно, что физический центр (над которым устанавливался игольчатый электрод) отличается от геометрического, но оценка ошибки позиционирования игольчатого электрода относительно геометрического центра мишени не выходит за пределы окружности радиусом 1,5 мм, что позволяет утверждать о минимальном влиянии краевых эффектов.

- Разбиение картинki на указанное число колец относительно найденного центра.
- Вычисление относительной площади отверстий на кольце заданного радиуса (пока мы берем во внимание не пятно как единицу, а его вклад в суммарную площадь пятен соответствующего кольца).
- Вывод результатов в файл для дальнейших манипуляций.

По полученным данным были построены кривые, приведенные на следующих рисунках. Каждая кривая показывает результат, полученный на новой мишени при одинаковом межэлектродном промежутке.

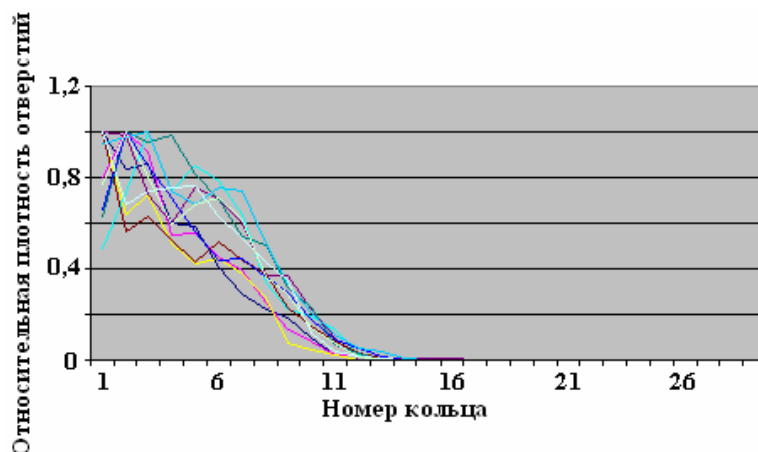


Рис. 5. Распределение плотности отверстий при зазоре 5 мм

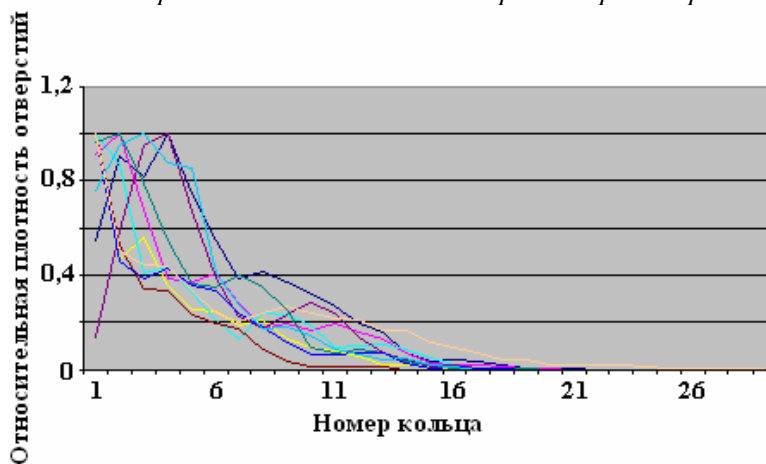


Рис. 6. Распределение плотности отверстий при зазоре 7,5 мм

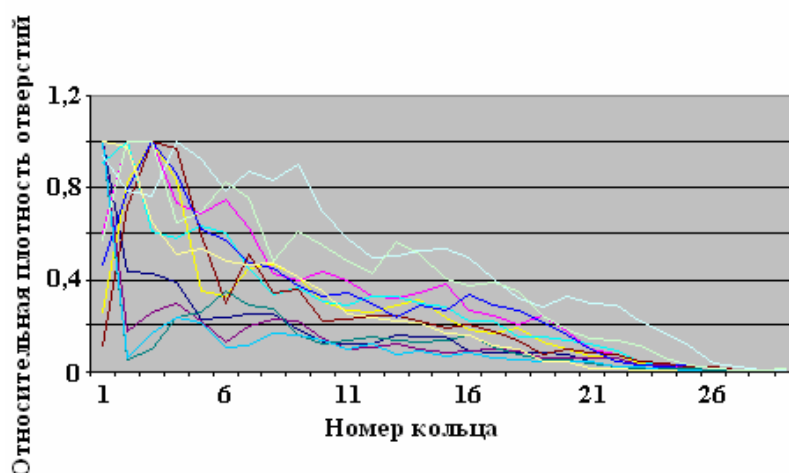


Рис. 7. Распределение плотности отверстий при зазоре 10 мм

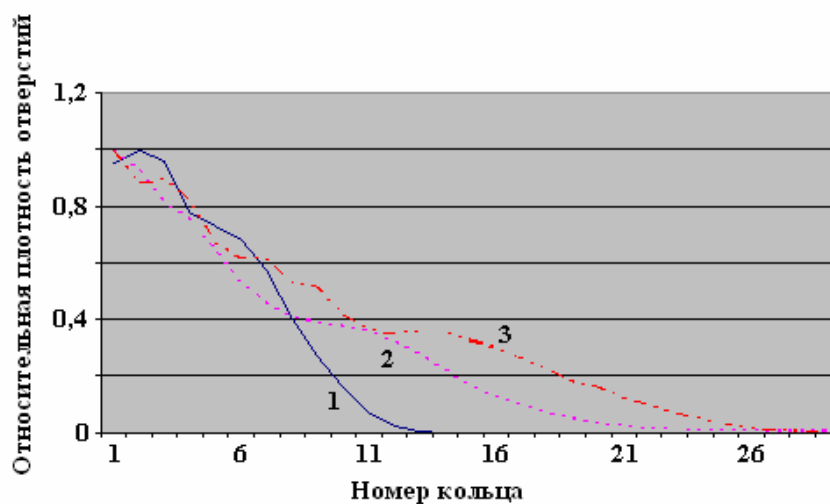


Рис. 8. Среднее распределение плотности отверстий при разных зазорах

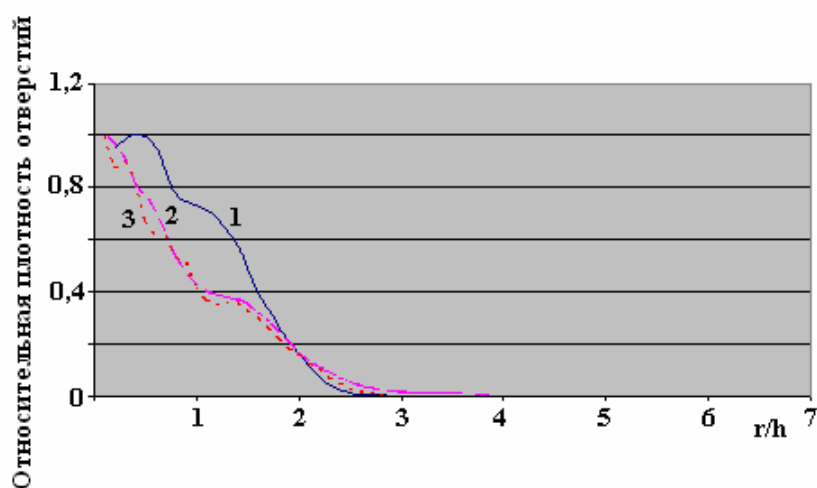


Рис. 9. Среднее распределение плотности отверстий при разных зазорах. По оси X радиус кольца нормирован на величину межэлектродного промежутка

Обсуждение результатов

Из полученных данных видно, что отверстия на мишени распределяются неравномерно, формируя пики на кривых. В связи с использованным алгоритмом определения центра распределения в центральное кольцо, диаметр которого достаточно мал, иногда не попадает ни одного пятна, что объясняет провал первой точки на некоторых графиках. Пики на кривых не исчезают даже после значительного усреднения, показанного на рис. 8 (*усреднение по всем мишеням для данного зазора*). Также на рисунке видно, что с увеличением расстояния между электродами уменьшается наклон кривой, переходя от колоколообразного на малых расстояниях до почти прямой на большом расстоянии. После перестроения усредненных кривых с использованием по оси X радиуса, нормированного на величину межэлектродного промежутка, видно, что при зазоре 5 мм ход кривой отличается от поведения кривых на других зазорах. Возможно, это объясняется существенным изменением распределения поля в данном случае, так как размер плазменного образования на игольчатом электроде становится сравним с величиной зазора.

Выводы

1. Электрический разряд формирует на мишени индивидуальную матрицу, что позволяет образовать невоспроизводимую идентификационную метку.
2. Наличие на идентификационной метке одновременно цифрового кода и индивидуальной матрицы позволяет быстро находить исследуемый объект в базе данных, а по совпадению (*или несовпадению*) индивидуальной матрицы проводить его идентификацию (*например, отличать контрафактный товар от легального*).

3. Электроразрядная идентификация, имеющая все признаки квантовой идентификации, в принципе не подлежит подделке и может быть использована в качестве защитной технологии при формировании документов самой строгой отчетности, вплоть до национальной денежной валюты.

4. Под одним и тем же цифровым кодом в принципе невозможно изготовить две одинаковые индивидуальные матрицы.

5. Наличие на идентификационной метке цифровой и волновой информации позволяет по-новому формировать универсальную базу данных материальных ресурсов (*бумаги, металлов, тонколистковых пластиков и т.д.*).

6. Наличие признаков интерференционной картины на мишени является доказательством волновых свойств стримеров.

7. Наличие особых признаков в виде интерференционной матрицы на метке позволяет надеяться на информационную защищенность цифрового кода (*а следовательно, и всего документа*) на самом высоком уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкилев В.Д. О необходимости формирования единых принципов идентификации объектов учета и контроля в рамках национальной информационной системы III International Conference on Information Technologies 2003 ВІТ, с. 56–60.

2. Шкилев В.Д. и др. Патент Республики Молдова № 3389 «Способ идентификации электропроводящих объектов». MD-BOPI №8. 2007. С. 51.

3. Wang L., Wilson R.G. Rotationally invariant statistics for examining the evidence from the pores in fingerprints. Department of Statistics, University Warwick, Coventry, CV4 7A1, UK.

4. Ретер Г. Электронные лавины и пробой в газах. Перевод с англ. под редакцией В.С. Комелькова М.: Мир, 1968. 390 с.

5. Hackermueller L., Uttenthaler S., Hornberger K., Reiger E., Brezger B., Ztlinger A., Arndt M. Wave Nature of Biomolecules and Fluorofullerenes // Phys. Rev. Lett. 91, 090408, (2003).

6. Басов Н.Г., Молчанов А.Г., Насибов А.С. и др. Стримерные лазеры на твердом теле // ЖЭТФ. 1976. Т.70. Вып. 5. С. 1751–1761.

7. Кускова Н.И. Искровые разряды в конденсированных средах // ЖТФ. 2001. Том 71. Вып. 2. С. 51–54.

Поступила 05.11.07

Summary

The electrodigit technology on formation of an individual matrix, that allows in a new mode to build a database, by combining the digital and wave approaches, is offered. It is shown, that the electrodigit identification having all attributes of quantum identification, basically is not subject of counterfeiting and can be used as protective technology for the documents production of the strictest reporting, including the national money currency.

А.М.Парамонов, А.В.Коваль

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОДЛЕНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, sasha.covali@mail.ru*

В промышленности (деревообрабатывающей, полиграфической, швейной и др.) используется широкая гамма разного типа стальных инструментов. Срок их службы существенно ограничивается появлением в процессе изготовления и эксплуатации разного рода дефектов. Простой оборудования, связанный с заменой инструмента, и его дороговизна приводят к значительным производственным и финансовым потерям. Поэтому поиск решений, позволяющих увеличить срок службы инструмента и тем самым уменьшить данные потери, – актуален.

Процесс разработки мероприятий, предупреждающих и устраняющих наиболее распространенные дефекты режущего инструмента, можно рассмотреть на примере лезвий для пакетного раскроя ткани в швейной промышленности. Они используются в вертикальных станках, раскраивающих пакеты ткани толщиной 60–250 мм (рис. 1). Станок представляет собой изделие в настольном исполнении со встроенным двигателем, частота вращения которого достигает 3000–4000 об/мин. Двигатель приводит режущее лезвие в вертикальное возвратно-поступательное движение, амплитуда которого регулируется. Некоторые модели станков оснащены алмазными дисками для заточки лезвия, и через 30–40 заточек оно заменяется новым. Высокие требования к качеству лезвий (отсутствие коробления, высокая твердость и чистота поверхности) и нагруженным механизмам станка являются главными факторами, определяющими их стоимость. При стоимости станков 400–700 долларов [1, 2] в комплекте поставляется всего 1–2 лезвия. Дополнительно их можно приобрести по 20–30 долларов. Кроме оригинальных лезвий на рынке имеются и лезвия сторонних производителей. Они дешевле (10–15 долларов), но имеют меньший ресурс и различные дефекты, так как при их изготовлении используется упрощенная технология. Вследствие чего возникла необходимость поиска методов, которые позволят: восстанавливать рабочие размеры, увеличить интервал между заточками и уменьшить съем материала во время заточки за счет упрочнения режущей кромки и оптимизации износа лезвия в процессе резки. Причем эти меры не должны привести к росту стоимости обработанных лезвий выше оригинальных.

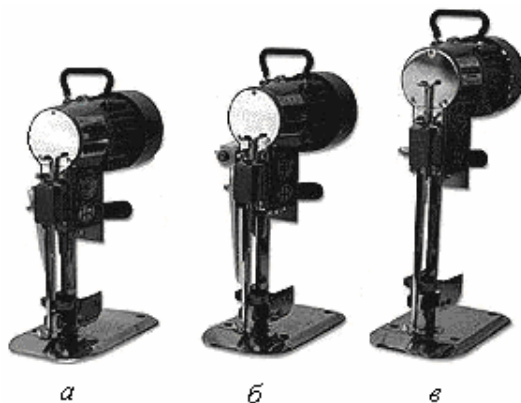


Рис. 1. Вертикальные раскройные станки, использующие лезвия с длиной режущей кромки, мм: а – 150, б – 200, в – 250

Выберем методы обработки на основании полного анализа дефектов на примере лезвий длиной 300 мм, режущей части – 150 мм, применяющихся для раскроя пакетов ткани толщиной до 110 мм.

Выявлено, что лезвия могут иметь заводские и эксплуатационные дефекты.

Заводские дефекты – результат нарушения технологии изготовления лезвий. Они проявляются в виде коробления и нарушения качества профиля направляющей (рис. 2,*а*).

Эксплуатационные дефекты проявляются в виде неравномерного износа режущей кромки и коробления лезвия из-за нарушения условий эксплуатации и заточки (рис. 2,*б*), а также в виде «зазубрин» на режущей кромке, образующихся из-за неправильной заточки или случайного попадания твёрдых включений в зону резки.



а



б

Рис. 2. Лезвия до обработки

Наличие указанных дефектов приводит к следующим последствиям. При небольших размерах в сечении (2×9 мм) лезвия при раскрое пакета ткани толщиной 200–250 мм имеют в длину до 400 мм. Большой вылет режущей части приводит к тому, что и при незначительных перегревах происходит коробление лезвий. Это вызывает резкое увеличение нагрузки на тыльную плоскость лезвия, опирающуюся на опорный ролик станка, что ведет к износу и выходу из строя центрирующего механизма и направляющих станка, а также к выкрашиванию рёбер лезвия. К этому же результату приводит наличие выколов на опорной части. Поскольку некоторые из них довольно большие, это приводит к зацепу ткани, резкому снижению качества раскроя и появлению большой вероятности выхода из строя станка в результате заклинивания лезвия в направляющей.

Срок службы лезвий резко уменьшается из-за необходимости выравнивания их режущих кромок при заточках. Это обусловлено неравномерным износом вдоль режущих кромок и проявляется при раскрое пакетов ткани небольшой толщины, когда в процессе резки используется только часть режущей кромки. Такой же результат получается и при заточках неодинаково изношенными алмазными дисками, что приводит к несимметричному формированию режущей кромки. В итоге для ее выравнивания необходимо произвести большой съём металла по всей длине.

Таким образом, анализ показал, что необходимо решить две основные задачи. Во-первых, необходимо локальное нанесение металла на лезвия с целью восстановления профиля и упрочнения режущих кромок. Во-вторых, исправить лезвия, имеющие коробление.

Для восстановления и упрочнения деталей к настоящему времени разработаны и используются различные электрофизические и электрохимические методы.

Наиболее существенно свойства поверхностного слоя могут быть повышены в результате химико-термической обработки, поскольку возрастают твердость, теплостойкость, стойкость против коррозии, в ряде случаев уменьшается коэффициент трения. Но из-за того, что толщина измененного слоя очень мала и он будет снят значительно (или полностью) с рабочих граней во время заточки, для упрочнения имеющихся лезвий данный вид обработки не подходит.

Такие методы модифицирования поверхности, как химическое осаждение из газовой фазы, термовакуумное напыление, вакуумные ионно-плазменные покрытия (азотирование, легирование и др.), имеют недостатки: высокую температуру обработки детали (350–2000 °С), применяются для неперегретого инструмента, сложность процесса и громоздкость применяемого оборудования. Плазменное и детонационное нанесение покрытий порошковых материалов также имеет ограниченную область применения из-за сложности процесса и громоздкости оборудования, довольно высокой температуры разогрева детали (до 200–250 °С). Кроме того, часто нанесенный слой хрупок и имеет слоистую структуру, поэтому необходим отжиг [3].

Значительные возможности повышения износостойкости поверхностей появились в связи с разработкой промышленных лазеров. Благодаря высокой плотности энергии в луче лазера происходит быстрый нагрев тонкого поверхностного слоя металла вплоть до его расплавления. Быстрый последующий отвод теплоты в объем металла приводит к закалке поверхностного слоя с приданием ему высокой твердости и износостойкости. Возможно и легирование путем введения порошка напыляемого материала в луч лазера. Главные недостатки данного способа – сложность и громоздкость оборудования, большая энергоёмкость [3, 4].

Одним из передовых является метод электроискрового легирования (ЭИЛ). Он широко используется для восстановления и изменения физико-химических свойств деталей машин и инструмента. Его преимущества: небольшая стоимость оборудования, небольшие энергетические затраты и расход твердосплавного инструмента. При работе с лезвием очень важны такие достоинства ЭИЛ, как локальность обработки, сравнительно малая шероховатость получаемого слоя, малый нагрев рабочей зоны [5–8]. Для легирования использовалась модернизированная установка «Элитрон-21М» [9, 10]. Благодаря наличию ступенчатой регулировки энергоёмкости и плавной регулировки частоты искровых импульсов установка позволила производить раздельное формирование толщины и качества покрытий. Нанесенный слой имеет толщину до 0,35–0,4 мм на грубых режимах. Покрытия наносились из сплавов Т15К6, ВК8, нихрома. Выравнивание покрытия (по необходимости) производилось графитовыми пластинчатыми электродами. Для устранения коробления обрабатываемых лезвий была разработана специальная технология: изготовлены кондукторы – специальные медные тиски, позволившие обеспечить быстрый отвод тепла от зоны обработки; найдена нужная дискретность обработки, которая обеспечивала необходимый временной промежуток для охлаждения рабочей зоны. Эта технология также позволяет устранять коробление новых лезвий.

Проводилась обработка 25 лезвий, из которых 7 были новыми и 18 – бывшими в работе. У новых лезвий проводилось устранение коробления, закрывались «выколки» на опорной части и упрочнялась режущая кромка. У лезвий, бывших в работе, – исправление неравномерного износа, упрочнение режущей кромки и устранение коробления (если оно имело место).

1. Электроискровое легирование новых лезвий. Сначала наносился металл в область «выколок» на опорной части лезвия. Обработка велась на грубом режиме при низкой частоте искровых импульсов. Легирующими электродами служили стальная проволока, нихром и сплав Т15К6. Чтобы металл наносился равномерно, периодически выравнивался нанесенный слой на чистовом высокочастотном режиме графитовыми электродами. После нанесения слоя необходимой толщины проводились чистовое легирование и финишная шлифовка. Следующий этап – упрочнение режущей кромки. Обработка проводилась легированием граней, образующих режущую кромку. В данной работе легирование велось по одной из рабочих граней (рис. 3,а) на чистовом режиме с частотой до 1500 Гц. Такой способ нанесения покрытия позволяет сократить время обработки, резко увеличивает продолжительность работы лезвия не только благодаря уменьшению съема металла во время заточек, но и за счет эффекта самозатачивания. Благодаря тому, что при данном режиме электрические импульсы имеют малую энергию и использовалась специальная оснастка, легирование можно было проводить максимально близко к режущей кромке.

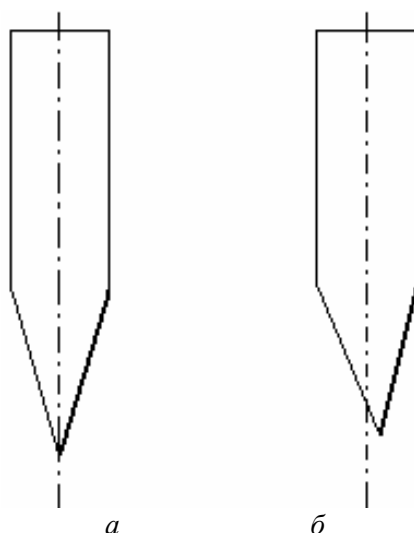


Рис. 3. Вид режущей кромки: а – после упрочнения, б – в процессе эксплуатации

После обработки проводилась заточка алмазными дисками для получения необходимой остроты режущей кромки и восстановления ее по центру.

Как было сказано выше, значительное увеличение продолжительности работы достигается с помощью эффекта самозатачивания. Он проявляется следующим образом. После обработки одной грани по мере износа лезвия в процессе резки идет небольшое смещение режущей кромки относительно центра симметрии лезвия в сторону обработанной грани (рис. 3,б). После того как режущая кромка затупится, легируется необработанная грань и производится заточка лезвия. Необходимо отметить, что проводят заточку не обеих граней, а только одной – обработанной ранее. Теперь в процессе резки режущая кромка начнет смещаться в сторону только что обработанной грани. Таким образом, проводя попеременное легирование граней, мы значительно увеличиваем срок службы лезвия. Данное смещение режущей кромки не влияет на точность резки, поскольку не превышает 1–1,5 мм.

Эффект самозатачивания также позволяет увеличить срок службы алмазных дисков, используемых для заточки лезвий, благодаря тому, что диски используются попеременно, а не оба сразу; резко снижен съем металла лезвия во время затачивания, поскольку необходимо произвести только небольшую правку режущей кромки.

2. Электроискровое легирование лезвий с неравномерным износом по длине. Восстановление режущей кромки проводилось в режиме малой энергоемкости с частотой искровых импульсов до 1000 Гц. Легирование велось путем последовательного нанесения на изношенную часть лезвия покрытия с использованием электродов из стали и нихрома. Толщина покрытия находилась в пределах 0,10–0,15 мм на сторону. Периодически выравнивался нанесенный слой на чистовом высокочастотном режиме графитовыми электродами. После восстановления выполнялась заточка лезвия по всей длине, чтобы выровнять обработанную и необработанную части лезвия по высоте профиля режущей кромки. Последним этапом было упрочнение электродами из сплавов Т15К6, ВК8 на чистовом режиме с частотой искровых импульсов до 1500 Гц одной из рабочих граней по всей длине, как было описано в пункте 1.

3. Исправление коробления. Как было описано выше, восстановление и упрочнение лезвий проводились в специальных кондукторах, которые позволяли избегать коробления в процессе обработки. Они же использовались и для исправления коробления у новых лезвий. Для этого применялись графитовые электроды в чистовом режиме с плавной регулировкой частоты искровых импульсов (до 2000 Гц). Обработка проводилась следующим образом. Лезвие зажималось в кондукторе так, чтобы оно максимально плотно прилегало к его поверхности, а длина зоны, в которой шла обработка, не превышала 2–3 см. Чтобы произошел отпуск, обработку вели с вогнутой стороны лезвия, проводя периодическую точечную обработку его направляющих ребер. После касания электродом поверхности частоту искровых импульсов плавно увеличивали до разогрева электрода. Обработка велась в течение 4–7 сек, после чего электрод отводили, лезвие остывало и затем шло легирование в новой точке. Временная периодичность обработки определялась экспериментально исходя из степени нагрева лезвия и времени его полного остывания. На финишном этапе алмазным инструментом шлифовали ребра лезвия в местах обработки для обеспечения необходимого качества поверхности.

Результаты работ по восстановлению опорной части лезвия показаны на рис. 4. На рис. 5 показаны лезвия после упрочнения режущей кромки. Как видно на рисунках, качество обработанной поверхности довольно высокое.



Рис. 4. Лезвия после восстановления поверхности опорной части



а



б

Рис. 5. Лезвия после упрочнения режущей кромки (а, б)

После восстановления и упрочнения были проведены испытания лезвий на швейной фабрике, в ходе которых получены следующие результаты:

- 1) восстановленная направляющая не оказывает влияния на работу станка;
- 2) упрочнение режущей кромки позволило увеличить количество заточек;
- 3) упрочнение и использование эффекта самозатачивания режущей кромки увеличили продолжительность работы лезвий между заточками в 7–10 раз;
- 4) использование эффекта самозатачивания увеличило срок службы алмазных дисков в 5–6 раз.

В экономическом плане это приводит к тому, что за весь срок службы одно обработанное лезвие стороннего производителя заменит не менее 5–7 оригинальных лезвий.

Таким образом, разработан ряд новых технологий, которые позволяют проводить восстановление и упрочнение режущего инструмента методом электроискрового легирования. Применение данных технологий на примере лезвий для пакетного раскроя ткани дало возможность:

- 1) устранить их коробление;
- 2) восстановить опорную часть лезвий;
- 3) увеличить стойкость режущей части лезвий в 6–8 раз.

С учетом небольшой стоимости оборудования для ЭИЛ, невысоких энергетических затрат и небольшого расхода твердосплавных электродов использование обработанных лезвий сторонних производителей становится экономически выгодным. Результаты проведенных исследований и их практические приложения могут успешно применяться для продления срока службы других режущих инструментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. www.shanggong.ru
2. www.baroha.ru
3. Попилов А. Я. Справочник по электрическим и ультразвуковым методам обработки материалов. М.: Машиностроение, 1983.
4. Арзамасов Б. Н. и др. Конструкционные материалы. Справочник. М.: Машиностроение, 1990.
5. Лазаренко Б.Р., Красюк Б.А. Способ нанесения слоя износостойчивого металла или сплава на режущий инструмент. Авт. свид. № 68283. Свод. изобр. СССР. 1947. Вып. 4. С. 379–380.
6. Парамонов А.М., Сафронов И.И., Семенчук А.В. Исследование перспективы использования безвибрационного электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1997. № 5–6. С. 28–32.
7. Парамонов А.М. Закономерности формирования покрытий при электроискровом легировании на повышенных частотах. Безвибрационное электроискровое легирование // Отчет НИР ИПФ АН РМ. № гос. регистр. 81019453. Кишинев, 1985.
8. Фурсов С.П., Парамонов А.М., Добында И.В., Семенчук А.В. Источники питания для электроискрового легирования. Кишинев: Штиинца, 1983.
9. Глыбач К.В., Любчик М.Я., Парамонов А.М., Фурсов С.П. Источник питания для электроэрозионной обработки материалов. Авт. свид. № 318453. Бюл. изобр. и откр., 1971, №32.
10. Парамонов А.М., Фурсов С.П., Любчик М.Я., Глыбач К.В. Источник питания для электроискрового легирования. Авт. свид. № 390900. Бюл. изобр. и откр., 1973, №31.

Поступила 18.01.07

Summary

The analysis of basic defects of sewing cutters is carried out and the technology of their elimination is designed. Results of new method of hardening and increase of service life of cutting blades are given.

СЦЕПЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ СО СТАЛЬЮ И ЧУГУНОМ

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

Введение. Прочность сцепления железных покрытий с материалом детали зависит от многих факторов и условий выполнения технологического процесса. Определяющее влияние на сцепление оказывают химический состав материала детали, его термическая обработка, механические условия электрохимических операций, начальные и последующие режимы электроосаждения [1–6].

Анализом методов механической обработки стальных и чугунных деталей установлено, что шлифование, точение, хонингование с целью придания соответствующих геометрических форм обеспечивают удовлетворительное сцепление [5, 7]. При этом режимы предварительной механической обработки должны формировать требуемые шероховатость и однородность свойств поверхностного слоя, подлежащего электрохимической обработке при операциях по нанесению гальванических железных покрытий.

Осуществление процесса железнения деталей согласно общепринятым рекомендациям для хлористых, сульфатных и других электролитов обеспечивает удовлетворительное сцепление преимущественно в условиях повышенных температур электролита и с незакаленными сталями и чугунами. Однако ввиду многообразия применяемых материалов, конструктивных особенностей деталей в производстве во многих случаях не достигаются требуемое сцепление и качество их восстановления или упрочнения. Это связано с нестабильностью процесса и плохой воспроизводимостью физико-механических свойств железных покрытий. Отмеченные показатели во многом определяются составом и стабильностью свойств электролита, а также обоснованно выбранными условиями электролиза [5].

Задача исследований настоящей работы – определение режимов электролиза, обеспечивающих высокую прочность сцепления покрытий с различными металлическими материалами, изучение процесса формирования гальванических осадков железа на фазах структур сталей и чугунов в начальный и последующий периоды электролиза.

Методика проведения исследований. Представляет интерес исследование прочности сцепления осадков железа, полученных в метилсульфатно-хлористом (МСХ) и многокомпонентном метилсульфатно-хлористом (МСХ3) электролитах с материалами сталь 45, 40Х, 15ХГН2Т, серым и высокопрочным чугуном ВЧ-50, как наиболее распространенными в сельскохозяйственном машиностроении (см. табл.1). При этом теоретическое обоснование условий электрокристаллизации железа, формирование переходного слоя и структур различного типа целесообразно было исследовать применительно к процессу электролиза в метилсульфатно-хлористом электролите, содержащем только ионы железа. Это позволило рассмотреть физические и электрохимические явления при меньшем числе влияющих факторов и изучить возможность применения выявленных принципов для процесса получения прочно сцепленных легированных железных покрытий в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, содержащем никель, марганец и другие элементы.

Условия электролиза были выбраны в пределах $pH=0,8-1,8$, температура 298–333 К, плотность тока 2–8 $кА/м^2$. Подготовка образцов и предварительные операции (обезжиривание, анодная обработка, начальные условия электролиза) выбирались по методу, представленному в работе [5]. Осуществление цикла железнения – плотность тока 0,1–0,7 $кА/м^2$ в начальный период электролиза, выход на рабочий режим – осуществляли согласно диаграмме (рис. 1). Время начального периода электролиза составляло 5 мин с последующим выходом на рабочий режим железнения со скоростью изменения тока 0,5–0,7 $кА/(м^2 \cdot с)$. Железнение образцов для определения прочности сцепления пок-

рытий, полученных в многокомпонентном МСХ3 электролите, производили в интервале режимов, удовлетворяющих по производительности, качеству и условиям возможного их практического применения.

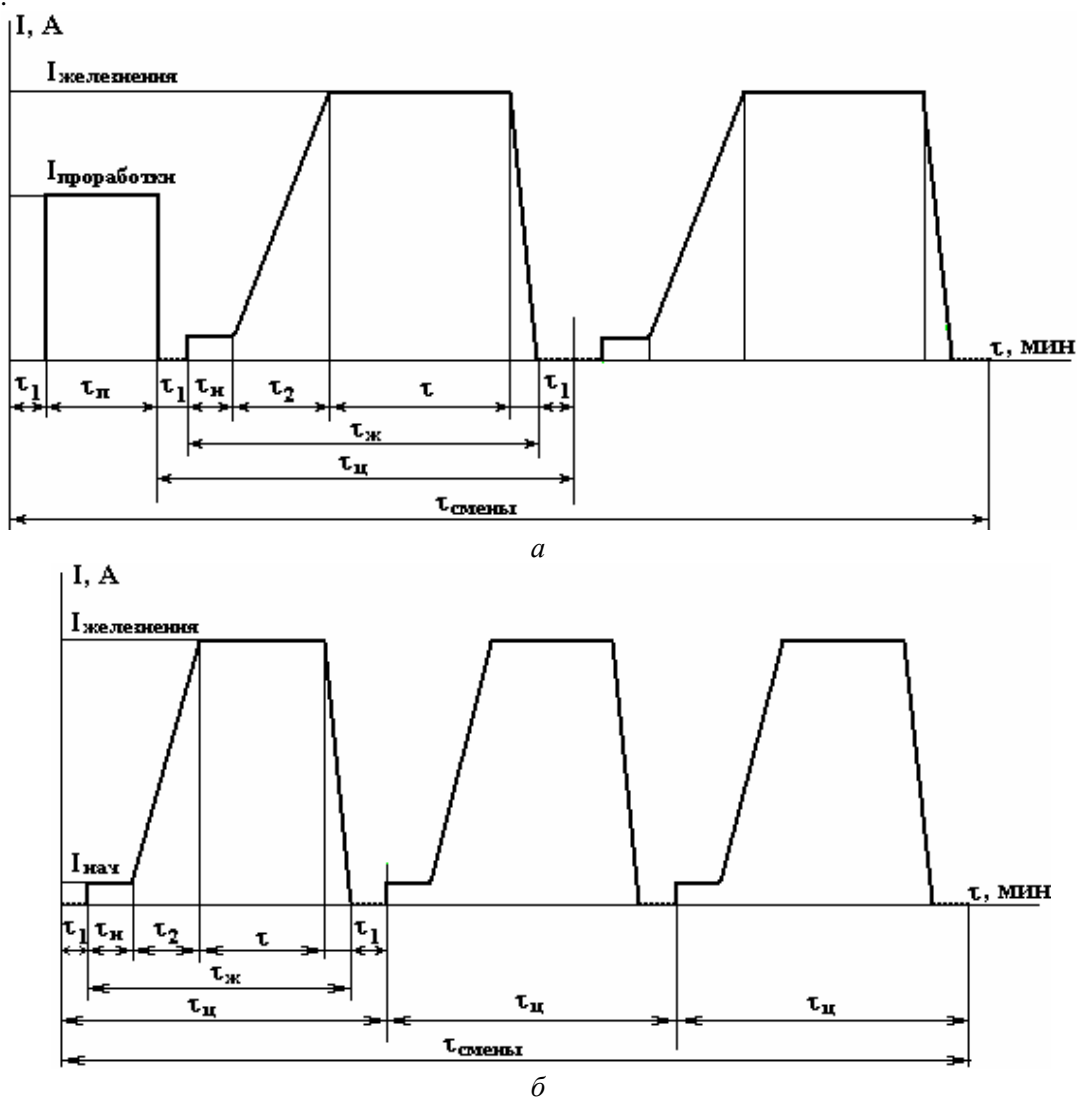


Рис. 1. Сменные циклы железнения деталей: а – в электролите, требующем проработки током; б – в электролите МСХ-3, не требующем проработки током

Таблица 1. Прочность сцепления покрытий, полученных в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите со сталью 45 (HRC 54-56): $D_{к.нач} = 0,25 \text{ кА/м}^2$; скорость изменения тока при выходе на режим – $5 \text{ А/(м}^2 \cdot \text{с)}$; завешивание при включенном напряжении на электролизере

№ серии	Условия электроосаждения			Прочность сцепления МН/м ²	Характер отрыва штифтов от покрытия
	рН	T, °К	$D_{к.}$, кА/м ²		
1	0,9	298	3,0	350	Разрыв по покрытию
2	0,9	333	6,0	423	На штифте частицы покрытия; отрыв частиц металла из штифта
3	1,3	298	3,0	360	Разрыв по покрытию
4	1,3	313	6,0	382	На штифте крупные частицы покрытия
5	1,3	333	6,0	371	Разрыв частиц металла из штифта
6	1,6	313	6,0	323	Разрыв крупных частиц из покрытия
7	1,6	333	6,0	362	На штифте частицы покрытия

Металлографические исследования выполняли с использованием микроскопов МБИ-6, МИМ-8, ПМТ-3М. Структуру материалов и покрытия выявляли по общепринятым методикам, ис-

пользуя рекомендуемые и специальные растворы травления. Влияние начальных условий на сцепление изучали при выдержке образцов в электролите после погружения длительностью 0–180 с до включения тока электролиза. Для количественных определений прочности сцепления покрытие толщиной 2–2,6 мм наносили на образцы со штифтами диаметром 3 мм. Необходимую толщину покрытия определяли исходя из условия соотношения сил, необходимых для отрыва штифта и сдвига слоя покрытия в зоне отрыва [5]. При выполнении экспериментов для качественной оценки сцепления толщина покрытия на образцах цилиндрической формы, изготовленных из стали и чугуна, составляла 1 мм.

Обсуждение результатов исследования. С целью выбора приемлемых режимов вначале исследовали влияние длительности выдержки без тока образца в многокомпонентном МСХ3 электролите и начальных условий электролиза на прочность сцепления покрытий, нанесенных на сталь 45.

При начальной плотности тока $0,25 \text{ кА/м}^2$ с исключением операции выдержки без тока (включение начального тока непосредственно после погружения образца в электролит) прочность сцепления составила 390 МПа. Выдержка без тока до 30 с способствовала уменьшению прочности сцепления до 382 МПа. Увеличение длительности выдержки образца в электролите без тока до 120 с более существенно (до 314 МПа) снизило прочность сцепления покрытия со сталью. При кислотности электролита $\text{pH}=1,6$ длительная выдержка (120 с) образца без тока также уменьшает прочность сцепления. Покрытия, полученные при этой же кислотности и включении начального тока электролиза сразу после погружения образца в электролит, имели прочность сцепления 323–362 МПа.

Ухудшение сцепления с увеличением выдержки образца в электролит без тока обусловлено определенными причинами, основными из которых, согласно данным исследований и предположениям [1–5], являются химическое растворение окисных соединений железа, формирование рыхлого слоя продуктов химических реакций, рост толщины слоя адсорбированных органических веществ на поверхности материала. Это подтверждается возрастанием импульса потенциала катода после включения поляризующего тока на осциллограммах «потенциал – время», снятых при выдержке без тока 5–180 с (см. рис. 2).

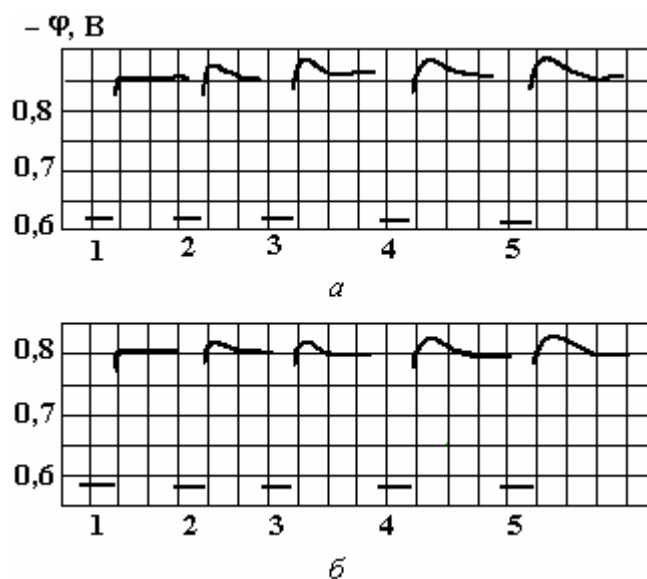


Рис. 2. Осциллограммы потенциала катода (Сталь 45) в МСХ электролите: $D_k=2 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $\text{pH}=1,3$ (а), $0,9$ (б). Выдержки без тока, с: 1 – 5; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 120; 5 – 180

Отрицательное влияние длительной выдержки без тока подтверждается также металлографическими исследованиями поперечных шлифов образцов (см. рис. 3). Граница раздела «покрытие – металлическая подложка» (1) после химической обработки шлифов выявляется в виде темной сплошной прослойки, соответствующей времени выдержки без тока. Ее толщина возрастает с увеличением длительности выдержки без тока, что наблюдалось и при других режимах электролиза. Темная прослойка, характеризующая слой покрытия с более дефектной металлической структурой, насыщенной примесями, наблюдается и при различной длительности отключения тока в процессе электролиза (рис. 2, поз. 2).

Судя по результатам экспериментов и исходя из ранее изложенных предположений и принципов осуществления процесса с целью получения высокой прочности сцепления, выдержка детали без тока перед началом электролиза в метилсульфатно-хлористом электролите является неэффектив-

ной. Аналогичные результаты были получены при железнении сталей и чугунов в хлористых, серно-кислых, смешанных электролитах в лабораторных условиях, а также при восстановлении деталей в условиях производства.

При начальной плотности тока железнения $D_k = 0,2-0,5 \text{ кА/м}^2$ прочность сцепления составила 387–392 МПа, а при $D_k = 0,7 \text{ кА/м}^2$ уменьшается до 350 МПа. Согласно результатам исследования поляризации катода, при этих плотностях тока достигается величина потенциала, при которой одновременно с выделением водорода, разложением органического компонента происходит достаточно интенсивное осаждение железа. При этих условиях кристаллы осадка могут образовываться и на пассивной поверхности катода (см. рис.3, поз. 1–3), что вызывает формирование недостаточно совершенной металлической структуры. Это выявляется при химическом травлении шлифов в виде темных слоев.

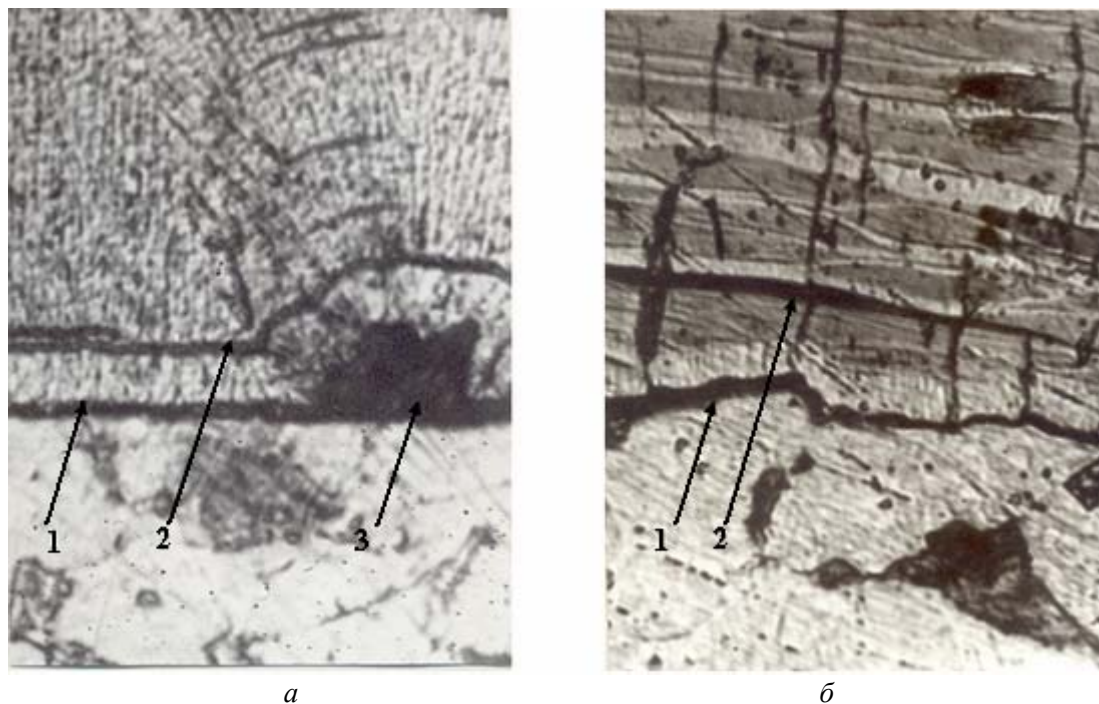


Рис. 3. Структура граничного слоя покрытий (1000×2), полученных в МСХ электролите с выдержкой без тока 120 с при режимах электролиза: $D_k=2 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 0,9$ (а), 1,6 (б)

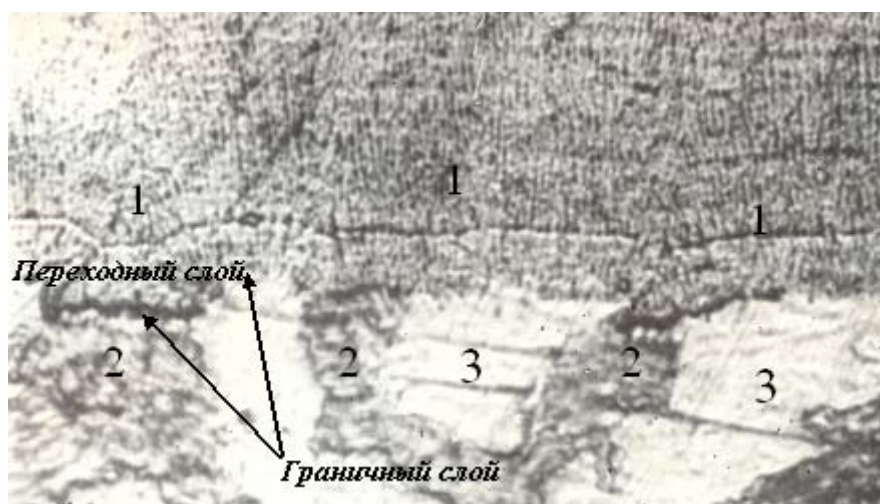


Рис. 4. Структура граничного слоя покрытий (1000×2), полученных в МСХ электролите на закаленной стали 45 при режимах: $D_k=4 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 0,9$

Металлографические исследования также позволили установить, что при $D_k = 0,2-0,5 \text{ кА/м}^2$ происходит срастание покрытия с материалом детали (см. рис. 4). Кристаллы железного покрытия

(поз. 1) являются продолжением фазы цементит (поз. 2), а на ферритных зернах стали отличаются более выраженным ростом, характеризующимся волокнистым или зернистым строением структуры (поз. 3). На образцах, железенных при повышенной начальной плотности тока $0,7 \text{ кА/м}^2$, граница “покрытие – основа” (см. рис. 5) после химического травления шлифов выявляется в виде тонкого, темного, переходного слоя. Последующий граничный слой покрытия обладает достаточно совершенной структурой (см. рис. 4).

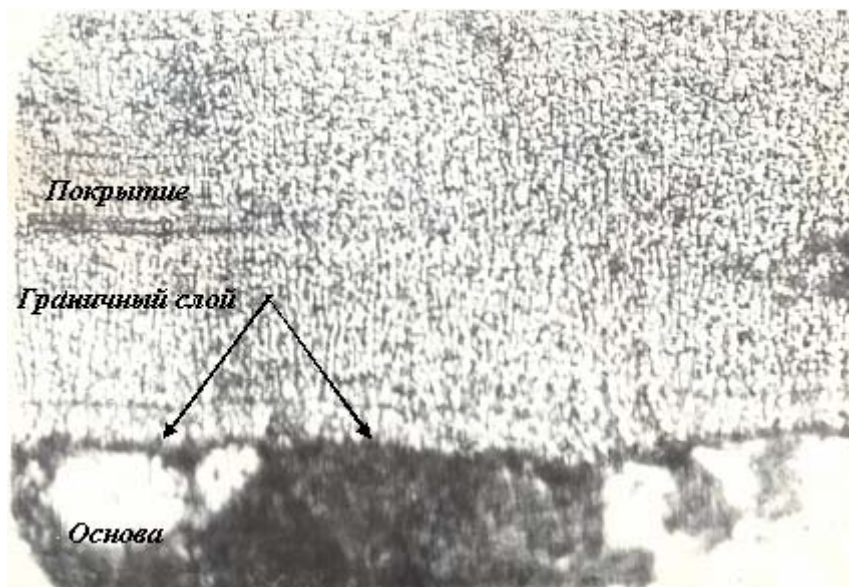


Рис. 5. Структура граничного слоя покрытий ($1000\times$), полученных в МСХ электролите на закаленной стали 45 при режимах: $D_k=6 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 0,9$

Исследованием также установлено, что слой осадка, формирующийся в начальный период электролиза, при включении тока сразу после погружения образца в электролит, независимо от кислотности в пределах $pH = 0,8-1,6$, имеет прочную связь с основой.

На основании полученных результатов исследования формирования осадков особенности процесса электроосаждения железа в метилсульфатно-хлористых электролитах можно представить следующим образом.

В начальный период, при непосредственном включении поляризующего тока, сразу после погружения образца в электролит химические и электрохимические реакции способствуют интенсивному выделению водорода на катоде. Одновременно происходит разрушение (разложение) слоя окислов и обнажение поверхности фаз структуры материала, на активных местах которых зарождаются центры кристаллизации.

При малых электрических перенапряжениях на катоде (поляризующий ток $0,1-0,5 \text{ кА/м}^2$) скорость электрокристаллизации железа, вероятно, мала. Концентрация ионов железа, способных разряжаться, достаточна для роста первых кристаллов и последующего роста поликристаллического осадка. Судя по отсутствию трещин, покрытия мало напряжены и создают хорошо связанный с материалом основы вязкий, характеризующийся малым количеством дефектов и примесей, переходной слой. Это определяет высокую прочность сцепления осадка с основой (см. рис. 4, 5).

Повышение поляризации катода, вплоть до значений плотности тока, соответствующих рабочему режиму, сопровождается изменением соотношения скоростей электродных реакций, ростом выхода железа по току и изменением условий кристаллизации. Структура приобретает характерное для данного режима электролиза строение, характер роста, дисперсность и твердость. Положительное влияние на процесс формирования электролитических осадков металлов, вероятно, оказывает совместное участие ионов метилсульфата и хлора в катодных электрохимических реакциях [5]. При $pH = 0,9-1,3$ формируются осадки с меньшим количеством дефектов (см. рис. 4, 5). Они содержат небольшое количество водорода, менее напряжены и, обладая высокой вязкостью и прочностью, лучше сопротивляется разрушению [5]. При деформации образцов (методом сжатия) на 25% длины они не отслаиваются.

При $pH = 0,9$ повышение температуры электролита до 333 К способствует возрастанию прочности сцепления электролитического железа с закаленной сталью Ст.45 с 350 МПа до 423 МПа . Та-

кие же результаты получены при кислотности электролита $pH=1,3$. Наиболее высокая прочность сцепления покрытий (348–423 МПа) оказалась в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите со Ст.45 при $pH=0,9-1,3$ $T=313-333$ К (см. табл. 1).

Следует отметить, что прочность сцепления легированных железных покрытий со сталью, достигаемая выбранными начальными условиями электролиза и рабочими режимами, в исследуемом многокомпонентном электролите не меньше, чем в метилсульфатно-хлористом [5].

Понижение кислотности электролита до $pH = 1,6$ приводит к уменьшению прочности сцепления до 323–382 МПа (см. табл. 1). При низкой кислотности электролита ($pH = 1,6$ и более), вследствие усиления процесса попадания в осадок чужеродных частиц, органических веществ, периодически осаждающихся гидроокисей, структура осадка приобретает слоистое строение и характеризуется специфической трещиноватостью (см. рис. 6). При деформации методом сжатия потеря веса осадков, полученных при $pH = 1,6$; $D_k = 4$ $кА/м^2$, $T = 313$ К, вследствие хрупкого разрушения составила 6,4–8,6%.

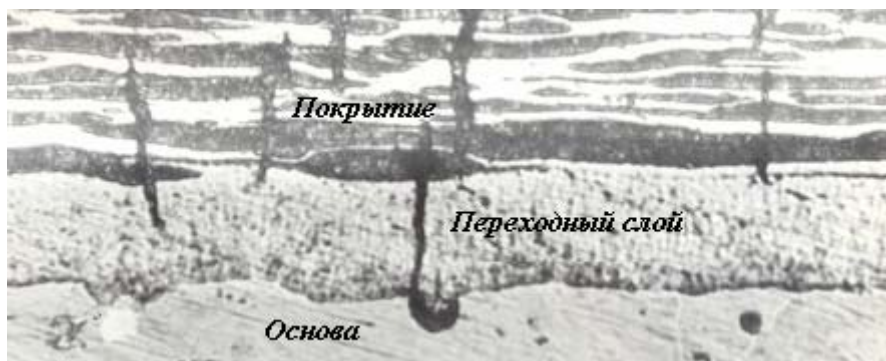


Рис. 6. Структура граничного слоя покрытий (1000×2), полученных в МСХ электролите на закаленной стали 45 при режимах: $D_k=6$ $кА/м^2$, $T=313$ К, $pH = 1,5$

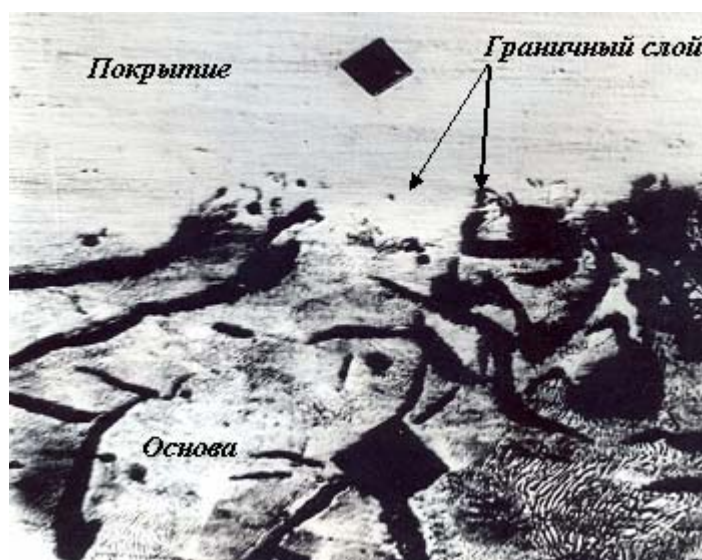


Рис. 7. Структура граничного слоя покрытий (500×2), полученных в МСХ электролите на чугуна СЧ 24-44 при режимах: $D_k=6$ $кА/м^2$, $T=313$ К, $pH = 1,3$

Анализ результатов исследований показывает, что железные легированные покрытия, характеризующиеся волокнистым, зернистым, слоистым строением структуры и высокой прочностью сцепления, равной или близкой показателям прочности материалов, выбранных для испытания, могут применяться для восстановления деталей, работающих в различных условиях нагрузки.

Таким образом, для получения высокой прочности сцепления покрытия со сталью в многокомпонентном МСХ электролите необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) поляризующее начальное напряжение (ток) включать сразу после погружения детали в электролит;
- 2) начальную плотность тока 0,15–0,5 $кА/м^2$ выдерживать в течение 150–220 с;

3) увеличение тока при выходе на рабочий режим осуществлять со скоростью 4–12 кА/м²·с.



Рис. 8. Структура граничного слоя покрытий (500×2), полученных в МСХ электролите на чугуна ВЧ 50 при режимах: $D_k=4$ кА/м², $T=313$ К, $pH = 1,3$

Выявленные начальные условия нами были приняты при изучении влияния режимов электролиза на прочность сцепления покрытия со сталями 15ХГН2Т, 40Х, серым и высокопрочным чугуном (см. рис. 7 и 8). Прочность сцепления покрытия со сталью 15ХГН2Т при $pH=0,9-1,6$, $T=313-333$ К составила 272–377 МПа, а со Ст.40Х, с твердостью НВ 230–270 – 348–376 МПа.

Данные о прочности сцепления железных легированных покрытий, содержащих углерод и другие элементы, и режимы их получения в метилсульфатно-хлористом и многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите были применены для упрочнения и восстановления широкой номенклатуры деталей

При разработке технологии восстановления деталей, изготовленных из стали и чугуна, за основу были приняты описанные в работе принципы осуществления процесса и экспериментально подтвержденные начальные и последующие условия в исследованном интервале режимов электролиза: $pH=0,8-1,6$; $T=293-333$ К; $D_k= 2-8$ кА/дм². Технология восстановления и упрочнения деталей, изготовленных из сталей и чугунов, была внедрена на предприятиях по ремонту тракторов, автомобилей и другой техники.

Выводы

1. Исследован процесс электролиза в метилсульфатно-хлористых электролитах и установлены области режимов, обеспечивающие прочность сцепления железных покрытий со сталью и чугуном, приемлемые для технологических процессов восстановления и упрочнения деталей машин.

2. Выявлены режимы железнения в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, обеспечивающие высокую прочность сцепления со Ст.45, 15ХГНТ, 40Х, серым и высокопрочным чугуном: включение поляризующего тока непосредственно после погружения деталей в электролит; электролиз при начальной плотности тока 0,15–0,5 кА/м² длительностью 3–15 мин; увеличение плотности тока при выходе на рабочий режим со скоростью 4–5 А/(м²·с).

3. Металлографическими и другими методами исследования выявлено влияние начальных условий электролиза на процесс электроосаждения железа на фазах структурных составляющих закаленных сталей, серых и высокопрочных чугунов, а также на формирование и рост прочно сцепленных покрытий с волокнистым, зернистым и слоистым строением структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.П., Петров Ю.Н. Выбор режимов подготовки поверхности в железном серноокислом электролите // Труды Кишиневского СХИ им. М.В.Фрунзе Т. 59. Кишинев, 1970. С. 101–105.
2. Панкратов М.П. Исследование влияния технологических факторов процесса электроосаждения железа на сцепляемость покрытий при восстановлении стальных деталей машин. Харьков: ХАДИ, 1964. 22 с.

3. Андреева Л.Н., Калмуцкий В.С. Сравнительные исследования прочности сцепления покрытия электролитического железа // Труды Кишиневского СХИ им. М.В.Фрунзе. Т. 59. Кишинев, 1970. С. 45–55.
4. Мелков М.П. Твердое осталивание автотракторных деталей. М.: Транспорт, 1971. 224 с.
5. Плешка Е.Д. Исследование и разработка технологии восстановления автотракторных деталей железением в метилсульфатно-хлористом электролите. Автореф. канд. диссерт. Кишинев, 1979. 14 с.
6. Митряков А.В. Получение прочно сцепляющихся электролитических железных покрытий // Вопросы теории и практики. Саратов, 1985. 184 с.
7. Совершенствование технологии восстановления изношенных автотракторных деталей износостойкими электролитическими покрытиями. Отчет по НИР 09/11-20 N гос.регистрации 77024435 НИС Кишиневского СХИ. Кишинев, 1984. 43 с. М., ВНИТИ № 02840018082.

Поступила 15.10.07

Summary

The iron plating process in metilsulfate chloride electrolytes was investigated. The conditions of iron plating ensuring the coating adherence with steel and pig-iron required in the technological processes of reconditioning and strengthening of machine pieces. Process conditions ensuring the high coating adherence with steels 45, 15HGT, 40H, grey and high-strength pig-iron witch include steps: powering on of polarizing current with initial density 0,15–0,5 kA/m²; immediate after insertion of pieces in electrolyte and raising of current density up to the working level with the rate 4-5 A/m²·s. Metallographic, polarizing and other researches show influence of initial electrolysis conditions on formation of the first layers of coverings and process of iron electrocrystallization on structural phases of tempered steel, grey and high-strength pig-iron.

С. А. Баранов^{***}, А. И. Дикусар^{***}, Ю. Д. Гамбург^{***}

МИКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НУКЛЕАЦИИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

**Институт прикладной физики АН Молдовы,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD – 20028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

***Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко,*

ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова

****Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,*

Ленинский пр. 31, г. Москва, 117071, Россия

Введение

Получение микро- и наночастиц – новая тенденция развития современных методов электроосаждения металлов (см., например, [1, 2] и цитированную литературу). Определяющую роль в процессах технологии получения микро- и наночастиц играет нуклеация или зародышеобразование. Хотя и весь процесс электроосаждения достаточно сложен, само формирование таких структур главным образом зависит от кинетики нуклеации, а она в свою очередь от правильного расчета термодинамических функций. В связи с этим оценка возможных размеров частиц и их связь с энергетическими параметрами представляют первостепенный интерес. Можно с уверенностью утверждать, что предложенное в [1] решение этой проблемы представляет несомненный интерес и подлежит анализу, обобщению и возможному дополнению. Именно данным теоретическим проблемам кинетики процесса нуклеации и посвящена работа, основная цель которой – обобщение наших прежних результатов [3–5] в единую систему и нахождение места этой общей теории в решении конкретной задачи электронуклеации.

Классический подход к проблеме нуклеации принадлежит в разной мере Фольмеру, Беккеру, Дюрингу, Френкелю, а также Борелеусу. Существенно, что в их работах кинетика нуклеации рассматривается как процесс самоорганизации, в котором движущей силой является конкуренция величин поверхностной и объемной энергии частицы. Не обсуждая подробностей этой известной теории Френкеля, приведем простое соотношение для радиуса образованной частицы (которое мы уже приводили ранее, см., например, [6]):

$$r_{\text{кр}} = K(\sigma/\mu), \quad (1)$$

где σ – удельная поверхностная свободная энергия, μ – изменение химического потенциала при фазовом переходе (то есть при нуклеации), K – фактор формы частицы (для цилиндра $K = 1$, для сферы $K = 2$). Уравнение (1), как мы уже отмечали ранее, по форме эквивалентно известному уравнению Гиббса-Томпсона. Подобный подход основан прежде всего на возможности строгого разделения полной энергии системы на свободную энергию поверхности и объемную. Это общепринятый, но довольно условный прием. Тот факт, что образование зародыша может происходить гетерогенно, то есть на поверхности макроскопического тела или в его порах, по сути, сводится к изменению констант в уравнении (1) с феноменологическим учетом взаимодействия поверхности кластера с поверхностью макроскопического тела. Дальнейшее обобщение результатов термодинамических соотношений на кинетические процессы сводится к введению равновесного термодинамического потенциала растущего кластера с учетом (1) и привлечению теории флуктуаций. Это понятно из общих принципов, так как кинетика образования зародыша может идти только флуктуационным путем. Далее из общих принципов флуктуационной теории получим основное уравнение более общей теории, описывающей явление нуклеации.

Рассмотрение кинетических явлений сводится к полукачественным рассуждениям Френкеля, согласно которым скорость стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей определится как

$$J \sim \exp \{ - \Delta E_{кр} / k T \}, \quad (2)$$

где $\Delta E_{кр}$ – энергия активации образования зародыша. В формуле (2) опущен предэкспоненциальный множитель, который не будем рассматривать. Затем решение задачи сводится к нахождению свободной энергии (см. рис 1). Представляет интерес и качественное представление отношения вероятности неравновесности процесса f за счет потока J к вероятности равновесного распределения нуклеированных частиц f_0 от радиуса частиц r .

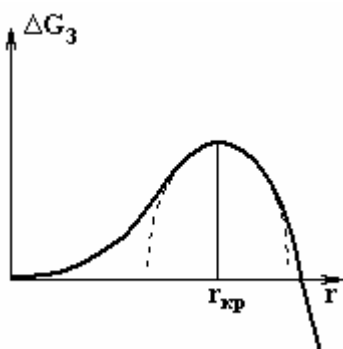


Рис. 1. Вид функции свободной энергии

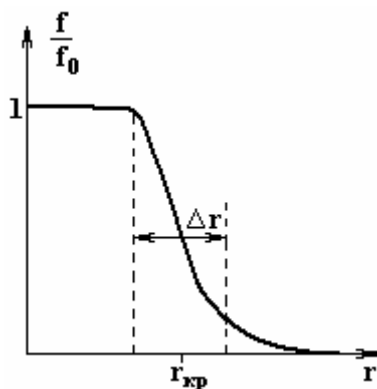


Рис. 2. Отношение функций распределения f/f_0 от радиуса частиц

Свободная энергия в данном приближении определяется (если учитывать только низкие температуры) как

$$\Delta G_3 \sim \Delta E_{кр}, \quad (3)$$

где $\Delta E_{кр}$ – энергия активации образования зародыша,

$$\Delta E_{кр} \sim A(r_{кр})^2 - B(r - r_{кр})^2.$$

В данном случае получаем в точности упрощенную теорию Ландау, которая плохо работает именно в области нуклеации (см. выделенную штриховыми линиями область Δr на рис. 2). То есть как раз в области, где $\Delta r \sim (r - r_{кр})$, теория не может предсказать вероятность процесса нуклеации.

Данная работа предполагает выйти за пределы теории Ландау, из которой, как указано, также следует и теория Френкеля (и соответственно формула (1)).

Прежде чем приступить к общей теории, сделаем критический анализ предыдущих исследований. Так, к примеру, в качестве основного вывода, следующего из [1], фактически является модификация теории Френкеля, а следовательно, и формулы (1), которую можно представить теперь в виде изменения параметра μ на соответствующий параметр μ_1 , который запишем в виде

$$\mu_1 = A_3 - A_k, \quad (4)$$

где A_3 – часть электрохимической энергии, идущей на создание частицы, а A_k – энергия дисклинации, которая (как отмечается в [1]) инициирует процесс нуклеации. Явное выражение этих энергий в феноменологической модели приведено в [1], но отметим, что в данном приближении совершенно остается непонятно, какая часть электрохимической энергии идет на создание частицы. В работах [3–5] предложена инстантонная модель, в которой фигурируют, например, микроскопические параметры системы, такие как энергия взаимодействия атомов в наночастице. Имеет смысл сопоставить результаты этих подходов, тем более что существует инстантонная модель дисклинаций [7–8].

1. Термодинамический подход к задаче нуклеации

Отметим, что ранее мы получили ряд результатов, аналогичных тем, которые рассматриваются здесь, но из общего формального подхода модели статистической нуклеации [4, 5]. Естественно, что прежний подход и предлагаемый здесь – одинаковы, но методически интересно получить результат и из других общих принципов, хотя бы для того, чтобы доказать его правомерность.

Процесс нуклеации является по существу метастабильным процессом, а описывается он как состояние условного экстремума на гиперповерхности свободной энергии в многомерном пространстве. Естественно, система может выйти из данного метастабильного состояния и перейти в состояние другого минимума, преодолев перевал на гиперповерхности свободной энергии, отделяющий эти минимумы. Вероятны и обратные процессы. Рассматриваемый перевал определяет вероятности метастабильных процессов. Из общих соображений статистической термодинамики квазиравновесных процессов вероятность этого процесса определится как

$$W \sim \exp(-Q/kT), \quad (5)$$

где Q – термодинамический потенциал активации, в который входит как энергия активации элементарного акта, так и затраты энергии, связанные с изменением конфигурации состояния. Вторые затраты для ряда процессов могут даже превысить первые, но все затраты определяются значением свободной энергии системы F в окрестности точки перевала, которые по сути дела и определяют термодинамический потенциал активации.

Рассмотрим модельную топологию свободной энергии в некотором обобщенном виде:

$$F = F_n + F_k A/2 (S')^2, \quad (6)$$

где F_n – среднее значение свободной энергии вблизи точки перевала как функция некоторых обобщенных координат системы (вид этой функции пока не будем конкретизировать), которое зависит от внешних сил, действующих на систему

$$F_k = A/2(S')^2, \quad (7)$$

и S' – производная от энергетического вектора состояния (данный вектор S характеризует энергетическое состояние «атома» с данной координатой r), который является классическим вариантом спиновой функции.

От функции свободной энергии F удобней перейти к термодинамическому потенциалу Φ , добавив функцию химического потенциала (умноженную на число частиц). Вариация термодинамического потенциала должна быть равна нулю (условие экстремума). Если опустить вариации внешних сил, которые рассмотрим ниже, то полученное уравнение примет вид

$$\delta \Phi = \delta \int T(r) dv = 0, \quad (8)$$

что приводит к уравнению

$$S'' = 0.$$

Перейдем к цилиндрической системе координат. Будем считать, что зародыш представляет собой очень длинный цилиндр, так что зависимостью S от координаты z можно пренебречь. Вместо переменных x, y используем переменные θ, r – как стандартные переменные цилиндрических координат. Тогда спиновая функция представляется (с точностью до постоянной) угловой функцией $\theta(\rho)$, отсчитываемой от оси z . (Обратное преобразование в декартовую систему имеет вид $S_x = S \sin \theta, S_y = S \cos \theta$.) В этих переменных запишем данную часть свободной энергии:

$$H_{g.c} = T(r) = A/2 \left\{ (\theta')^2 + (\sin \theta)^2 / r^2 \right\}, \quad (9)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором спина (в теории микромагнетизма вектором намагниченности (см. подробнее в [3–12])), r – радиальная координата. Модельная кинетическая энергия $T(r)$ – классический аналог обменной (потенциальной) энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства (см. подробнее в [3–5, 7–13]). Отметим, что $T(r)$ не случайно совпадает по форме с кинетической энергией квазичастицы в сферических координатах. Данный факт связан с тем, что рассматриваемая нелинейная модель допускает решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, кото-

рые называются инстантонами [8–13]. Отметим также, что квазичастицы–инстантоны в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями [9–11], поэтому кинетическую энергию $T(r)$ надо понимать как виртуальную кинетическую энергию топологического инстантона.

Данные уравнения нелинейные, но для случая цилиндрической частицы они имеют аналитическое решение, которое было получено для других физических задач [3–12]. Для общности рассмотрения приведем эти уравнения, их решения и подробный графический анализ решений.

Произведем операцию нахождения вариационного минимума в подинтегральном выражении. Тогда из (8) и (9) следует известное нелинейное уравнение

$$\theta''(\rho) + \theta'(\rho)/\rho - \sin\theta \cos\theta/\rho^2 = 0. \quad (10)$$

Здесь удобно ввести относительную координату $\rho = r / r_{кр}$ [3–5, 7–13] (так как теория должна быть масштабно инвариантна [9–13]), которая изменяется как $0 < \rho < 1$.

Чтобы найти неоднородное решение, которое физически описывает нуклеацию, зададим соответствующие граничные условия в виде

$$\theta(\rho) = 0 \text{ или } \pi \text{ (для удобства примем } \theta(\rho) = \pi \text{) при } \rho = 0. \quad (11)$$

$$\theta(\rho) = \pi/2 \text{ при } \rho = 1.$$

Аналогичная задача рассматривалась ранее [3–5, 7–13], и аналитическое решение представлено как

$$\operatorname{tg} \{\theta/2\} = 1/\rho. \quad (12)$$

Подобное решение называется двумерным солитоном, или инстантоном [3–5, 7–13], и является редким примером точного аналитического решения нелинейной задачи.

Теперь ясен смысл упрощения реальной физической задачи (вариация только обменной энергии, которая предполагает в классическом случае низкотемпературный предел). Именно благодаря этому упрощению удастся получить аналитическое решение, которое, правда, только качественно соответствует реальной ситуации из-за упрощенной модели и нулевого предела температур. Но существенно то, что и в этой упрощенной ситуации полученное решение не позволяет четко разделить энергию системы на поверхностную и объемную (ниже приведем результат, из которого данное утверждение более наглядно), причем можно считать, что с увеличением температуры этот вывод останется справедливым. Рассмотрим далее общий случай, соответствующий точно решаемой модели. Этот случай позволяет найти критерии, когда выражение (1) можно использовать адекватно.

Ранее было показано [3–5, 7–13], что обобщение модели, учитывающее электрохимические явления, может быть введено как электрическое поле со специфической зависимостью от радиальной координаты ρ в виде B/ρ^2 (где B – положительное число, а вид потенциальной энергии определим ниже). Поэтому по аналогии с задачей из [3–5, 7–13] введем в рассмотрение уравнение вида

$$\theta_a'' + \theta_a'/\rho - a^2 \sin(\theta_a) \cos(\theta_a)/\rho^2 = 0, \quad (13)$$

где величина a^2 представляет (по аналогии с задачей о намагниченности цилиндра [3–5, 7–13]) отношение энергии анизотропии, которая для определенности будет ориентировать $\theta_a(\rho)$ вдоль оси цилиндра, к константе обменного взаимодействия A . То есть определим данный параметр уравнением

$$a^2 = B/A. \quad (14)$$

Для согласования с предыдущей статистической моделью (описываемой уравнением (9)) мы должны считать, что при $B=1$ анизотропия отсутствует, а при $B>1$ она возникает (о физическом смысле анизотропии см. ниже).

Решение уравнения (13) примет вид [3–5, 7–13]:

$$\operatorname{tg} \{\theta_a/2\} = 1/\rho^a. \quad (15)$$

Отметим, что решение (15) для тангенса угла θ_a уже степенным образом зависит от параметра a . Так как решения (12) и (15) аналитически сшиваются, индекс a у функции $\theta(\rho)$ далее будем опускать, и рассмотрим одно общее аналитическое решение.

Приведем для наглядности сравнительную графическую характеристику, которая следует из рассмотренных выше двух статистических моделей.

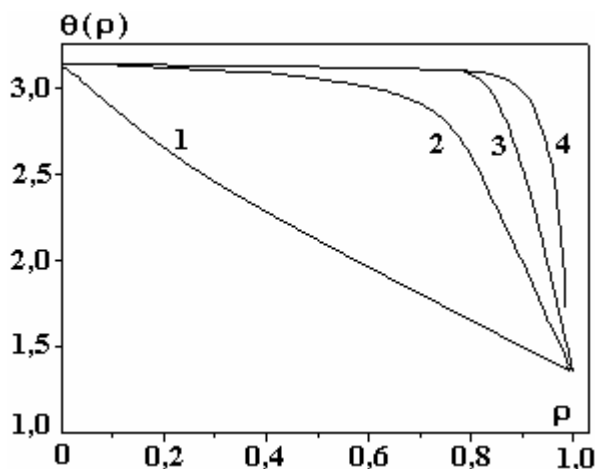


Рис. 3. Семейства зависимостей угла наклона энергетического спина к оси цилиндра $\theta(\rho)$ (который характеризует энергию частицы в модели Гейзенберга в форме решения (15)) от приведенного радиуса ρ координаты частицы и параметра a , который изменяется, принимая следующие значения: 1 – 1, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 100 (пояснения в тексте)

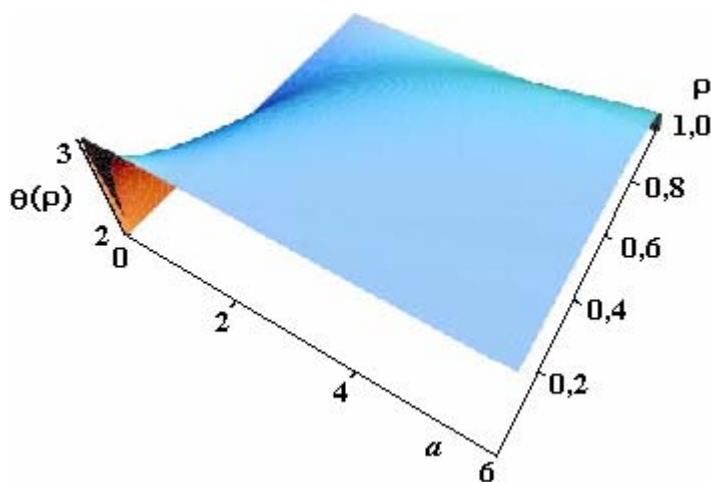


Рис. 4. Трехмерная диаграмма зависимости угла наклона спина $\theta(\rho)$ (который по физическому смыслу является “энергетическим спином”) к оси цилиндра, характеризующего энергию частицы в модели Гейзенберга от параметров a и ρ

Как видно на рис. 3, в первом случае (кривая 1, $a=1$) трудно выделить объем цилиндра, который можно было бы отнести к поверхностной энергии, так как угол θ плавно изменяется как функция от ρ . В случае кривой 2 ($a=10$) можно выбрать область, объем которой составляет поверхностную энергию цилиндрической частицы. Не выходя за пределы нашего качественного рассмотрения, условно можно считать, например, что поверхностный слой начинается со значений $\rho=0,8$. В этом выборе мы опираемся только на графический вид кривой 2 на рис. 3, которая резко убывает при $\rho>0,8$. Объем, определяющий поверхностную энергию цилиндра, составляет 36% объема цилиндра. При дальнейшем возрастании a (кривые 3 и 4 соответствуют при $a=50$ и 100) этот объем составит уже менее 10 и 5% объема цилиндра соответственно.

Относительно трехмерной диаграммы, приведенной на рис. 4, то на ней наглядно видно, как плавно ведет себя функция $\theta(\rho)$, когда $a=1$. С другой стороны, когда $a > 1$, $\theta(\rho)$ практически на всей

поверхности постоянна и приближается к π . И лишь в самом конце, когда ρ приближается к единице, функция $\theta(\rho)$ стремится к нулю. Отметим, что на трехмерной диаграмме рис. 4 для нашего случая физический смысл имеют только значения a от единицы и больше. При a , меньшем единицы, решение $\theta(\rho)$ не имеет физического смысла (оно приведено только для наглядности объемного изображения).

Можно утверждать, что в случае

$$a \gg 1 \quad (16)$$

(как наглядно ясно из графиков рис. 3 и 4) становится справедливо выделение поверхностной энергии и, следовательно, выражение (1) с вытекающими из него следствиями. Так, можно утверждать, например, что в этом случае область неприменимости теории Ландау должна (см. рис. 2) сжиматься. Так как в реальной системе всегда есть короткодействующее (в данном случае оно определяется обменным взаимодействием, то есть взаимодействием между элементарными частицами) и дальнедействующее взаимодействия, которые здесь определяют анизотропию, то параметр a представляет собой отношение дальнедействующих энергий к короткодействующим (см. подробнее в [9, 10]). Далее мы вернемся к более подробному уточнению понятия энергии анизотропии. В рассмотренной простой модели (имеющей лишь качественное отношение к реальной действительности) эта зависимость θ от a получена очень сильной. Она представляется в виде показательной функции от безразмерного параметра a .

2. Применение статистической теории к задаче нуклеации

Прежде чем приступить к решению конкретной задачи электрохимической нуклеации, необходимо сделать краткий обзор статистических методов, которые мы уже ранее использовали [3–5], и их связь с решеточными (дискретными) статистическими моделями. Материал по этой тематике очень обширен, поэтому ограничимся только кратким обзором.

Начало теории статистических решеточных моделей положил Е. Изинг в 1925 году. Он предложил модель, которая в изотропном варианте представляет следующий гамильтониан:

$$H_i = -A/2 \sum_{i \neq j} s_{zi} s_{zj}, \quad (17)$$

где H_i – оператор Гамильтона в модели Изинга в отсутствие внешнего поля, $s_{zi} s_{zj}$ – z компоненты матрицы Паули (i, j – номера частиц (атомов)), A – константа обменного взаимодействия (для случая ферромагнетизма, $A > 0$). Для простоты будем считать, что эта константа не зависит от номера частиц, что соответствует рассмотрению взаимодействия только между ближайшими частицами. Смысл этой функции A проясняется, если рассмотреть ковалентную связь двух атомов. Как известно, величина этой связи экспоненциально убывает с увеличением расстояния между атомами. Поэтому в сумме формулы (2) и учитывается только ближайшее окружение «атомов», которые моделируются спиновыми операторами. Модель Изинга имеет отношение к моделям магнитных материалов (например, квантовая модель двумерных магнитных пленок). Но ее успешно применяли для объяснения физики фазовых переходов в решеточном газе. Это позволяет описать бинарные смеси, адсорбцию на поверхности, «плавление» ДНК и другие явления, в которых обнаруживаются фазовые переходы. Однако в континуальном приближении данная модель хорошо описывает поверхность и вряд ли применима для описания цилиндрической частицы.

Для нашего случая подходит (что будет обсуждаться ниже) более сложная модель, предложенная в 1928 году В. Гейзенбергом, в которой в отличие от (17) гамильтониан имеет вид (опять же для простейшего случая изотропного обменного взаимодействия и без оператора взаимодействия с внешним полем)

$$H_g = -A/2 \sum_{i \neq j} S_i S_j, \quad (18)$$

где в отличие от модели Изинга S_i и S_j представляются трехмерными операторами спина (то есть в записи гамильтониана присутствует скалярное произведение проекций матриц спина $S_i S_j = s_{xi} s_{xj} + s_{yi} s_{yj} + s_{zi} s_{zj}$). Такая модель для ферромагнетика и для атома (в решеточном газе) более реалистична, но аналитическое решение ее трудно осуществить даже в одномерном случае.

Модель Гейзенберга в классическом случае континуального приближения, как будет показано ниже, позволяет, в частности, рассмотреть и трехмерные объекты в виде цилиндрических зародышей. Приведем краткое обоснование этого вывода.

Для получения классического аналога выражения (18) для ферромагнитного гамильтониана приведем аналогичное (18) выражение для полевых операторов:

$$H_g = -1/(2(2\mu_0)^2) \int dv \int A(r-r_1) M(r) M(r_1) dv_1, \quad (19)$$

где производится двойное интегрирование по объему пространства полевых магнитных операторов $M(r)$, являющихся классическим аналогом спиновых операторов, с точностью до численной константы $1/(2\mu_0)^2$, в которой μ_0 – магнетон Бора:

$$M(r) = 2\mu_0 \sum S_1 \delta(r-R_1), \quad (20)$$

где R_1 – радиус-вектор, определяющий положение 1-го узла решетки ($\delta(r)$ – дельта функция Дирака). Данная аналогия строится на том факте, что перестановочные соотношения для $M(r)$ и S_1 одинаковы. Далее считаем функцию $M(r)$ классическим аналогом оператора спина S . Следующим шагом получения классического аналога гамильтониана (18) является разложение функции $M(r_1)$ в ряд Тейлора до второй производной (по переменной $(r-r_1)$). Первое произведение $M(r)$ на нулевой член разложения даст постоянный сдвиг энергии, который не представляет интереса и в нашем случае. Второе произведение $M(r)$ на первый член разложения при интегрировании даст ноль, так как каждый узел решетки является центром симметрии, а подынтегральная функция имеет первую степень по переменной $(r-r_1)$ (получается интеграл от нечетной функции на симметричном интервале).

Только слагаемые вида $M(r) M''(r)$ дадут ненулевой вклад (под двумя штрихами мы подразумеваем вторые производные по координатам x, y и z). Далее проведем интегрирование по частям и получим симметричный член обменного взаимодействия в виде

$$H_{g,c} = A/2 \sum (S_k')^2, \quad (21)$$

где A – обменное взаимодействие в континуальном приближении, S_k – классический аналог компонент спиновой функции ($k = x, y, z$). Далее под данной функцией мы будем понимать энергетическое состояние частицы с координатами x, y, z (в модели непрерывной среды). Так как рассматривается классический аналог теории, функция S_k имеет непрерывный спектр. Перейдем (аналогично работам [3–5]) к цилиндрической системе координат и будем считать, что зародыш представляет собой очень длинный цилиндр, так что зависимость S от координаты z можно пренебречь. Вместо переменных x, y используем переменные θ, r – как стандартные переменные цилиндрических координат. Тогда спиновая функция представляется (с точностью до постоянной) угловой функцией $\theta(\rho)$, отсчитываемой от оси z . (Обратное преобразование в декартовую систему имеет вид $S_x = S \sin \theta, S_y = S \cos \theta$.) В этих переменных, используя коэффициенты преобразования (коэффициенты Лямэ), запишем гамильтониан

$$H_{g,c} = T(r) = A/2 \{(\theta')^2 + (\sin \theta)^2/r^2\}, \quad (22)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности, r – радиальная координата. Модельная кинетическая энергия $T(r)$ – классический аналог обменной (потенциальной) энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства. Отметим, что $T(r)$ не случайно совпадает по форме с кинетической энергией квазичастицы в сферических координатах. Данный факт связан с тем, что рассматриваемая нелинейная модель допускает решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, называемых инстантонами. Отметим также, что, поскольку квазичастицы – инстантоны в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями, кинетическую энергию $T(r)$ надо понимать как виртуальную кинетическую энергию топологического инстантона. То есть получаем уравнение, которое другими методами представлено ранее.

Таким образом, мы приходим к уравнениям (10) и (13) и их анализу, проведенному уже в предыдущем пункте, и решениям вида (12) и (15).

3. Вычисления для свободной энергии цилиндрических частиц

Чтобы оценить изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности, рассмотрим послойное изменение свободной энергии цилиндрической частицы. Формула для энергии, которую применяли для получения уравнения движения, имеет вид

$$E(\rho) = T + W, \quad (23)$$

где T определяется в (9) и (22), $W = B / 2 (\sin \theta)^2 / \rho^2$ – анизотропия, которая в данном случае представляет потенциальную энергию.

Подставим в выражение для T и W решение уравнений (10) и (13) в виде (12) и (15) и получим

$$T = W \quad (24)$$

(отметим, что это является следствием теоремы вириала) и

$$T + W = 2 A (a^2 / \rho^2) [(\rho)^{2a} / (1 + \rho^{2a})^2]. \quad (25)$$

Далее проанализируем выражение (25) как аналитически, так и графически. Так, например, в частном случае $a^2=1$ получим выражение

$$T_1 + W_1 = 2 A / (1 + \rho^2)^2, \quad (26)$$

из которого видно, что энергия на поверхности цилиндра стремится к A (при $\rho^2=1$). В случае, когда $B > 0$, энергия на поверхности цилиндра стремится к Aa^2 (то есть к B), и это стремление тем резче, чем больше величина B . Следовательно, именно данный параметр можно считать соответствующим параметром термодинамической поверхностной энергии, который фигурирует в формуле (1). (Напомним, что там он обозначен σ .)

Энергия внутри частицы стремится к $2A$ в случае (26), но в том же предельном переходе стремится к нулю в случае (25). Этот своеобразный скачок свободной энергии характеризует фазовый переход, который происходит в системе в случае возникновения бесконечно малой анизотропии. Подобные фазовые переходы известны, и здесь они получены в результате анализа достаточно простых выражений.

Ниже приводим графики, из которых наглядно видно существование фазовых переходов.

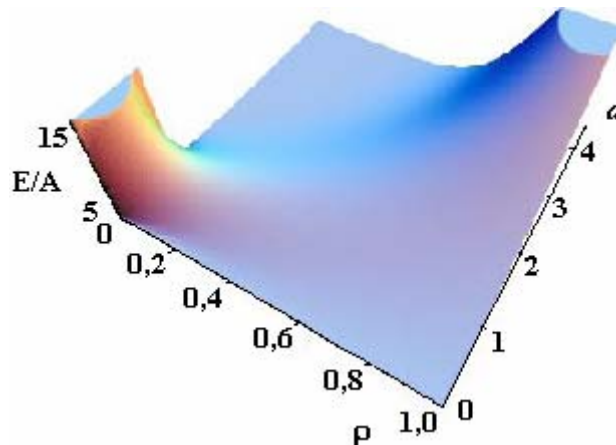


Рис. 5. Трехмерная диаграмма зависимости энергии от параметров a и ρ

Отметим сразу, что на диаграммах рис. 5, 6 для наглядности приведен и нефизический случай, когда параметр a меньше единицы. Поэтому, максимум в области $0 < a < 1$ не имеет физического смысла. Совершенно другой реальный смысл имеет скачок энергии, который интерпретируем как фазовый переход при $a > 1$.

Как наглядно представлено, следствие рассмотренной модели сводится к тому, что разделение на объемную и поверхностную энергию можно сделать, если в системе существует анизотропия, существенно превышающая изотропное обменное взаимодействие ближнего порядка. В этом случае в системе происходит скачок энергии $E(\rho)$, который соответствует фазовому переходу, связанному с нуклеацией частицы.

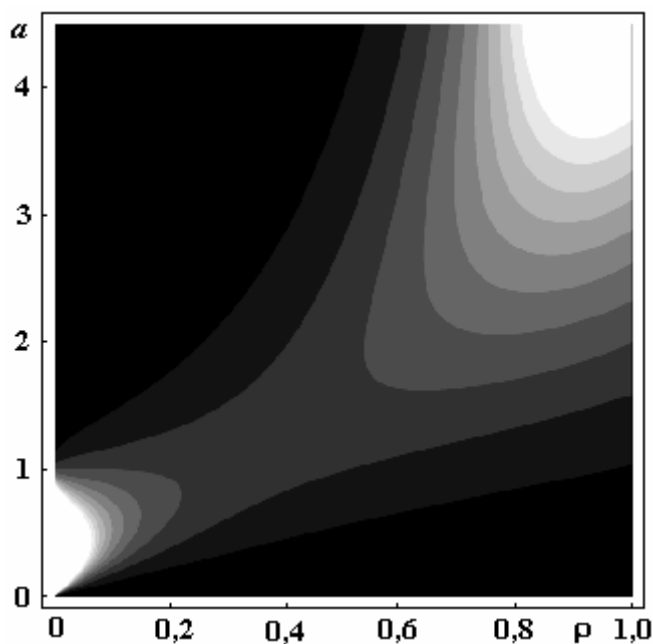


Рис. 6. Диаграмма уровней зависимости энергии от параметров a и ρ

Например, относительно физической природы рассмотренной анизотропии можно отметить (см., например, [5]), что в случае электрохимической кристаллизации эта анизотропия может быть вызвана распределением электрического поля в приэлектродном слое, поскольку размеры частиц становятся сравнимыми с размерами этого слоя. Отметим, что идеи рассмотрения прикатодного слоя как источника поверхностной энергии частицы предложены ранее (см., например, [14]). Количественно эта идея реализована в [5]. Данная работа посвящена самой идее возможности перехода от традиционного (с полным разделением энергии на поверхностную и объемную) к общему случаю, когда такого строгого разделения не требуется.

Заключение

С уменьшением размеров тела все большую роль в описании термодинамического состояния будет играть термодинамическое состояние его поверхности. Приведенная простейшая модель показывает, что в этом случае становится все труднее разделять термодинамические функции на объемные и поверхностные величины. Нами найден, по крайней мере, хотя бы качественный критерий, который математически сводится к достаточно большому параметру a , представляющему собой отношение дальнедействующих энергий к короткодействующим, когда подобное разделение возможно.

Идеи топологии при применении их, в частности, к теории поля и элементарных частиц, а впоследствии и к теории магнетизма привели к ряду новых результатов и в области статистической физики. Одним из этих результатов, который получен в работе [3], является фундаментальное решение в виде инстантонных волн [3, 5, 9–13], которые уже используются для описания физического поведения магнитных материалов [15, 16] и нематических жидких кристаллов [7].

При изучении прикладных задач, в частности намагниченности литого аморфного микропровода (который представляет собой длинный цилиндр с диаметром микро- и наноразмеров), эти идеи позволили получить определенные новые результаты (см. [9–13]). Упомянутые идеи были перенесены также и на изучение явления нуклеации (см. [3, 5]), и наиболее полно они представлены в данной работе.

В этом исследовании, насколько возможно, не затрагиваются математические проблемы, которые освещены, например, в [9–13]. Здесь уделяется большое внимание применению данных математических решений к задачам электрохимической нуклеации.

Недостатком рассмотренной модели является использование цилиндрической, а не сферической симметрии. Мы вынуждены рассматривать только примеры очень вытянутых наночастиц, которые приближаются по геометрическим свойствам к бесконечному цилиндру. На самом деле такие частицы нередко синтезируются именно электрохимическим способом. Однако представляет интерес и синтез сфероидных частиц. Но в случае сферической симметрии не удастся получить аналитического решения, однако надеемся развить приближенные численные методы расчета.

Работа поддержана Программой RFFI–Moldova, grant No 06.11CRF.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ясников И.С., Викарчук А.А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твердого тела. 2006. Том 48. Вып. 8. С. 1352–1357.
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. С. 80–88.
3. Baranov S.A. Statistical model for analyzing nucleation in the electrochemical processes // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2005. № 4. P. 1–4.
4. Baranov S.A. The theory of nucleation // Moldavian Journal of the Physical Sciences. 2006. №2. P. 209–210.
5. Baranov S.A., Gamburg Yu. D., Dikusar A.I. Kinetic model of electrochemical nucleation // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2007. V. 43. № 2. P. 107–109.
6. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. С. 131–162.
7. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. С. 148–149.
8. Катанаев М.О. Геометрическая теория дефектов // УФН. 2005. Т.175. № 7. С. 705–733.
9. Белавин А.А., Поляков А.М. Метастабильные состояния двумерного изотропного ферромагнетика // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22 . В.10. С. 503–506.
10. Переломов А.М. Решения типа инстантонов в киральных моделях // УФН. 1981. Т. 134. В.4. С. 578–609.
11. Рожков С.С. Топология, многообразия и гомотопия: основные понятия и приложения к моделям п-поля // УФН. 1981. Т. 134 . В.4. С. 578–609.
12. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Киев: Наукова думка. 1983. С. 149–151.
13. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Статистическая механика магнито-упорядоченных систем. М.: Наука, 1987. С. 137–184.
14. Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Дамаскин Б.Б. Понятие о заряде электрона и уравнение Липпмана // Электрохимия. 1970. Т.6. В. 4. С. 614–630.
15. Баранов С.А., Баскес М. Тонкий микропровод с отрицательной магнитострикцией в нулевом магнитном поле // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В.23. С. 36–38.
16. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. On micromagnetic theory of thin cast amorphous microwires // Physica B. 2006. V. 372. P. 320–323.

Поступила 05.11.07

Summary

The phenomenon electrochemical nucleation in micro- and nanoparticulas is investigated. The theory metastable nucleation is received from the first principles of statistical physics.

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СФОРМИРОВАННОЙ ПОЛИСЛОЙНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ Nb/Ge/Al

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Научно-исследовательский институт химии,

пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина, Alexandre.D.Rochal@univer.kharkov.ua

Согласно [1] интерметаллическое соединение Nb_3Ge со структурой типа А-15 является сверхпроводником (СП), обладающим достаточно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c (22,7–23,2К), высоким значением критической плотности тока $j_c > (3-5) \cdot 10^6$ А/см², а также высокой твердостью и устойчивостью к самопроизвольному распаду, то есть не вступает в химические реакции с компонентами среды (O_2 , H_2O) при циклировании в интервале 4,2–298 К и не меняет своих критических параметров. Известные методы получения интерметаллида Nb_3Ge являются дорогостоящими и требуют использования специальных устройств, обеспечивающих очень высокие скорости охлаждения ($1073-1273$ К·с⁻¹) для фиксации СП-фазы при $T < 800$ К. Поэтому нами избран другой путь формирования СП-фаз на основе Nb и Ge – введение в исходную двухкомпонентную систему (Nb–Ge) третьего компонента – металла, который выполняет функции стабилизатора СП-фазы Nb_3Ge , но при этом несколько снижаются ее критические параметры [1].

В связи с использованием такого подхода, который проверен на металлургических образцах, для стабилизации СП-фазы необходимо рассмотреть диаграммы состояния и состав – критическая температура T_k сплавов d -элемента (Nb) с p -элементами III (Al) и IV (Ge) основных подгрупп Периодической таблицы [1].

На диаграмме для сплавов Nb – Al характерно проявление «низких» и «высоких» (T_c) сплавов с малым (до 18 ат.%) содержанием Al и средним содержанием Al (в интервале 10–38 ат.%). Для сплавов Nb – Al СП-фазы имеют в макс $T_c \approx 18$ К, структуру типа А-15 и состав Nb_3Al . Сверхпроводимость у сплавов Nb с малым содержанием Al (до 10-15%) вызвана также наличием собственной сверхпроводимости Nb в магнитных полях с $H \ll H_{c2(Nb)}$ (где H – магнитная индукция или напряженность магнитного поля), поэтому собственную СП Nb можно исключить путем проведения измерений при $H \gg H_{c2(Nb)}$.

При нанесении металла-стабилизатора Al по очень тонкому слою Ge термодиффузия атомов, стабилизирующего метастабильную СП-фазу металла, теоретически должна приводить к образованию СП-фазы Nb_xAl_y , T_k которой $\cong 6-7$ К (содержание Al – 10–20 ат.%), и поэтому при нанесении Al на Nb после отжига образуется СП-фаза, которая в $He_{(ж)}$ обязательно характеризуется определенным значением критического тока I_c .

Согласно диаграмме состояния для системы Nb–Ge наличие метастабильной СП-фазы Nb_3Ge с наибольшей степенью вероятности проявляется в интервале концентраций Ge $\approx 10-30$ ат.%, но эта фаза полностью разрушается в режиме небольших скоростей охлаждения образцов после отжига, а других СП-фаз при концентрациях Ge > 30 ат.% вообще не образуется. Поэтому очень высока вероятность проявления эффекта стабилизации алюминием метастабильной фазы (в режиме термодиффузии атомов Al и Ge в массу Nb) в том же диапазоне концентраций Ge (до 25–30 ат.%). Такое предположение подтверждается сообщением о существовании промежуточной СП-фазы $Nb_3Ge_{0,2}Al_{0,8}$, T_c которой равно 20 К [2]. В соответствии с диаграммой Nb – Ge концентрация Ge в фазе $Nb_3Ge_{0,2}Al_{0,8}$ соответствует 6,6–10,0 ат.%, то есть в присутствии Al сверхпроводимостью обладает фаза с малым содержанием Ge (до 10 ат.%) или стабилизируется метастабильная при температурах ниже 1273 К фаза Nb_3Ge . Последнее допущение вполне реально, так как эффект стабилизации в присутствии активного металла обязательно сопровождается потерей Ge-компонента (снижением концентрации Ge в СП-фазе) и переводом его в фазу, у которой отсутствуют свойства суперпроводимости в $He_{(ж)}$.

Таким образом, результаты анализа диаграмм состояния и состав (T_c) сплавов Nb–Al и Nb–Ge обязывают нас дополнить программу опытов по формированию СП-фаз, включающую исходные структуры типа Nb/Ge и Nb/Ge/Al, опытами по формированию систем Nb/Al/Ge и Nb/Al, чтобы подтвердить в своих экспериментах факты образования СП-фаз различной химической природы как в присутствии, так и в отсутствие Ge-подслоя на Nb.

В технологии полислоеного осаждения различных металлов – компонент СП-фазы – использовали электрохимические методы (ЭХМ). В процессе термодиффузионной обработки полислоеных металлических структур образуются тонкие ($\sim 10^{-6}$ м) слои СП-фаз из интерметаллидов Nb₃Ge (метастабильная фаза – МСФ) и Nb₃Ge_xAl_{1-x} (стабильная фаза – СФ). Процессы электролитического формирования многослойной металлической структуры включают последовательное электроосаждение на Nb–основу (конструкционный каркас образца) второго компонента металлической СП-фазы – Ge, а потом третьего компонента – Al из неводных растворов электролитов. Формирование СП-фазы Nb₃Ge_xAl_{1-x} происходит в процессе высокотемпературного отжига (при $T = 1213 \pm 20$ К) в вакууме, время отжига – 10–36 часов.

Задача установления возможных превращений между компонентами Nb, Ge и Al при отжиге с образованием интерметаллидов различного состава не входила в наше исследование, поскольку не является новой. В [2] имеются исчерпывающие сведения о том, что для металлургических образцов Nb–Ge–Al (Al – стабилизатор СП-фазы Nb–Ge) единственной стабильной СП-фазой является Nb₃Ge_xAl_{1-x} (при $x \approx 0,2-0,3$), имеющая достаточно надежное обоснование своего права на существование с использованием рентгенофазового анализа. На основе этих данных становится ясно, что если многослойную металлическую систему Nb–Ge–Al, сформированную путем послойного электролитического осаждения, подвергнуть термоотжигу, то возникновение I_c (j_c) при температуре 4,2 К ($He_{(ж)}$) однозначно свидетельствует о присутствии только фазы Nb₃Ge_xAl_{1-x} ($T_c \approx 20,6$ К), поскольку другие фазы тройных интерметаллидов не являются сверхпроводящими. Кстати, такого категоричного утверждения нельзя сделать, например, в случае СП-фазы Nb₃Sn, так как, согласно диаграмме состояния Nb–Sn, СП-фазы интерметаллидов существуют во всем диапазоне составов [1].

Вполне закономерно возникает вопрос о роли Nb-основы как сверхпроводника в многослойной системе Nb/Ge/Al и СП-фазе Nb₃Ge_xAl_{1-x}, так как $T_{c(Nb)}=9-10$ К (при H_{c2} до 0,2 Тл) [1]. И можно реально считать, что значения I_c для тройной сверхпроводящей фазы Nb–Ge–Al могут принадлежать прежде всего Nb. Избежать такой роковой ошибки в эксперименте можно только путем проведения измерений критического тока I_c образцов на основе Nb в магнитных полях с H, большие величины второго критического магнитного поля для Nb (H_{c2}). I_c (Nb) снижается до нуля, когда $H_{крит.}(H_{c2})$ для Nb $\geq 0,2$ Тл [1]. Только в этих условиях эксперимента ($H=1-7$ Тл) I_c может быть отнесено полностью к сверхпроводящей фазе Nb₃Ge_xAl_{1-x}. Кстати, такой прием исключения СП Nb-основы успешно использован ранее авторами [3] для систем Nb–Sn (Nb – конструкционная основа, носитель тонкого СП-слоя Nb₃Sn). На основании вышеизложенного показано, что результаты измерений I_c для образцов Nb /Ge/ Al в полях 1–7 Тл относятся только к СП-фазе Nb₃Ge_xAl_{1-x}.

Цель данных исследований – экспериментальное установление возможности практической реализации электрохимических методов осаждения Ge и Al из изученных ранее растворов электролитов германирования [4–8] и алюминирования [9, 10] для создания полислоеных металлических структур и последующего термодиффузионного преобразования их в СП-фазу (типа Nb₃Ge_xAl_{1-x}) по факту измерения величин критических токов (I_c) и рассчитанных величин плотности критических токов (j_c) СП-фазы в магнитных полях различной напряженности (H).

Для исследований использовали пластинчатые Nb–образцы толщиной $0,2 \cdot 10^{-3}$ м. Ширина перехода между двумя базовыми основаниями, имевшими отверстия для жесткого крепления электроконтактов измерительной схемы, составляла $5 \cdot 10^{-2}$ м. После стадий электроосаждения на Nb – Ge, Al, отжига полислоеной структуры, последовательного нанесения компенсирующего (стабилизирующего) медного и оловянного слоев в соответствии с рекомендациями [3] полученные образцы гипотетически представляют собой многослойные системы, которые могут быть записаны в сечении как

- 1) Nb / Nb₃Ge (МСФ) / Nb₃Ge_xAl_{1-x} (СФ) / Ge / Al / Cu / Sn (исходная структура – и.с.: Nb–Ge–Al);
- 2) Nb / Nb₃Al (СФ) // Nb₃Ge_xAl_{1-x} (СФ) / Ge / Cu / Sn (и.с.: Nb – Al - Ge);
- 3) Nb / Nb₃Ge / Cu / Sn (и.с.: Nb - Ge) и
- 4) Nb / Cu / Sn(и.с.: Nb).

Для измерений критического тока I_c использована установка с высокотокковым источником постоянного тока, описанная в [3]. Вольт-амперную характеристику снимали во внешнем магнитном поле до 7 Тл (перпендикулярном плоскости образца) при температуре жидкого гелия 4,2 К.

В связи с установлением возможности электроосаждения Ge из спиртовых растворов, содержащих добавки H_2O (до 5–8%) [4, 6, 8], технологические условия этого процесса реализуются в ванне с Ge-анодом при контакте раствора электролита с атмосферой. Использование Ge-анода обеспечивает стабилизацию концентрации Ge(IV) в растворе.

В случае процесса алюминирования по Ge или Nb из ксилольного раствора показано [10], что для обеспечения разряда менее энергоемких Al(III)-содержащих электроактивных частиц, снижения напряжения на ванне, возможности реализации процесса в условиях контакта раствора электролита с атмосферой и увеличения срока службы раствора (предотвращения расслаивания) его необходимо периодически электролитически прорабатывать с Al-электродами. Начальная электролитическая проработка составляла $Q \sim 5A \cdot ч/л$ ($i_k = 2 \text{ mA/cm}^2$).

Таким образом, технологические условия формирования полислоистых структур Nb/Ge/Al комплексно включают результаты: лабораторных методик подготовки Nb-образцов перед электроосаждением Ge и Al из спиртовых и ксилольных растворов соответственно; разработанных дополнительных технологических приемов стабилизации составов растворов электролитов; установления возможности реализации процессов электроосаждения Ge и Al в ваннах в условиях контакта растворов с атмосферой (значительное удешевление технологии).

Условия проведения процесса отжига Nb-изделий (с покрытиями из Ge и Al) в вакуумной печи достаточно хорошо отработаны [1], поэтому в работе не приводятся.

На стадии отжига на поверхности Nb-подложки и в массе полислоистой структуры (Nb/Ge/Al) образуется СП-фаза. После стадии отжига на поверхность СП-фазы рабочего образца обязательно наносятся компенсирующее (Cu) и оловянное (а затем – индиевое) покрытия (для компенсации тока пробоя СП и надежного электрического контакта в процессе измерений I_c) [3].

Электроосаждение Cu-покрытия включает ванны обезжиривания, промывки, меднения (последовательно из пиррофосфатного и сернокислого растворов электролитов), финишной промывки и сушки изделия [3]. Электролитическое лужение проводится в соответствии с рекомендациями [3].

Результаты расчетов критической плотности тока j_c СП-фазы интерметаллида $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ для различных полислоистых структур представлены на рис. 1–4. Из рис.1 видно, что для чистого Nb и структуры Nb/Ge (без стабилизирующего Al-покрытия) величины j_c как для конструкционной основы (Nb), так и для метастабильной фазы Nb_3Ge равны нулю. Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что образующаяся при отжиге структуры 3 (рис. 1) СП-фаза интерметаллида Nb_3Ge полностью разрушается в процессе медленного охлаждения при достижении $T \approx 878 \pm 20 \text{ K}$ [1, 2]. Опыты с образцами Nb (отжиг в стандартных условиях) в полях 1–7 Тл также свидетельствуют об отсутствии СП-состояния Nb при 4,2 К. Как видно из рис.1, присутствие Al (стабилизатора СП-фазы Nb_3Ge) в полислоистой структуре приводит после отжига к проявлению СП-свойств (зависимости 1,2 рис. 1), которые слабо изменяются с увеличением $\tau_{отж}$. При этом имеет принципиальное значение для величин j_c последовательность осаждения Ge и Al на Nb. В случае, когда металл-стабилизатор (Al) нанесен по Ge, то Al проявляет, по-видимому, кроме функции стабилизатора СП-фазы, и определенные экранирующие (защитные) свойства по отношению к Ge-слою. Скорость формирования СП-фазы, увеличение ее массы при этом случае значительно выше, поэтому величины j_c в случае системы 1 \approx в 4 раза систематически больше, чем для СП-фазы, формирующейся в структуре 2. Не исключено, что при отжиге структуры 2 преимущественно образуется СП-фаза Nb_3Al , критическая плотность тока для которой в несколько раз ниже, чем для фазы $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ [5]. Отмеченное выше слабое изменение характера величин j_c с увеличением $\tau_{отж}$ свидетельствует о том, что уже при $\tau_{отж} = 12$ час поверхностный слой Nb и слои Ge и Al взаимно диффундируют и дальнейший отжиг становится ненужным для технологического процесса.

Результаты, представленные на рис. 2, подтверждают хорошо известную для металлических сверхпроводников закономерность снижения j_c с увеличением H [3]. Можно грубо оценить, что в полях H = 1–7 Тл для системы 1 j_c снижается в 12–13 раз, а для системы 2 – в 3,5–4,0 раза. Очевидно, что в отсутствие возможности образования СП-фаз (зависимости 3, 4, рис. 1 и 2) о характере зависимости от $\tau_{отж}$ и H говорить не приходится.

Из приведенных экспериментальных данных (рис. 1, 2) следует, что идентификация СП-фазы интерметаллида $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ по критерию присутствия суперэлектрической проводимости (путем измерения j_c) при условии полного подавления этого свойства у основы (Nb) оказывается однозначно возможной в магнитных полях H = 1–7 Тл.

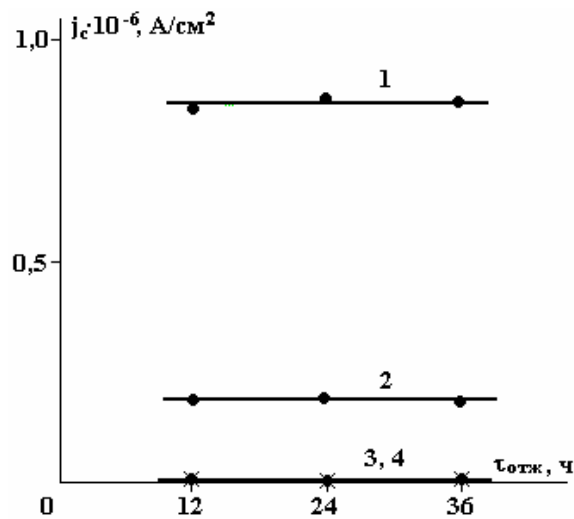


Рис. 1. Значения критической плотности тока j_c СП-фазы $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ полученной отжигом различных полислоистых металлических структур, в зависимости от времени отжига $\tau_{\text{отж}}$. Напряженность магнитного поля $H=1 \text{ Тл}$; $h(\text{Ge}) \approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$; $h(\text{Al}) \approx 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Структуры: 1 – Nb/Ge/Al (Cu/Sn); 2 – Nb/Al/Ge (Cu/Sn); 3 – Nb/Ge (Cu/Sn); 4 – Nb (Cu/Sn)

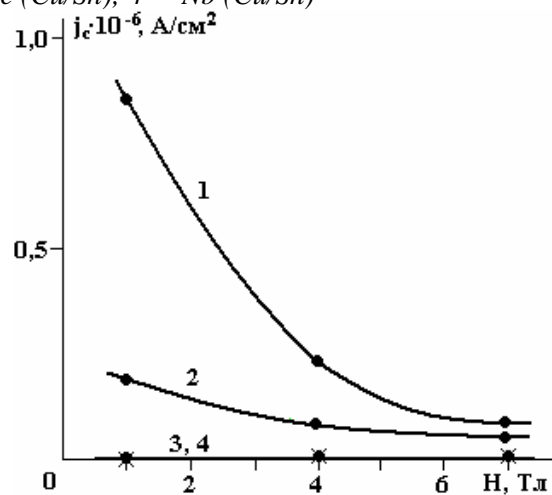


Рис. 2. Значения критической плотности тока j_c СП-фазы $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ полученной отжигом различных полислоистых металлических структур, в магнитных полях различной напряженности H . $\tau_{\text{отж}} = \text{const} = 24 \text{ час.}$; $h(\text{Ge}) \approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$; $h(\text{Al}) \approx 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Структуры: 1 – Nb/Ge/Al (Cu/Sn); 2 – Nb/Al/Ge (Cu/Sn); 3 – Nb/Ge (Cu/Sn); 4 – Nb (Cu/Sn)

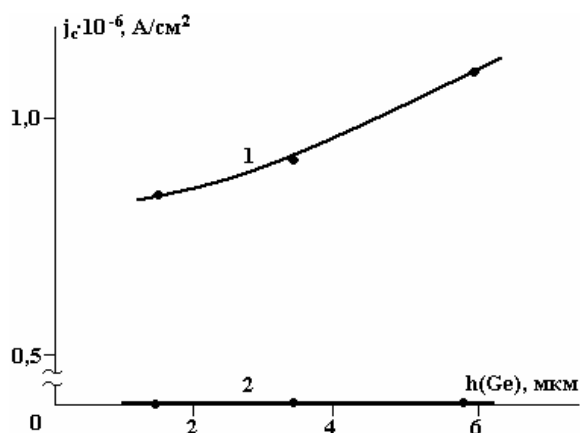


Рис. 3. Значения критической плотности тока j_c СП-фазы $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ полученной отжигом различных полислоистых металлических структур, в зависимости от толщины Ge-слоя $h(\text{Ge})$ в магнитном поле напряженностью $H=1 \text{ Тл}$. $\tau_{\text{отж}} = 12 \text{ час}$ $h(\text{Al}) \approx (10-12) \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Структуры: 1 – Nb/Ge/Al (Cu/Sn); 2 – Nb/Ge (Cu/Sn)

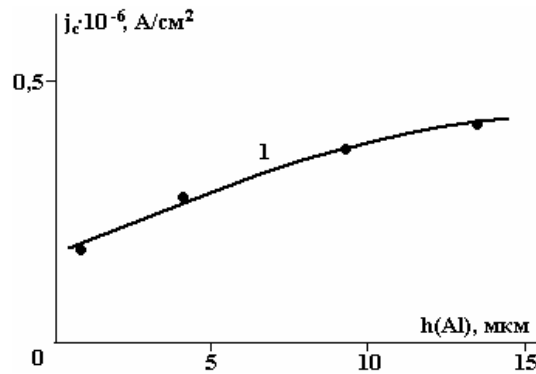


Рис. 4. Изменение критической плотности тока j_c полислоистой структуры Nb/Al/Ge в зависимости от толщины Al-слоя ($h(\text{Al})$) в поле 1 Тл. $\tau_{\text{отж}} = 12$ час; $h(\text{Ge}) \approx 7,7 \cdot 10^6$ м

Процесс формирования стабилизированной СП-фазы интерметаллида в режиме термодиффузии компонент можно проследить по росту величины j_c в зависимости от толщины Ge-слоя (концентрации атомов Ge^0) в условиях постоянства толщины стабилизирующего слоя (Al) в полислоистой исходной структуре. На рис. 3 приведены результаты изменения j_c с ростом $h(\text{Ge})$ при $h(\text{Al}) = \text{const}$, которые подтверждают, что скорость образования стабилизированной алюминием фазы интерметаллида близка к линейной зависимости (кривая 1). При полислоистой Ge-содержащей системы без стабилизирующего слоя Al (зависимость 2) критический ток СП-фазы отсутствует, поскольку она метастабильна при $T \leq 800$ К и в процессе медленного охлаждения до комнатных температур не проявляется.

На кинетику образования интерметаллидов Nb_3Al и $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ в полислоистой структуре Nb/Al/Ge, по-видимому, решающее влияние оказывает процесс образования Nb_3Al , поскольку в случае протекания процесса образования фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ величины j_c должны быть близкими к значениям $j_c = (0,8-1,1) \cdot 10^6$ А/см² (рис. 3, зависимость 1), характерным для этого интерметаллида. Однако (см. рис. 4) фактические значения j_c для отожженной системы Nb/Al/Ge оказываются в 3 раза меньше, чем для случая, когда металл-стабилизатор наносится на Ge-подслой. Это позволяет утверждать, что в случае системы Nb/Al/Ge преимущественно происходит процесс образования СП-фазы интерметаллида Nb_3Al , количество фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ оказывается малым, и поэтому на кривой рис. 4 при $h(\text{Al}) > 10 \cdot 10^6$ м намечается тенденция постоянства j_c от $h(\text{Al})$. В последнем случае, по-видимому, необходимо увеличить время отжига образцов, чтобы образовалась более плотная масса сплава Nb_3Al , которой соответствует дополнительный рост величины j_c .

Результаты рис. 3 и 4 представляют особый интерес для технологии формирования электрохимических покрытий Ge и Al на Nb. Из них следует, что для исключения балласта (не расходуемых на образование СП-фазы) металлов Ge и Al на Nb-изделиях рекомендуется наносить слои Ge и Al оптимальной толщины – $h(\text{Ge}) \approx (3-6) \cdot 10^6$ м; $h(\text{Al}) \approx (10-12) \cdot 10^6$ м для обеспечения значений j_c фазы интерметаллида $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ (где $x \approx 0,2-0,3$) на уровне значений $(0,8-1,1) \cdot 10^6$ А/см². В условиях технологической реализации на Nb-образцах предлагаемых толщин покрытий Ge и Al последние определяются временем электрохимического осаждения (при постоянстве всех остальных параметров процессов) [8, 10].

Таким образом, на основе результатов лабораторных исследований предложены технологические условия процесса электрохимического формирования полислоистых структур типа Nb/Ge/Al из неводных растворов электролитов; проведена термодиффузионная обработка этих образцов с целью формирования СП-фазы интерметаллида $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$. В магнитных полях различной напряженности (при $H \gg H_{C2(\text{Nb})}$) измерены транспортные токи I_c и рассчитаны критические плотности тока j_c слоев сверхпроводящей фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ (например, при $H = 4$ Тл $j_c = 0,24 \cdot 10^6$ А/см²).

Экспериментально установленные закономерности изменения величин j_c СП-фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ в зависимости от типа исходной многослойной металлической структуры и времени отжига позволяют заключить, что электрохимический способ формирования исходной структуры (последовательное электроосаждение Ge и Al из неводных сред на Nb-подложки) является целесообразным, более доступным и поэтому имеет право на практическую реализацию в производстве изделий и устройств, эксплуатируемых в режимах сверхпроводимости при температурах жидкого водорода (20,3 К) и жидкого гелия (4,2 К) или циклирования в интервале температур 4,2(20,3)–298 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов / Е.М. Савицкий, Ю.В.Ефимов, Я. Кружляк и др. М.: Металлургия, 1981. 480 с.
2. Ниобий и тантал / А.Н. Заликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.М. Захаров. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
3. Влияние природы электролита лужения ниобия на процесс формирования сверхпроводящей фазы и величину ее токонесущей способности / В.Д. Калугин, Е.Б. Переверзева, В.В. Козинец, И.А. Ковалев, Д.Б. Павин // Сверхпроводимость: Физика, химия, техника. Т. 5. № 8. 1992. С. 1534–1540.
4. Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Калугин В.Д. Электролитические процессы в спиртово-водных растворах германирования // Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск: УДХТУ. 1999. № 1. С. 259–261.
5. Электролитическое осаждение компонент сверхпроводящих фаз интерметаллидов со структурой А–15 / Е.Б. Переверзева, О.В. Сидоренко, Н.С. Опалева, В.И. Ларин, В.Д. Калугин // Тезисы докладов Международной конференции и выставки «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М.: Изд-во МГУ. 2001. С. 190.
6. Калугин В.Д., Науменко Т.А., Святская Т.Н. Физико-химический анализ этиленгликолевых растворов германирования и кинетика процесса на ниобиевом катоде // Украинский химический журнал. Т. 61. № 10. 1995. С. 108–114.
7. Сидоренко О., Опалева Н., Ларин В. Кінетичні та технологічні параметри процесу електролітичного осадження германію на ніобій зі спиртових розчинів з додатками води // Вісник Львівського університету. Серія хімічна, Вип. 42. Ч. 2. 2002. С. 48–51.
8. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С. Электролитическое осаждение германия из спиртовых растворов с добавками воды // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Харків: НТУ "ХПІ". № 13. 2006. С. 160–167.
9. Сидоренко О.В., Опалева Н.С., Ларин В.И. Кинетические параметры коррозионно-электрохимических процессов на алюминии и его сплаве в растворах электролитов различной природы // Вестник Харьковского национального университета. Химия. № 549. Вып. 8 (31). 2002. С. 176–181.
10. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С. Особенности кинетики и представления о механизме процесса электролитического алюминирования в ксилольных растворах // "Системи обробки інформації". Харків: Харківський університет Повітряних Сил. Вип. 2(51). 2006. С. 116–127.

Поступила 22.10.07

Summary

Formation of stable superconducting (SC) phase of intermetallid $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ ($x \cong 0.2-0.30$) by thermal annealing of multi-layer structures Nb/Ge/Al-like specimens under $T=1213\pm 20K$ in vacuum has been ascertained. The multi-layer structures had been made with the method of electrochemical concretion of Ge and Al layers on Nb (Nb is a structural foundation). The critical (I_c) currents that flow inside the specimens under the temperature He in magnetic fields $H \gg H_{c2(Nb)}$ have been measured; the critical densities of current (j_c) have been rated. The nature of (j_c)-dependence on the time of annealing, magnetizing force $H(Tl)$, layer thickness of Ge - h_{Ge} (mcm) (under $h_{Al} \approx const$) and the layer thickness of Al - h_{Al} (mcm) (under $h_{Ge} \approx const$) have been ascertained. A conclusion on technological advisability of the electrochemical-forming method of multi-layer Nb/Ge/Al-like structures in order to preparation of SC intermetallides with the thermal-diffusion method has been made.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ ПРИ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ И ЕЕ КОМПЛЕКСИРОВАНИИ С МАГНИТОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ РАСПЛАВА

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

Введение

Технологические способы внепечной обработки расплава рассматривают как приемы подготовки жидкого металла к разливку и как один из инструментов управления качеством литой продукции. С учетом многофункциональности этих способов необходимо соблюдать принцип физико-химической интеграции процессов обработки расплава при их технологической дифференциации [1]. При этом алгоритмы управления качеством продукции строятся до уровня принятия решений тем эффективнее, чем больше накоплено и систематизировано экспериментальных данных о функциональных зависимостях между внутренними структурно-кинетическими изменениями в металле и внешними структуроформирующими параметрами обработки.

Проведенные ранее во ФТИМС и ИИПТ НАН Украины совместные исследования показали, что комплексная внепечная обработка расплава в одном технологическом модуле, включающая магнитодинамическую обработку (МГДО) и электрогидроимпульсную обработку (ЭГИО), может успешно использоваться в литейном производстве для подготовки жидкого металла к разливку [2, 3]. Схема комплексного нагружения металла, которая используется в реальных условиях МГДО и ЭГИО, показана на рис. 1. При ЭГИО в расплав вводятся дискретно повторяющиеся мощные поличастотные импульсы давления. Ее функциональные возможности определяются многофакторными взаимообусловленными акустическими и гидродинамическими процессами, протекающими в расплаве в виде объемной акустической кавитации и гидродинамических течений [4, 5]. Их роль является ключевой в достижении таких эффектов обработки, как гомогенизация и рафинирование расплава, перестройка его структуры вплоть до атомарной [4, 6]. Процессы, протекающие в расплаве при МГДО, частично совпадают с процессами, протекающими при ЭГИО, но развиваются по иным механизмам [7].

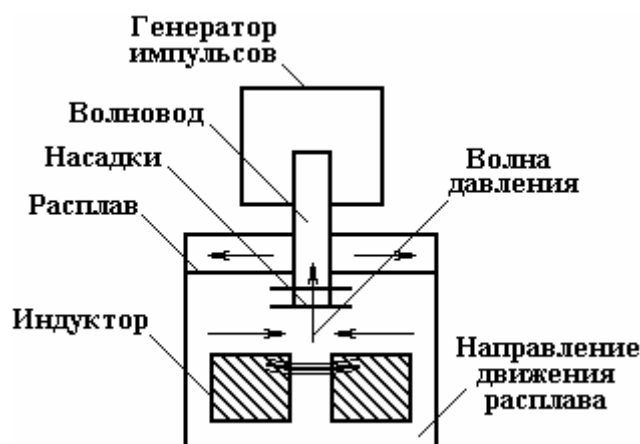


Рис. 1. Схема комплексной обработки расплава (МГДО + ЭГИО)

Ранее в работах [2, 3] исследованы физические и технологические возможности модуля, построенного по принципу совмещения МГДО и ЭГИО. Результативность комплексной обработки изучалась в натуральных экспериментах с привлечением методик металловедческого анализа, для изучения литых образцов. Такой подход позволяет судить о качестве обработанного металла, но не дает прямых данных о физических процессах, протекающих в жидкости непосредственно во время комплексной обработки. Таким образом, представляется актуальным получение дополнительной экспериментальной информации, которая позволит не только понять механизмы комплексного воздействия на жидкую среду, но и явится основой для дальнейшего построения алгоритма управления этими физическими процессами, а следовательно, и качеством литой продукции.

В данной работе эта задача решалась методом физического моделирования на прозрачной жидкости. Модельной средой выбрана вода, подогретая до 50°C , которая часто используется для решения задач физического моделирования высокотемпературных металлургических процессов. Здесь необходимо заметить, что полное моделирование гидродинамических и акустических процессов в жидком металле встречает серьезные трудности, не позволяющие построить набор основных динамических критериев подобия, принятых в гидродинамике и акустике. В большинстве случаев нет достоверных экспериментальных данных о важнейших, в этой постановке задачи, свойствах жидких металлов и сплавов, отсутствуют экспериментальные подтверждения автомодельности процессов по отношению к тому или иному критерию подобия. Нет научно обоснованных данных о кооперативном действии сил, возникающих в природе (инерционные, индукционные, гидродинамические, силы тяжести, давления, вязкости, поверхностного натяжения), что затрудняет определение условий совместимости моделирования. Как отмечено в работе [8], такая неопределенность позволяет рассматривать модели как аналогичные, а не подобные оригиналу, то есть когда есть возможность пересчета данных, полученных на модели, к данным природы с помощью критериев подобия и выбранных масштабов. Тем не менее даже частичное удовлетворение полного набора основных критериев подобия позволяет на сегодня прогнозировать сценарии протекания процессов в природе по данным модельных исследований с точностью до их аналогичности.

Проанализируем возможности обеспечения подобия исследуемых нами процессов.

Как ранее показано [3, 7], результаты обработки расплавов зависят от схем прокатки жидкого металла в МГД-устройстве, его температуры T и скорости G , а также от параметров ЭГИО (запасаемой энергии W_0 единичного импульса и частоты следования импульсов f). Как отмечено в [9], степень влияния ЭГИО можно увеличить, используя насадки на торце волновода. Им отводится ключевая роль в формировании зоны объемной акустической кавитации, геометрические размеры которой зависят от площади поршня, возмущающего жидкость. При неизменных энергетических параметрах ЭГИО и площади торца волновода S_B насадка площадью $S_H > S_B$ позволит увеличить объем зоны образования кавитационного облака. Но чрезмерное увеличение S_H за счет возрастания присоединенной массы жидкости приведет к уменьшению скорости и величины перемещения торца волновода, что ослабит эффект образования кавитации. Кроме того, две и более насадок, размещенных на определенном расстоянии друг от друга, позволят получить между ними зоны турбулизации потока за счет сопряжения волн сжатия и растяжения. Таким образом, можно получить эффект акустического насоса, способствующий дополнительному нагружению расплава.

Вышеизложенные условия были положены в основу построения модельных стендов. Постановка эксперимента предусматривала два этапа исследований, что, во-первых, значительно упростило общее количество дорогостоящих опытов, обязательных для набора статистики, и, во-вторых, позволило рассмотреть по принципу дифференциации процессы, характеризующие каждый из используемых способов обработки в отдельности. На первом этапе изучались только физические процессы при ЭГИО, на втором – процессы комплексной обработки МГДО + ЭГИО.

Условия подобия

Геометрическое подобие сводилось к условию равенства единице геометрического масштаба за счет соблюдения равенства размеров волновода, обрабатываемой емкости и активной зоны МГД-установки для модели и природы. Аналогичным образом обеспечивалось равенство единице масштаба скорости за счет обеспечения равенства линейной скорости прокатки (м/с) в канале МГД-установки природы и модели и равенства скоростей движения торца волновода. Временной масштаб обеспечивался сопоставлением характерных промежутков времени, например времени действия импульса давления при ЭГИО в природе и в модели при одинаковых энергетических параметрах ЭГИО.

Динамическое подобие рассматривалось для каждого из основных гидродинамических критериев подобия.

Число Струхала Sh характеризует инерционные гидродинамические силы, возникающие при нестационарном движении:

$$Sh = L/u_0 t, \quad (1)$$

где L – размеры тел, м; u_0 – характерные скорости тел, м/с; t – характерные промежутки времени, с.

Вышеперечисленные условия моделирования обеспечивали равенство Sh_M и Sh_N . Здесь и далее индексы "Н" и "М" показывают принадлежность к натуре или к модели.

Число Фруда рассматривается при волнообразовании на поверхности, но так как в нашем случае изучались только гидродинамические и акустические процессы в глубине объема расплава, то критерий Фруда не учитывался.

Число Эйлера Eu учитывает соотношение сил давления и сил инерции. Для безотрывного движения оно не является определяющим. В случае же возникновения кавитационных процессов его можно свести к числу кавитации α [8, 10]:

$$\alpha = 2 \frac{P_\infty - P_{\text{п}}}{P_a}, \quad (2)$$

где P_∞ – статическое давление невозмущенной среды; $P_{\text{п}}$ – давление внутри кавитационного пузырька; P_a – давление звуковой волны.

Соответствие P_∞ для модели и природы принималось в виде $P_{\infty N} = P_{\infty M}$.

Величина $P_{\text{п}}$ для воды определяется давлением насыщенного пара [10], а для природы – газовым давлением, которое на порядки может превышать давление насыщенного пара. Поэтому сопоставление величин давлений в пузырьке, который находится в воде и расплаве, на наш взгляд, является дискуссионной проблемой. Акустическое давление определяется соотношением

$$P_a = \rho C u_0, \quad (3)$$

где ρ – плотность среды; C – скорость звука.

При равенстве скоростей движения поршня u_M и u_N обеспечить равенство акустических жесткостей ρC модельной и натурной жидкостей технически невозможно. Таким образом, обеспечить равенство α_M и α_N при геометрических и временных масштабах, равных единице, также невозможно.

Число Вебера We – отношение сил поверхностного натяжения к силам инерции, которое определяют в случае изучения динамики струй, брызг, капиллярных процессов и образования каверн, равняется:

$$We = \sigma/(\rho u_0^2 L), \quad (4)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ.

Так как геометрический масштаб равен единице, то вышеперечисленные условия обеспечивали равенство $We_M = We_N$.

Равенство чисел Рейнольдса Re в нашем случае обеспечивалось равенством динамических вязкостей модели и природы $\eta_M = \eta_N$ в соотношении

$$Re = \frac{u \rho D}{\eta}, \quad (5)$$

где D – диаметр канала МГД-установки; u – скорость перемещения жидкости.

Добавим, что гидродинамическая обстановка в объеме расплава удовлетворяла условию $M < 1$, где M – число Маха.

Для соблюдения упомянутых критериев подобия проанализированы соотношения следующих показателей свойств природы и модели: динамической вязкости, плотности, поверхностного натяжения. Для металлических расплавов значения этих свойств выбраны при температуре плавления по [10–14] (табл. 1) и в расчетах использовались их средние значения.

Для воды эти же свойства приведены в табл. 2.

Таблица 1. Физические свойства натуральных сплавов вблизи точки плавления

Сплав	ρ , кг/м ³	η , мН с/м ²	σ , Дж/м ²	σ/ρ , м ³ /с ²
Сплавы на основе железа	$\frac{6600 \div 8170}{7390}$	$\frac{3,8 \div 6,3}{5,15}$	$\frac{1,65 \div 1,90}{1,78}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Сплавы на основе алюминия	$\frac{2380 \div 2410}{2400}$	$\frac{1,0 \div 1,8}{1,4}$	$\frac{0,85 \div 0,95}{0,9}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Чистый алюминий	2386	1,3	0,914	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Чистое железо	7050	5,4	1,856	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Над чертой – разбег справочных данных, под чертой – среднее значение.

Таблица 2. Физические свойства воды при различных температурах

t , °С	20	30	40	50	60	80
ρ , кг/м ³	0,9982	0,9952	0,9922	0,9902	0,9882	0,9718
η , мН с/м ²	1004	829	655	562	470	357
σ , Дж/м ²	72,58	70,99	69,41	67,72	66,04	62,50

Таким образом, данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что при условии равенства единице масштабов геометрии, времени и скорости для воды, подогретой в интервале температур 35–60°С, и расплава вблизи точки плавления удовлетворяются равенства чисел Re , Sh , We . При этом обеспечить равенство числа E_u не представляется возможным. То есть полного динамического подобия при выбранных условиях моделирования добиться нельзя.

Результаты эксперимента по первому этапу исследований и их обсуждение

В составе экспериментального стенда для моделирования физических процессов в расплаве при ЭГИО ковш с расплавом заменили прозрачной камерой, заполненной водой (рис. 2, 3). Использовались волноводы диаметрами 50 и 20 мм с приваренными на торце насадками различного диаметра и двумя насадками, разнесенными на величину их диаметра. Варьировали расстояние от торца волновода до дна камеры. Для получения более полной картины происходящих во время ЭГИО процессов обработку проводили сначала на чистой воде, затем на дно камеры помещали песок, частички шамота и подкрашивали жидкость. Задавались $W_0 = 1,25$ кДж, $f = 1,5$ Гц, время обработки составляло 1 мин. Отснятый с помощью видеокамеры материал оцифровывался программой DrDivX11 и изучался покадровым просмотром с помощью программы Light Alloy 2.9.

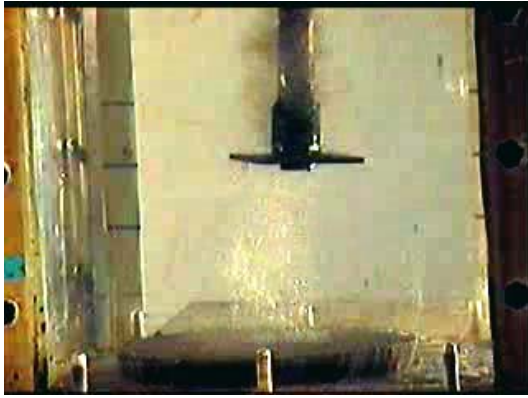
Результаты экспериментальных исследований по первому этапу показали, что насадка на торце волновода существенно активизирует кавитационные процессы и макротечения, максимальный уровень которых соответствует соотношению диаметра насадки и диаметра волновода $\sim 2,5$. Характерное движение жидкости при одиночном импульсе показано на рис. 2. Можно наблюдать, как сформированное в результате поданного импульса кавитационное облако (рис. 2,а) выбрасывается ко дну обрабатываемой емкости (рис. 2,б,в). Через время $\sim 0,6$ с кавитационное облако начинает распадаться (рис. 2,г).



а



б



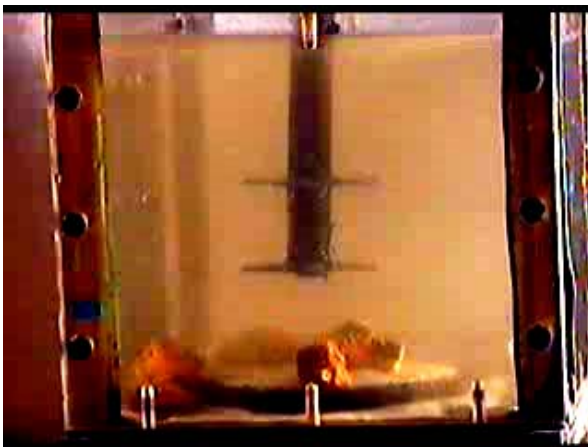
в



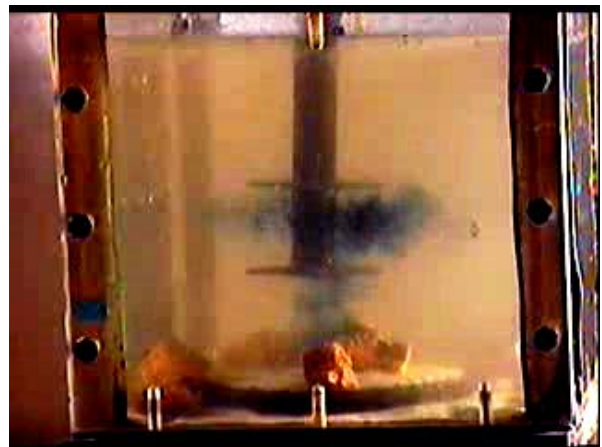
г

Рис. 2. Физические процессы в модельной жидкости при ЭГИО (динамика одиночного импульса): а – 0,05; б – 0,25; в – 0,5; г – 0,6 с

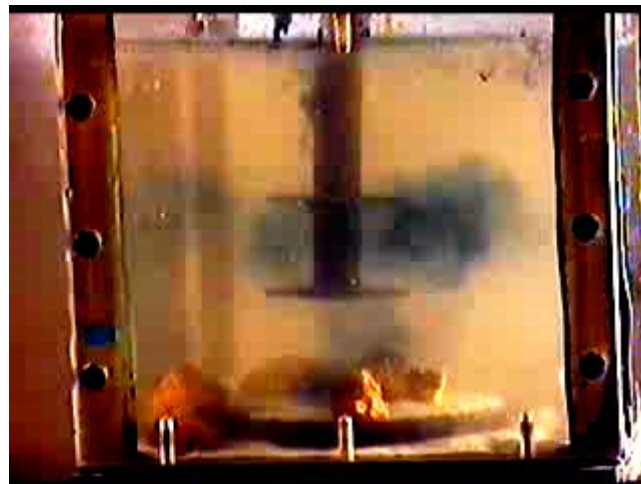
Подкрашивание воды позволило оценить скорость течений от торца волновода ко дну камеры и установить, что явно выраженные турбулентные течения возникают между двумя насадками, разнесенными на величину их диаметра. Над верхней и под нижней насадками с некоторой разницей во времени возникают интенсивные кавитационные зоны, состоящие из крупных пузырьков диаметром до несколько миллиметров. Причем при первом же импульсе от зоны насадок наблюдается интенсивное "выбрасывание" подкрашенной жидкости ко дну и в стороны (рис. 3) со скоростью порядка 0,25 м/с. Дальнейшее перемещение фронта подкрашенной жидкости происходит со скоростью 0,05 м/с.



а



б



в

Рис. 3. Характерное "выбрасывание" подкрашенной жидкости при ЭГИО: а – 0; б – 2; в – 4 с

Для частоты следования импульсов $f = 2$ Гц время полного помутнения обрабатываемого объема с водой не превышало 30 с. Оценить время перемешивания металлической жидкости, заполняющей металлургическую емкость того же объема, можно, используя соотношение

$$m = \frac{\pi d^2}{4} \rho u, \quad (6)$$

где m – масса воды в камере; d – характерный размер емкости.

Учитывая масштабы подобия, можно подсчитать, что металлический расплав с объемом, равным объему модельной жидкости, будет перемешиваться за время, превышающее 30 с в ρ_H/ρ_M раз. Таким образом, расплав алюминиевого сплава будет перемешиваться за 72 с, а железоуглеродистого сплава – за 210 с. Увеличение частоты следования импульсов пропорционально уменьшит это время.

С помощью песка и шамота, помещенных на дно камеры, оценивали глубину, на которую распространяется электрогидроимпульсное воздействие. Визуальное наблюдение показало, что явно выраженное кавитационное облако под торцом волновода выбрасывается ко дну камеры со скоростью порядка 0,25 м/с. В песке сразу же после первого импульса начинает образовываться кратер, из кусочков шамота – активно выделяться газ, даже из таких, которые расположены не под волноводом. Через несколько импульсов наблюдается их встряхивание по всей площади дна камеры. Это косвенно подтверждает факт постепенного вовлечения всего объема жидкости в процесс течения, а встряхивание кусочков шамота свидетельствует о наличии нестационарных течений.

Из опыта применения ЭГИО в литейном производстве известно, что глубина погружения волновода должна быть таковой, чтобы обрабатывался максимальный объем расплава, но не происходило разрушения днища емкости, например футеровки разливочного ковша. Поэтому в реальном технологическом процессе ЭГИО расплавов глубина погружения волновода выбирается, как правило, равной 1/3 высоты жидкого металла. Металловедческие исследования подтверждают, что при этом эффект воздействия на литую структуру и механические свойства отливок является наилучшим.

Настоящие исследования показали, что при погружении волновода с насадкой на глубину, меньшую 1/3 высоты столба жидкости, наблюдается эффект интенсивного волнообразования на ее поверхности. Кратер в песке практически не образуется, хотя наблюдается нестабильная дегазация кусочков шамота строго под торцом волновода, которые остаются неподвижными. Активное влияние на днище камеры начинается уже при глубине погружения волновода, равной 1/3 столба жидкости. При погружении на глубину 1/2 и более песок через несколько импульсов выстраивается по формам колебаний, характерным для колебаний пластин, что свидетельствует об интенсивном влиянии на днище. Таким образом, подтверждается целесообразность погружения волновода именно на глубину, равную 1/3 высоты столба жидкости в емкости.

Результаты эксперимента по второму этапу исследований и их обсуждение

На втором этапе моделировалась комплексная МГДО + ЭГИО обработка расплава. В составе экспериментального стенда применялась лабораторная установка для ЭГИО и модель МГД-установки, которые обеспечивали полное геометрическое и кинематическое подобие реальных условий. Стенд также содержал систему, регулирующую подачу, циркуляцию и слив жидкости; осветительное и регистрирующее оборудование. Использовали волновод диаметром 20 мм с насадкой. Применялись 3 из 9 исследованных ранее в работе [3] схем комплексной обработки (рис. 4), которые обеспечивали существенно разные изменения структуры и свойств литого металла. Варьировали скорость прокачки жидкости в модельном МГД-устройстве G , запасаемую энергию W_0 и частоту следования импульсов f (табл. 3). При необходимости для лучшей визуализации происходящих при обработке процессов использовали подкрашенную жидкость.

О процессах, которые происходят в жидкости при комплексной обработке по схеме А "МГД нагнетание + ЭГИО", можно судить по рис. 5,а. При ЭГИО в модельном МГД-устройстве по этой схеме с каждым импульсом появляется облачко кавитационных пузырьков под и над насадками волновода. Наибольшее облачко ($\sim 40 \text{ см}^3$) возникает под торцом волновода. Возникшие пузырьки выносятся вверх потоком из канала. На торце волновода с насадкой, вдоль волновода, в районе стенок центрального канала МГД-установки после каждого разряда возникают вихри жидкости. Возможно, это проявление взаимодействия гидродинамических течений в МГД-установке с конвективными течениями, которые вызваны импульсным воздействием ЭГИО. С увеличением скорости прокачки с 0,068 до 0,21 л/с пузырьки быстрее выносятся из центрального канала МГД-установки, вихри жидкости возникают независимо от значений G и объем зоны кавитационных пузырьков несколько уменьшается (рис. 6,а).

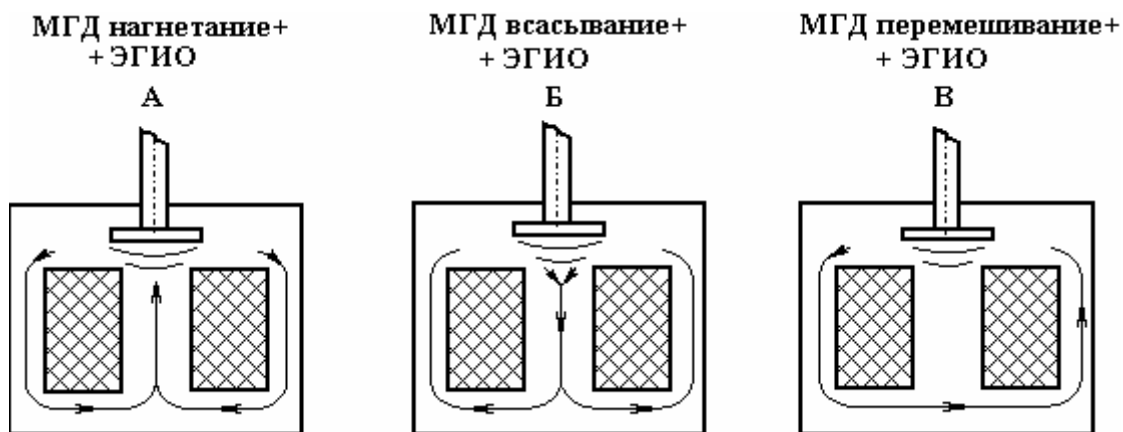


Рис. 4. Схемы комплексной обработки расплава (стрелкой показано направление движения жидкости)

Таблица 3. Параметры комплексной обработки МГДО + ЭГИО

Варьируемый параметр	№ эксперимента			
	1	2	3	4
G , л/с	0,068–0,21	0,17	0,17	0,17
f , Гц	1,5	1,5÷8	1,5	1,5
W_0 , кДж	1,1	1,1	0,6–1,6	1,6
Схема комплексной обработки	А	А	А	А, Б, В

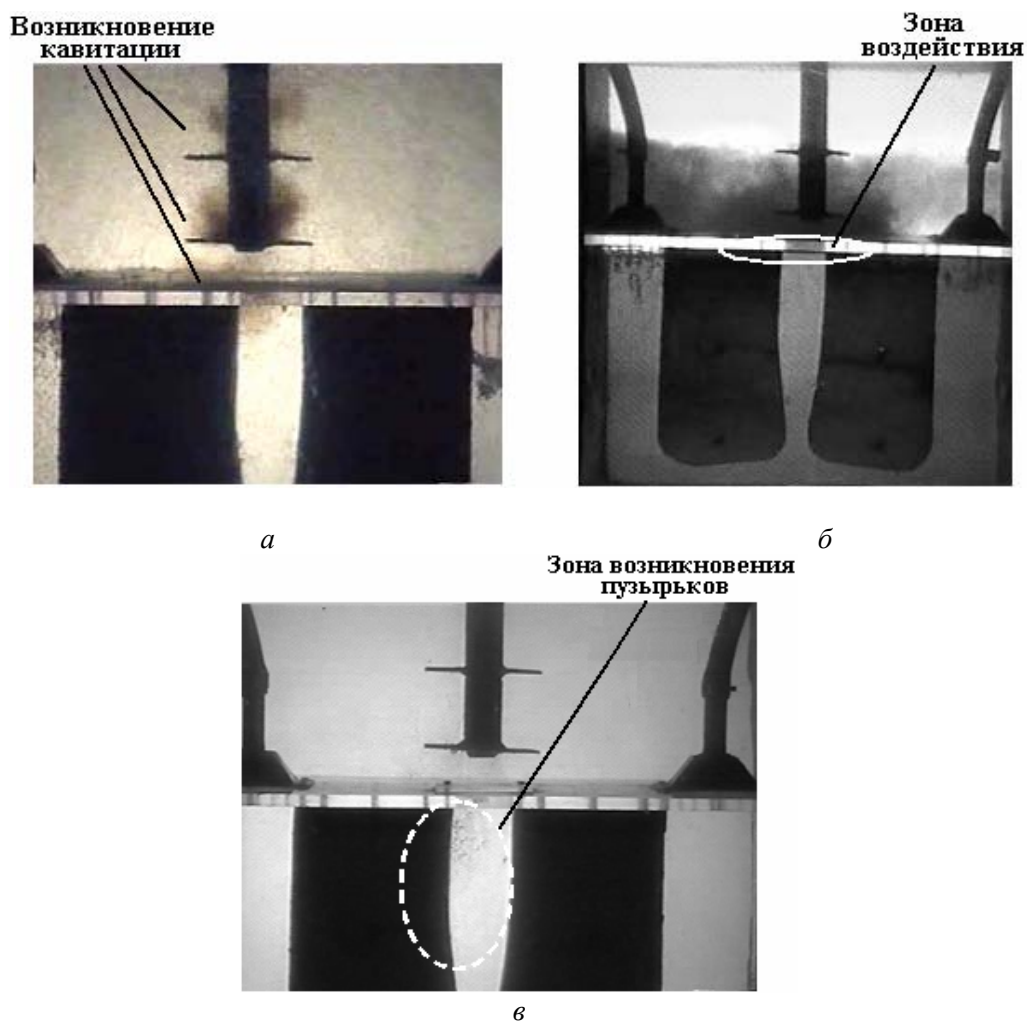
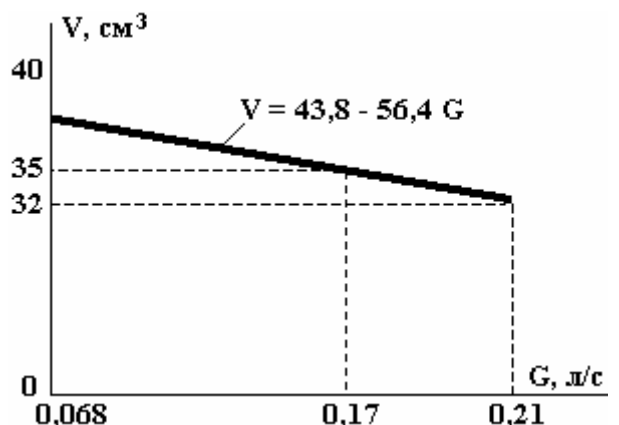
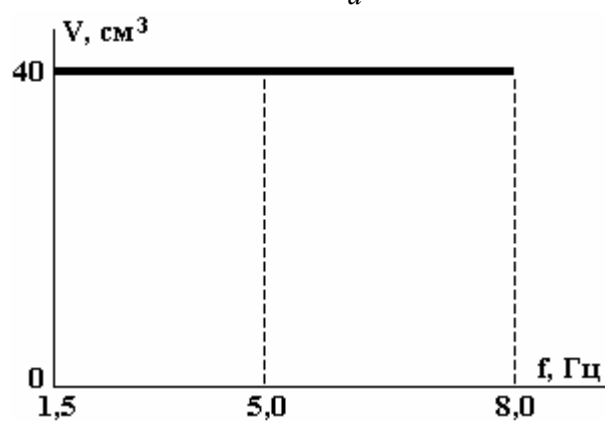


Рис. 5. Комплексная обработка (МГДО + ЭГИО) модельной жидкости

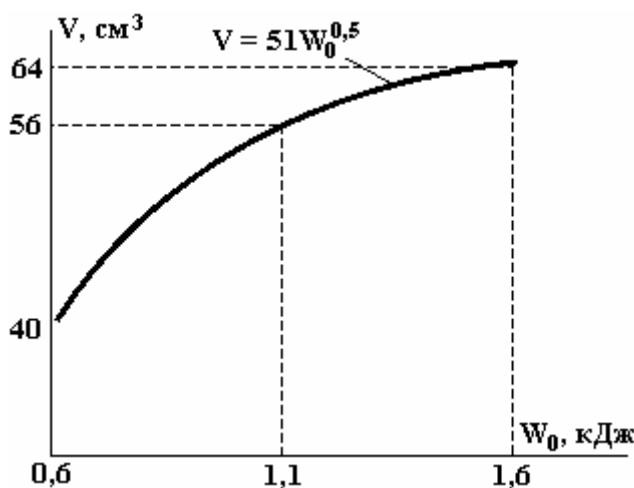
При повышении частоты f с 1,5 до 8 Гц уменьшаются размеры пузырьков, но объем зоны кавитационных пузырьков от f не зависит (рис. 6,б).



a



б



в

Рис. 6. Зависимость объема зоны кавитации: а – от скорости прокатки; б – от частоты следования импульсов; в – от запасаемой энергии единичного импульса (схема А)

С увеличением энергии импульса W_0 объем зоны возникновения кавитационных пузырьков увеличивается пропорционально $\sqrt{W_0}$ (рис. 6,в). Подкрашивание жидкости показало, что с приближением фронта подкрашивающей жидкости к торцу волновода под ним создается темная зона (рис. 5,б). Возможно, это связано с повышением концентрации краски либо с наличием какого-то оптического эффекта (вихря, области повышенного давления). Со временем цвет жидкости в камере выравнивается, в зоне под торцом волновода после каждого импульса вода темнеет только короткое

время. Время перемешивания для воды при ЭГИО в модельной МГД-установке составило 7 с. Учитывая масштабы подобия, можно подсчитать, что алюминиевый расплав того же объема перемешается за 17 с, а железоуглеродистый расплав – за 49 с.

При обработке по схеме Б "МГД всасывание + ЭГИО" с каждым импульсом происходит обильное газовыделение, образование значительного количества пузырьков, в том числе большого диаметра (до 5 мм). Основное количество пузырьков находится в центральном канале МГД-установки (рис. 5,в). Но их всплытия не наблюдается, так как для этого газовому пузырьку необходимо двигаться против гидродинамического течения. Тем самым условия для дегазации обрабатываемой жидкости не создаются. С увеличением частоты гидродинамическая картина качественно мало изменяется, но добавляется явно выраженная вибрация центрального канала.

При обработке по схеме В "МГД перемешивание + ЭГИО" с каждым подаваемым импульсом появляется облачко кавитационных пузырьков под и над насадками волновода, наибольшее облачко образуется под торцом волновода. Часть возникших пузырьков попадает в центральный канал или возникает в нем, но тут же всплывает и уносится потоком в направлении циркуляции жидкости. Каждый импульс вызывает вихри в воде под торцом волновода и в центральном канале. С увеличением частоты от 1,5 до 8 Гц картина качественно не изменяется, увеличивается только интенсивность образования кавитационных пузырьков.

Таким образом, сопоставление результатов по схемам А, Б, В показывает, что направление прокачки существенно влияет на процессы, приводящие к изменению структуры и свойств жидкости. Обработка по схеме А приводит к образованию более мелких пузырьков, чем по схемам Б и В. Вероятность схлопывания мелких пузырьков гораздо выше, чем крупных. Следовательно, во время обработки по этой схеме можно реализовать интенсивный процесс схлопывания пузырьков с генерацией в близлежащую микрону расплава высоких давлений. А это, как отмечается в работе [4], способствует локальному переохлаждению расплава, дополнительному зародышеобразованию при кристаллизации и, в конечном итоге, измельчению литой структуры. Обработка по схемам Б и В позволяет "накачать" газом пузырьки до более крупных размеров. Значит, здесь более вероятен эффект газоудаления и возможность получения большей плотности отливок. Результаты металлургических исследований [3, 7] это подтверждают. Для того, чтобы дать возможность газовым пузырькам всплывать на поверхность расплава при работе по схеме Б, можно дополнительно использовать режим периодического включения МГД-установки.

Выводы

Достичь полного подобия процессов, вплоть до идентичности, при моделировании комплексной ЭГИО + МГДО обработки металлических расплавов на воде или на другой модельной среде нельзя вследствие разнообразия последних и их различной природы.

Вместе с тем можно обеспечить частичное удовлетворение набора основных критериев подобия, что позволяет описывать сценарии протекания процессов в натуре по данным модельных исследований с точностью до их аналогичности.

Качественно оценить происходящие при ЭГИО процессы: возникновение кавитационного облака, перемещение его от торца волновода ко дну емкости со скоростью порядка 0,25 м/с, возникновение гидродинамических течений нестационарного характера (скорость порядка 0,05 м/с) в обрабатываемом объеме.

Оптимальное соотношение диаметров насадки и волновода определено ~ 2,5.

Подтверждена целесообразность погружения волновода при ЭГИО на глубину 1/3 высоты столба жидкости.

Определены зависимости объема возникающих при комплексной МГД и ЭГИО обработке кавитационных зон от технологических параметров обработки: скорости прокачки жидкости, запасаемой энергии и частоты следования импульсов при ЭГИО.

Определены наиболее эффективные схемы комплексной МГДО+ЭГИО обработки (схемы "МГД нагнетание + ЭГИО" и "МГД перемешивание + ЭГИО"), которые обеспечивают максимальную степень дегазации модельной жидкости, что в совокупности с полученными ранее металлургическими результатами дает возможность рекомендовать эти схемы для дальнейшего практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Найдек В.Л.* Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового использования // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя: Сб. науч. трудов. К., 1998. С. 133–155.

2. Дубоделов В.И., Середенко В.А., Фикссен В.Н., Слажнев Н.А., Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Крептюк Я.В. Оценка технологической эффективности режимов комплексной магнитодинамической и электрогидроимпульсной обработки алюминиевых сплавов // Процессы литья. 2006. № 3. С. 81–86.
3. Дубоделов В.И., Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Середенко В.А., Фикссен В.Н., Гумененко Н.К., Слажнев Н.А., Крептюк Я.В. Многофункциональный технологический модуль как инструмент повышения качества отливок // Литейное производство. 2006. № 6. С. 33–36.
4. Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Синчук А.В. Функциональные возможности электрогидроимпульсной обработки расплава в ковше // Электронная обработка материалов. 2006. № 5. С. 55–61.
5. Цуркин В.Н., Синчук А.В., Крептюк Я.В., Дегтев Ю.Н. Исследование кавитационных возмущений в жидком металле, подвергнутом электрогидроимпульсной обработке // Процессы литья. 2007. № 4. С. 9–15.
6. Цуркин В.М., Волков Г.В., Синчук А.В. Вплив електрогідроімпульсної обробки розплаву на елементи різних структурних рівнів в металі // Металознавство та обробка металів. 2004. № 4. С. 37–43.
7. Дубоделов В.И., Грабовый В.М., Середенко В.А., Фикссен В.Н., Цуркин В.Н., Волков Г.В. Технологические возможности внепечной комплексной магнитогидродинамической и электрогидроимпульсной обработки расплава // Процессы литья. 2005. № 3. С. 10 – 16.
8. Войткунский Я.И., Фадеев Ю.И., Федяевский К.К. Гидромеханика. Учебник. Л., 1982.
9. Декл. пат. № 20685 Украина, МПК В22D 27/08. Способ обработки расплава металла / В.И. Дубоделов, В.М. Грабовый, Н.К. Гумененко, В.А. Середенко, В.Н. Фикссен, В.Н. Цуркин, Я.В. Крептюк, Н.А. Слажнев; Опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учебное пособие. В 10 т. Т.VI. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М., 1986.
11. Таблицы физических величин. Справочник / Под. ред. И.К. Кикоина. М., 1976.
12. Физическая энциклопедия. Т.1. М., 1988.
13. Физический энциклопедический словарь. Т.1. М., 1960. 588 с.; Т.3. 604 с.
14. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М., 1979.

Поступила 25.10.2007

Summary

By the method of modelling on transparent liquids physical processes in metallic fusion during electrohidropulse treatment and in complex with magnitodinamic treatment are explored. Size of speed of moving cavitation clouds and speeds of unstationary hydrodynamic streams at electrohidropulse treatment are determined, expedience of immersion of waveguide on the depth of a 1/3 height of liquid column in a tank is confirmed. Dependence of volume of cavitation area from the parameters of complex treatment is set. The charts of complex treatment, which provide the maximal degree of degassing of model liquid, are set.

ГИДРОЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ

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

**Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md*

Введение. Интерес ученых к проблеме прямого использования энергии электрических и магнитных полей в различных отраслях народного хозяйства, в науке и технике в последние десятилетия значительно возрос. Успешно применяются магнитные и электрические воздействия на гомо- и гетерогенные среды в целях преобразования энергии [1, 2], управления биологическими [3] и физико-химическими процессами в различных электротехнологиях [4]. Для более эффективного использования электромагнитных полей в практических целях необходимо всесторонне и глубоко изучить процессы их взаимодействия с веществом. В этом отношении значительные успехи достигнуты в области физики твердого тела, а также в магнитной гидродинамике (МГД), изучающей взаимодействие внешних магнитных полей с проводящими жидкими средами (жидкими металлами, плазмой). В стадии эволюции находится другое направление – электрическая гидродинамика (ЭГД), предметом которой является исследование процессов, связанных с влиянием электрических полей на гидромеханическое состояние жидкостей и газов. Наибольшие успехи достигнуты в области жидких диэлектриков [2, 4–8].

Неотъемлемая часть магнито- и особенно электрогидродинамики – подобласть конвективных явлений, физическая суть которых состоит в самопроизвольном движении жидких сред под действием рассматриваемых полей. Магнитная конвекция наблюдается в так называемых ферромагнитных жидкостях [9], искусственно создаваемых в лабораторных условиях, суспензиях ферромагнитных порошков на основе несущих жидких диэлектриков (керосина, трансформаторного масла и других жидкостей).

Об актуальности феррогидродинамики [9] говорят такие ее возможные применения, как магнитные подвески, различного рода модуляторы, гироскопы, автоматические выключатели в электротехнике, медицинская диагностика, интенсификация теплообмена, преобразование энергии и др. [10].

Не меньший интерес представляют электроконвективные явления (электрическая конвекция). В частности, обсуждаются вопросы их применения для преобразования механической [2] и тепловой [11] энергий в электрическую. Создана теоретико-экспериментальная основа для использования электрических полей в целях интенсификации тепло- и массообменных процессов в жидкостях и газах [5].

Несомненное значение имеют исследования влияния электрических полей на жидкие среды и с научно-познавательной точки зрения, в частности для раскрытия физико-химических свойств жидкостей [12], в том числе применительно к гидрологическим явлениям [13]. Вместе с тем указанные области – МГД и ЭГД – это лишь отдельные предельные случаи электромагнитной гидродинамики (ЭМГД). В тени остается широкое поле исследований в области «промежуточных» по электрофизическим параметрам сред – полупроводниковых. Речь идет о водных растворах солей и электролитов [12, 13], суспензиях, получаемых на основе проводящих или полупроводящих твердых частиц [14], и т. д.

Слабо изучено совместное воздействие электрических и магнитных полей на механику жидкостей. Исследования в этих областях откроют новые перспективы в использовании гидроэлектромагнитных (ГЭМ) явлений, возникающих при указанном воздействии.

В данной работе преследуется цель кратко осветить некоторые вопросы совместного воздействия скрещенных электрических и магнитных полей на гидромеханику слабопроводящих жидкостей

(растворов) применительно к практическим приложениям электромагнитной конвекции и выяснению ее физического механизма.

1. О перспективах применения скрещенных электрических и магнитных полей в гидромеханике и о некоторых аспектах гидроэлектромагнитных явлений. Отдельные влияния скрещенных электрических и магнитных полей на гидродинамику растворов применительно к конвективному теплообмену рассмотрены авторами в [14]. В работе [15] предложены методы применения скрещенных полей для разделения носителей зарядов в плазме и получение электрической энергии. Предпринимаются также попытки использовать аналогичные методы для опреснения воды [16]. Большое внимание уделяется вопросам взаимодействия скрещенных электрических и магнитных полей с плазмой, в частности применительно к вопросам солнечно-земной физики [17].

Несмотря на сравнительно большое количество работ о влиянии скрещенных магнитных и электрических полей на различные процессы, многие аспекты данной проблемы либо совсем не изучены, либо слабо освещены в литературе. Прежде всего это относится к переменным во времени полям, а также к полям различной конфигурации. До конца не осмыслен физический механизм конвективных явлений, вызванных внешними скрещенными полями. Практически не изучены вопросы устойчивости равновесия и особенности конвекции в жидкостях при наличии таких полей. Кроме того, как известно, рассматриваются вопросы о влиянии электрических и магнитных полей, в том числе и скрещенных, на процессы кристаллизации. Однако до сих пор еще не ставился вопрос о роли возможных гидроэлектромагнитных явлений в этих процессах. То же самое относится к воздействию указанных полей на биологические объекты, поскольку ткани живых организмов содержат жидкость, представляющую собой по существу растворы различных веществ (с интересующей нас точки зрения важно, что эта жидкость может вступить в гидродинамическое взаимодействие с внешними полями). Учитывая некоторые общие структурные свойства плазмы и сильных растворов, заметим также, что изучение влияния электромагнитных полей на растворы может иметь значение и для некоторых вопросов физики плазмы.

Это и требующая своего решения уже упомянутая проблема опреснения воды, а также борьба с накипеобразованием, процессами разделения фаз и, наоборот, их перемешивания. В этих направлениях многообещающим представляется применение скрещенных электрических и магнитных полей. И снова возникает вопрос о влиянии гидроэлектромагнитных явлений на упомянутые процессы. Для изучения этих явлений необходима классификация причин их возникновения. Такая классификация станет возможной по мере изучения и раскрытия соответствующего физического механизма, основу которого составляют движущие силы гидроэлектромагнитной конвекции.

2. Электромагнитные силы, действующие на жидкую (неметаллическую) среду. Вопрос о силах, называемых также пондеромоторными, в гидромеханике жидкостей во внешних электромагнитных полях (ЭМП) является основным. При их вычислении, в принципе, можно было бы исходить из сил, действующих на отдельные частицы вещества, соответствующим образом просуммировав их. Сам же вопрос о движении отдельной частицы в электромагнитных полях весьма сложен и не решен для произвольного случая. В этой связи гораздо эффективнее является термодинамический подход при вычислении сил. Не в слишком быстропеременных ЭМП ($\nu < 10^8$ Гц) общая сила, действующая на единицу объема жидкой среды, складывается из двух составляющих (в системе СИ) [18]: магнитной

$$\vec{f}_m = \vec{j} \times \vec{B} - \frac{1}{2} H^2 \nabla \mu + \frac{1}{2} \nabla \left[H^2 \gamma \left(\frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right)_T \right] + (\epsilon_r \mu_r - 1) \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\vec{E} \times \vec{B}}{c^2} \right] \quad (1)$$

и электрической

$$\vec{f}_e = \rho \vec{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \epsilon + \frac{1}{2} \nabla \left[E^2 \gamma \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \gamma} \right)_T \right], \quad (2)$$

где ϵ , μ , ϵ_r, μ_r – абсолютные и относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости соответственно, γ – плотность среды; остальные обозначения общеприняты. Результирующая сила определяется суммой (1) и (2): $\vec{f} = \vec{f}_m + \vec{f}_e$. При этом необходимо делать различие между электромагнитными полями как взаимопорождающимися, так и независимыми электрическим и магнитным, создаваемыми независимыми внешними источниками.

Под ЭМП будем подразумевать именно последний случай.

Первые слагаемые в (1) и (2) представляют собой силы, действующие на единицу объема с плотностью тока \vec{j} и плотностью заряда ρ со стороны магнитного и электрического полей соответственно. Вторые – силы, обусловленные неоднородностями сред по μ и ϵ соответственно (силы, действующие на «связанные» «магнитные» и электрические заряды). Третьи члены – это магнито- и электрострикционные силы; в конвективных явлениях в замкнутых областях прямой роли они не играют ввиду их потенциальности [5]. Последний член в (1) связан с тем, что при термодинамическом выводе первых трех учитывается и импульс самого поля. Для того чтобы получить силу, действующую «в чистом виде» только на вещество, необходимо вычесть силу, связанную с потоком импульса самого поля (сила Абрагаама). Отсюда и возникает указанное слагаемое, называемое обычно силой Абрагаама. Эта сила, как правило, мала, и ею обычно пренебрегают, однако в оценочных целях на первых порах ее сохраним. В дальнейшем в (1) и (2) можно пренебречь вторыми и третьими слагаемыми справа, ввиду того, что будем рассматривать, во-первых, немагнитные жидкости ($\mu = \mu_0 = \text{const}$) и, во-вторых, изотермические условия, когда нет основания ожидать градиента по диэлектрической проницаемости. Таким образом, предстоит оценить роль отдельных составляющих в следующем выражении для силы

$$\vec{f} = \vec{j} \times \vec{B} + \rho \vec{E} + (\epsilon_r \mu_r - 1) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\vec{E} \times \vec{H}}{c^2} \right). \quad (3)$$

Оценки показывают, что учет силы Абрагаама необходим при частотах внешнего поля $\geq 10^5$ Гц и напряженностях внешних электрического и магнитного полей ~ 1 кВ/см и $H \cdot 10^2$ Э соответственно. В этой связи следует заметить, что эффекты, порождаемые силой Абрагаама, представляют физический интерес и подлежат изучению. Для растворов кулонова сила ρE , казалось бы, не должна играть какую-либо существенную роль ввиду ограниченности возможных значений напряженности электрического поля сравнительно большой удельной проводимостью растворов (по сравнению с жидкими диэлектриками). Однако необходимо иметь в виду, что вследствие электроконцентрационных эффектов [19] большими могут оказаться плотности объемных зарядов ρ . Вообще же сила $\rho \vec{E}$ косвенно может быть оценена по плотности тока проводимости $\vec{j}_n = \sigma \vec{E}$ и подвижности ионов k , обуславливающих этот ток, по формуле

$$\rho \vec{E} \sim \vec{j} / k = (\sigma / k) \vec{E}. \quad (4)$$

Численные оценки свидетельствуют о том, что эта сила также может играть существенную роль в гидроэлектромагнитных явлениях.

Перейдем к обсуждению первого члена в формуле (3), в которой характерно то, что \vec{j} представляет собой плотность полного тока, в общем случае определяемую выражением [20]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \rho \vec{V} + \frac{\partial(\epsilon \vec{E})}{\partial t} + D^- \nabla \rho^- - D^+ \nabla \rho^+ + \nabla \times (\vec{P} \times \vec{V}), \quad (5)$$

где D^\pm – коэффициенты диффузии носителей зарядов плотностями ρ^\pm ; \vec{V} – гидродинамическая скорость; \vec{P} – вектор поляризации среды. Первое слагаемое в (5) – это обычный омический ток, второе – конвективный ток, третье – ток смещения; следующие два члена – токи диффузии отрицательных и положительных ионов. Последнее слагаемое – это вихревой конвективный ток смещения [20].

Видно, что плотность тока в виде (5) в общем случае может породить шесть дополнительных «лоренцовых» сил, оценка которых связана, прежде всего, с оценкой отдельных слагаемых в (5) и представляет предмет дальнейших исследований; здесь важными могут оказаться все члены выражения (5), но в первую очередь, конечно, – ток сквозной проводимости, поскольку на пороге возникновения конвективных явлений вклад других токов, в частности конвективных, пренебрежимо мал. Имея в виду в дальнейших исследованиях случай переменных полей, должное внимание следует уделить и токам смещения, отношение которых к токам проводимости выглядит следующим образом:

$$j_{\text{см}} / j_{\text{пр}} \sim \tau / t_0 = \tau v, \quad (6)$$

где $v = l/t_0$ – частота подаваемого напряжения, $\tau = \epsilon/\sigma$ – время электрической релаксации. При частотах $\geq 10^5$ Гц токи смещения могут внести существенную поправку в суммарный ток.

Авторы стремились в общих чертах охарактеризовать вопрос о силах, которые могут явиться причинами гидроэлектромагнитных явлений. Однако по своей физической сущности этот вопрос представляется почти неисчерпаемым. В переменных электрических и магнитных полях в физическую игру вступают факторы, которые могут иметь большое (если не решающее) значение в конвекции. Сюда следует отнести, во-первых, изменение диэлектрической проницаемости с частотой, во-вторых, структурные изменения типа «встряхивания ионных шуб» и связанные с этим явления резонансного характера.

Таким образом, в теоретическом плане предстоит рассмотрение целого комплекса сложных и интересных физических задач, решение которых прольет свет на пути успешного практического применения гидроэлектромагнитных явлений.

3. Некоторые предварительные экспериментальные данные о конвекции, обусловленной скрещенными электрическим и магнитным полями. Общепринято считать, что при силах тока порядка десятков миллиампер на квадратный сантиметр и напряженности магнитного поля порядка сотен эрстед вряд ли наблюдаемы какие-либо конвективные явления. И действительно, наложение постоянных во времени электрических и магнитных полей указанных параметров, как показали проведенные опыты, не выявляет гидродинамических эффектов. Переменные поля также не приводили к заметным эффектам.

В дальнейшем были проведены более тщательные эксперименты с расширением диапазона физических характеристик полей. Экспериментальная установка представляла собой ячейку (80x50x10) мм, заполненную раствором поваренной соли с добавками, визуализирующими движение жидкости. Использовалось переменное магнитное поле (вначале промышленной частоты), получаемое в зазоре лабораторного трансформатора мощностью 800 Вт. Направление постоянного электрического поля (тока) было перпендикулярным к магнитному. Установлено, что экстремальные значения токов (вплоть до электролиза) и напряжений также не вызывали какие-либо упорядоченные движения в жидкости.

Определенные физические соображения о движении заряженных частиц в переменных электрических и магнитных полях, подкрепленные теоретическими расчетами, привели нас к идее синхронизации полей, то есть совпадающих по фазе. С этой целью была специально собрана и экспериментально подобрана соответствующая электрическая схема. В результате зарегистрированы упорядоченные и весьма интенсивные гидродинамические потоки ячеистой структуры. Примечательными при этом являются два эффекта указанного движения: 1) стабильность движений при сколь угодно больших (до экстремальных) значениях напряженности полей и 2) резкое изменение направления движения жидкости с изменением направления электрического поля. Эти явления пока не находят четкого количественного объяснения. В известной литературе также не удалось обнаружить описания подобного рода эффектов.

Вместе с тем эффект 2) свидетельствует о том, что движущей силой электромагнитной конвекции является первое слагаемое (1): $\vec{j} \times \vec{B} = \sigma \vec{E} \times \vec{B}$. Первый эффект говорит о сильной устойчивости рассматриваемого течения, напоминающего в этом смысле куэттовское вращение жидкости между двумя соосными цилиндрами, вращающимися в одинаковом направлении при большей угловой скорости наружного цилиндра, чем внутреннего [21].

С практической точки зрения представляет интерес создание одномерных потоков (насосы), изучение влияния движения на тепло- и массоперенос. Не исключена возможность, что жидкость становится неньютоновой и полями «смываются» пограничные слои, это должно привести к значительному усилению переносных процессов. Важно также знание распределения объемной концентрации солей для выяснения роли гидроэлектромагнитных явлений в разделении фаз.

Выводы

1. Приведен краткий обзор литературных данных о взаимодействии электромагнитных полей с жидкостями.
2. Обсуждены физические аспекты гидроэлектромагнитных явлений и их движущие силы.
3. Приведены предварительные экспериментальные данные, проливающие свет на физические особенности гидроэлектромагнитных явлений, и их возможные приложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магнито-гидродинамическое преобразование энергии. Открытый цикл / Под редакцией Б.Я. Шумяцкого и М.Петрика. М.: Наука, 1979.
2. Рубашов И.Б., Бортников Ю.С. Электрогазодинамика. М., 1971.

3. Чугаевский Ю.В., Федоренко Н.Е. Стресс и импульсная радиация // Стресс и адаптация. Кишинев: Штиинца, 1978.
4. Tănăsescu F., Bologa M., Cramariuc R. Electrotehnologii. Editura Academiei Române, București, 1999 (v.1), 2002 (v.2).
5. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
6. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей, М.: Наука, 1979.
7. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электродинамические течения в жидких диэлектриках. Л.: Изд. ЛГУ, 1989.
8. Zhakin A.I. Electrohydrodynamics. Kursk University Press, Kursk, 1996.
9. Фертман В.Е. Магнитные жидкости – естественная конвенция и теплообмен. Минск: Наука и техника, 1978.
10. Материалы 8-го рижского совещания по магнитной гидродинамике. Т. 1–3. Рига, 1975.
11. Гросу Ф.П., Болога М.К. Одномерные термоэлектродинамические течения. Магнитная гидродинамика, №1, 1974.
12. Шульман З.П. и др. Электрореологический эффект. Наука и техника, Минск, 1972.
13. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. Электромагнитная гидрофизика и природные явления, Т.1,2. Спб., 1994, 1995.
14. Булум Э.Я. и др. Тепло- и массообмен в электромагнитном поле. Рига, 1967.
15. Зисман А.Б. Авт. св-во СССР, СО2 в Л/00, В03 С1/08 №36, 1981.
16. Слесаренко В.Н. Современные методы опреснения морских и соленых вод. М.: Энергия, 1973.
17. Акасофу С.М., Чепмен С. Солнечно-земная физика, Т. 2. 1975.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1957.
19. Остроумов Г.А. Электрохимия. Т. 2. № 3. 1968.
20. Пановский В., Филипс М. Классическая электродинамика. М.: Физматгиз, 1963.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

Поступила 05.11.07

Summary

Macroscopic motion of weakly conducting liquids under mutual influence of hydrodynamic, electric, and magnetic fields is considered. Physical peculiarities and mechanisms of appearing hydroelectromagnetic convection as well as its applications are discussed.

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ТКАНИ ИЗ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПЛАЗМЕ ВОЗДУХА

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр.Ф.Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, evk@isuct.ru*

Введение

Загрузочный эффект при плазмохимическом травлении проявляется в уменьшении скорости травления материала с увеличением его количества, начиная с какого-либо граничного значения. Появление эффекта загрузки первоначально связывали с уменьшением числа химически активных частиц (ХАЧ), приходящихся на единицу площади обрабатываемой поверхности [1, 2]. При этом считалось, что скорость образования ХАЧ не меняется. Позднее пришли к выводу, что эффект загрузки связан с появлением газообразных продуктов гетерогенных реакций и изменением свойств поверхности, ограничивающей плазму (граничных условий для активных частиц) [3, 4]. В результате меняются физические параметры плазмы, скорости генерации активных частиц и скорость целевого процесса. Этот эффект может играть решающую роль при модифицировании полимерных пленок и тканей в промышленных реакторах, где плазма полностью ограничена химически реагирующими поверхностями. Эффект загрузки сегодня мало изучен. Большинство работ в этой области посвящено исследованию скоростей травления материалов для достижения оптимальных значений [5–7]. Данные об изменении скоростей образования газообразных продуктов и их соотношений, связанном с различием в площади обрабатываемой поверхности, имеются лишь для полиимидной пленки при действии плазмы кислорода [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния эффекта загрузки на кинетику стационарного процесса травления и образования газообразных продуктов при действии плазмы воздуха на поверхность ткани из волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [9]. Плазма создавалась путем зажигания разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе из стекла марки С–49. Давление плазмообразующего газа в реакторе варьировалось от 50 до 200 Па, а сила тока – от 20 до 110 мА. Постоянные параметры таковы: линейная скорость потока газа в пересчете на нормальные условия – 30 см/с, температура образца – 357 К, время обработки – 10 мин. Объектом исследования стала отечественная лавсановая ткань из комплексных нитей, характеризующаяся средней толщиной 124 мкм (ТУ 81476). Параметры ткани, определенные на растровом электронном микроскопе "Tesla BS-300", следующие: диаметр нити – 220 мкм, зазор между нитями – 20 мкм, средний диаметр моноволокна в нити – 18,5 мкм, удельная плотность – 7,2 мг/см². Образцы ткани размещали в виде цилиндра на термостатируемой стенке реактора в области положительного столба. Длину образующей цилиндра из ткани изменяли в пределах 2–16 см. При этом положение одного из краев образца оставалось неизменным, площадь обрабатываемого материала увеличивалась от 20,5 до 164 см², а доля поверхности реактора, закрытая тканью, – от 6 до 50% (рис.1).

Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла $1 \cdot 10^{-4}$ г. Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировались на масс-спектрометре ИПДО-2А с датчиком РМО-4С.

Обсуждение результатов

Согласно результатам масс-спектральных измерений, при всех указанных условиях расходуется кислород, продуктами деструкции являются молекулы CO₂, CO, H₂O и H₂. В воздухе не обнаружено азотсодержащих продуктов травления и расходования азота, молекулы NO – стабильные продукты горения разряда.

На рис. 2 для давления 100 Па и тока разряда 80 мА приведены средние скорости убыли

массы W , найденные как отношение потерь массы всем образцом к его площади, а на рис. 3 при тех же условиях – скорости расходования O_2 и образования газообразных продуктов W_i . В пределах воспроизводимости результатов выделение продуктов с учетом кислорода, расходуемого на окисление материала, полностью определяет экспериментально измеренные скорости убыли массы. С ростом величины загрузки в 8 раз суммарная мольная доля продуктов в газовой фазе увеличивается от 0,21 до 0,31. Удельные скорости всех процессов снижаются (для убыли массы ~ в 5 раз), асимптотически приближаясь к постоянному значению. Если механизмы протекающих процессов остаются неизменными, то выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу кислорода должны сохраниться.

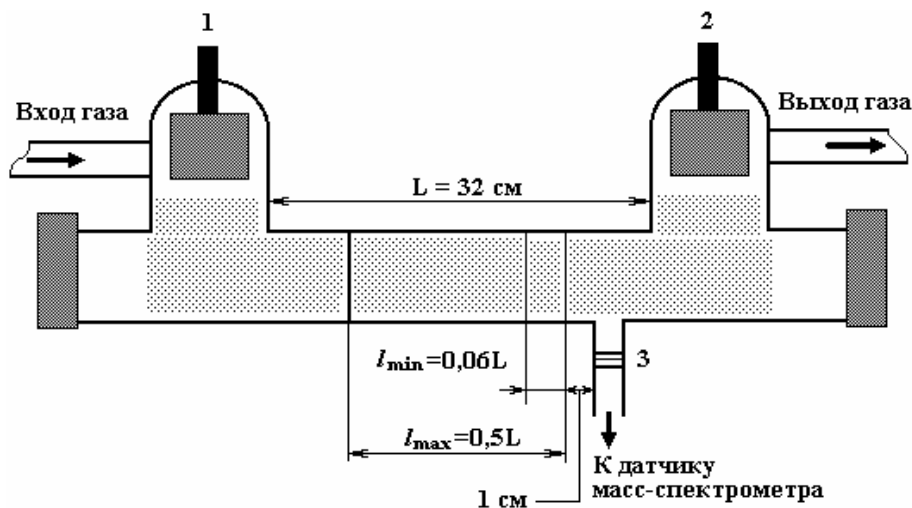


Рис. 1. Фрагмент схемы экспериментальной установки: 1 – катод, 2 – анод, 3 – диафрагма. l_{min} и l_{max} – минимальный и максимальный размеры образующей образцов соответственно

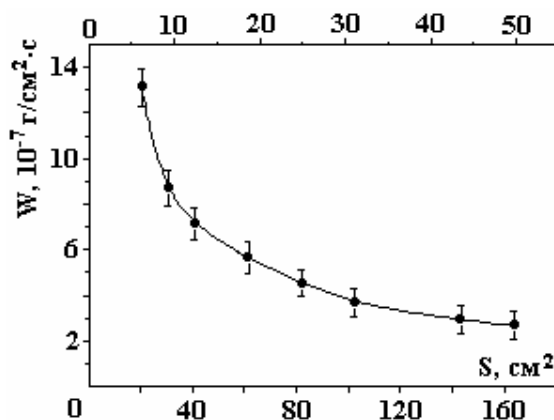


Рис. 2. Скорость убыли массы ткани ПЭТФ в зависимости от степени загрузки реактора (%)

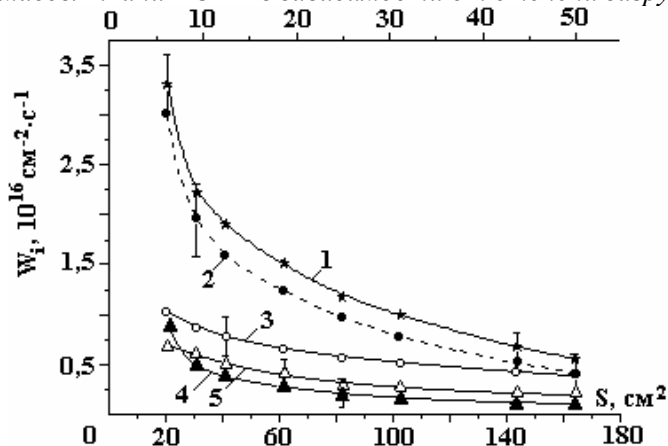


Рис. 3. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от степени загрузки реактора (%)

Исследования [10–14] показали, что по зависимостям выходов продуктов травления полимерных материалов от параметров плазмы (плазмообразующий газ–кислород, воздух) все их можно разделить на две группы. В первую группу можно включить молекулы CO_2 и H_2O , выходы которых примерно постоянны либо линейно увеличиваются. Во вторую – молекулы CO и H_2 . Их выходы не зависят от тока разряда, но нелинейно падают с ростом давления, причем при переходе в зону послесвечения выход молекул H_2 резко снижается и проявляет от давления иную зависимость. Вклад канала, приводящий к образованию CO и H_2 , растет при переходе от плазмы O_2 к плазме воздуха. Для скоростей образования молекул CO_2 , H_2O и частично H_2 существует относительно простая линейная связь со скоростью образования атомов O в плазме. Для молекул CO корреляций со скоростями образования активных агентов плазмы (атомов O , метастабильных молекул O_2 , ионов, квантов ВУФ-излучения) установить не удалось. Поэтому пришли к выводу, что наблюдаемые закономерности связаны с особенностями механизмов реакций в твердой фазе. Однако остается тот факт, что скорости образования и выходы CO и H_2 обратно и сильно нелинейно связаны с давлением (потоком на поверхность молекул кислорода в основном состоянии).

Мы рассчитали выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу O_2 ($\varphi_i = W_i/W_{\text{O}_2}$) и представили их на рис. 4. С увеличением площади обрабатываемой поверхности происходят симбатные изменения выходов продуктов, соотношение каналов деструкции материала меняется в пользу канала с образованием CO и H_2 . При этом выходы CO и H_2 растут гораздо быстрее, чем снижаются выходы CO_2 и H_2O . Очевидно, что такое перераспределение каналов является следствием изменения состава плазмообразующего газа. Действительно, кислород расходуется на реакции, его парциальное давление в значительной мере снижается, в то же время исходный газ при травлении материала разбавляется продуктами деструкции. По результатам измерений в области, расположенной за образцом, с увеличением степени загрузки от 6 до 50% отношение суммарного парциального давления продуктов травления к парциальному давлению молекул O_2 выросло от 3 до 14. Таким образом, даже тогда, когда доля поверхности реактора, занятая материалом, относительно низкая, травление ткани ПЭТФ происходит в сложной многокомпонентной системе. Согласно данным расчетов, проведенных для плазмы O_2 [15], появление в газовой фазе продуктов травления CO_2 , CO , H_2 приводит к уменьшению быстрых электронов в ФРЭЭ и, как следствие, к падению констант скоростей газозофазных пороговых процессов. Степень падения тем больше, чем больше пороговая энергия процесса. В случае воздуха влияние продуктов на свойства разряда должно быть более выражено. Об этом свидетельствуют результаты работы [11]. Рост скорости убыли массы ткани из волокон ПЭТФ в плазме воздуха даже при относительно малой загрузке реактора (менее 10%) при увеличении температуры образца сопровождался падением концентрации атомарного кислорода. В плазме кислорода при тех же условиях не наблюдали зависимости концентрации атомов, напряженности электрического поля и температуры газа от скорости травления материала.

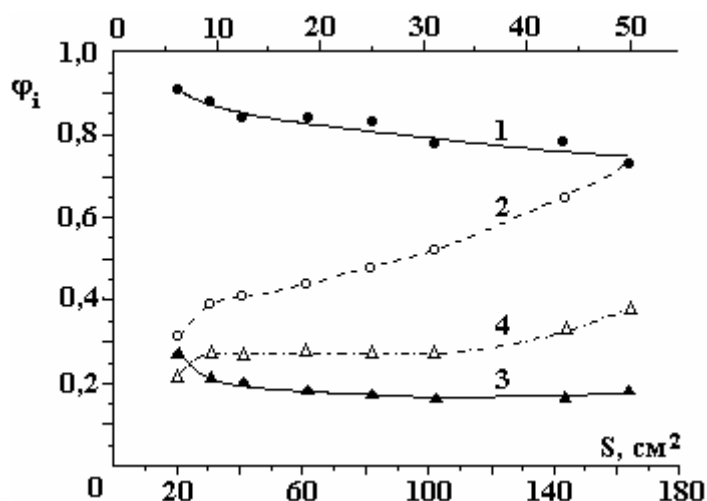


Рис. 4. Выходы CO_2 (1), CO (2), H_2O (3), H_2 (4) на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от степени загрузки реактора (%)

Возможна дополнительная причина, приводящая к изменению соотношения скоростей образования газообразных продуктов. Это диссоциация продуктов реакций электронным ударом, которая

может сказываться на больших расстояниях от образца до места отбора пробы. Мы проверили эту гипотезу, проводя измерения при перемещении образца с образующей 2 см вдоль положительного столба. Результаты показали, что диссоциацией продуктов реакций в этих условиях можно пренебречь.

В присутствии образца снижается концентрация молекул окиси азота в разряде тем больше, чем выше степень загрузки реактора (см. рис. 5). При доле 6% поверхности реактора, занятой тканью, концентрация молекул NO падает в 2 раза по сравнению с исходным значением (без образца), а при 50% – в 17 раз. Атомы $O(^3P)$ и колебательно-возбужденные молекулы (КВМ) азота играют определяющую роль в образовании молекул NO [16]. Это объясняет сильную зависимость концентрации окиси азота от степени загрузки реактора полимером.

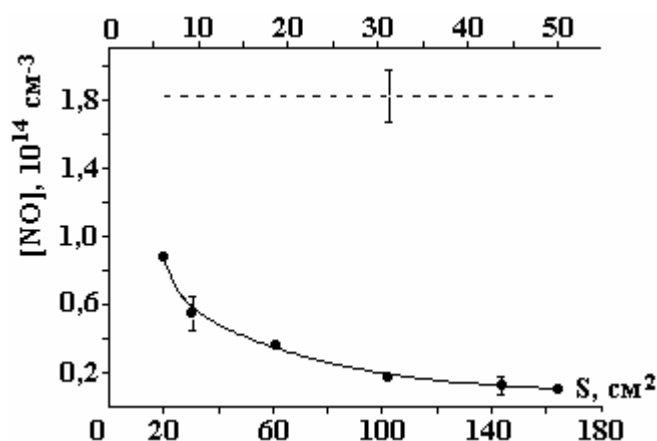


Рис. 5. Концентрация молекул NO в разряде без образца (1) и в зависимости от степени загрузки реактора (2) (%)

Следующий этап работы связан с исследованием загрузочного эффекта в широкой области параметров разряда (давлений и токов). Воздействию плазмы подвергались образцы шириной 2,7 и 16 см, степень загрузки реактора составляла соответственно 8,5 и 50%. Обозначим их как малая (МЗ) и большая загрузки (БЗ). Данные экспериментов показали при всех исследованных параметрах сохранение общего эффекта, а именно с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости убыли массы, расходования кислорода и выделения газообразных продуктов травления, падает концентрация молекул NO в разряде.

На рис. 6 представлены удельные скорости убыли массы образцов ткани (МЗ и БЗ) в зависимости от давления воздуха при токе разряда 80 мА и в зависимости от тока разряда при давлении 100 Па. При этих же условиях на рис.7,а,б приведены выходы газообразных продуктов реакций, а на рис.8 – концентрация молекул NO в разряде.

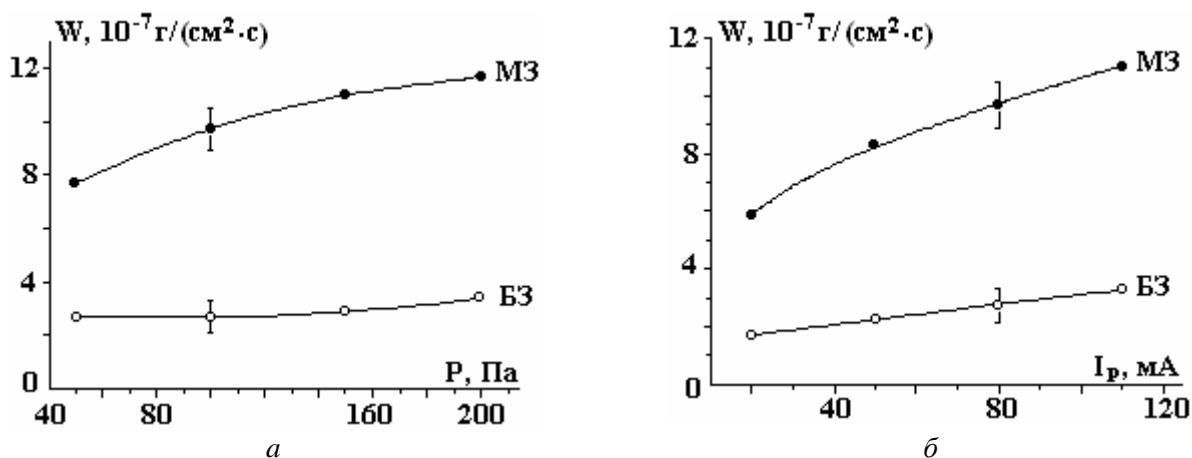


Рис. 6. Скорость убыли массы образцов ткани ПЭТФ в зависимости от давления плазмообразующего газа при $I_p=80$ мА (а) и от тока разряда при $P=100$ Па (б)

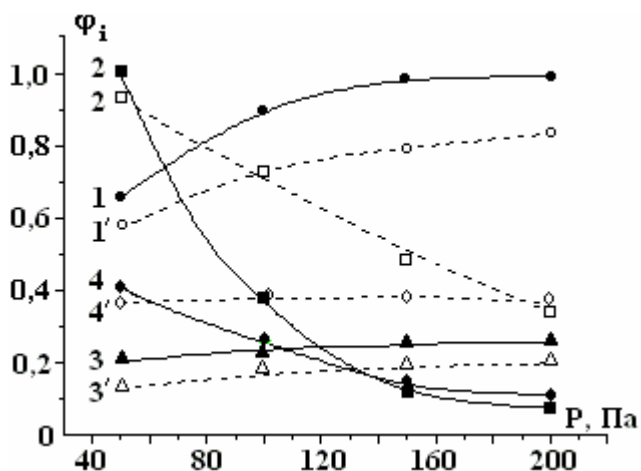


Рис.7(а). Выходы CO_2 (1,1'), CO (2,2'), H_2O (3,3'), H_2 (4,4') на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от давления плазмообразующего газа при $I_p=80$ мА. 1-4 – МЗ; 1'-4' – БЗ

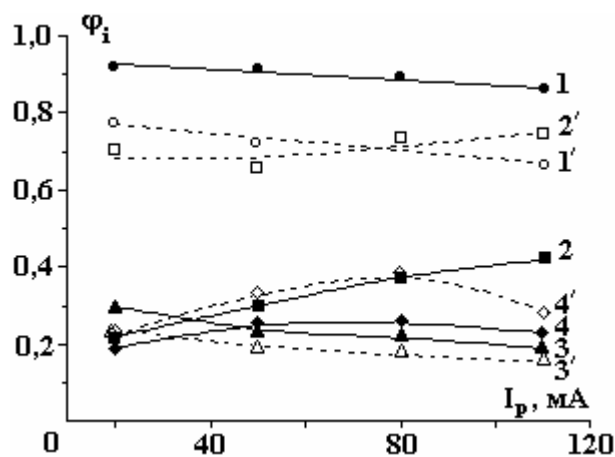


Рис. 7(б). Выходы CO_2 (1,1'), CO (2,2'), H_2O (3,3'), H_2 (4,4') на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от тока разряда при $P=100$ Па. 1-4 – МЗ; 1'-4' – БЗ

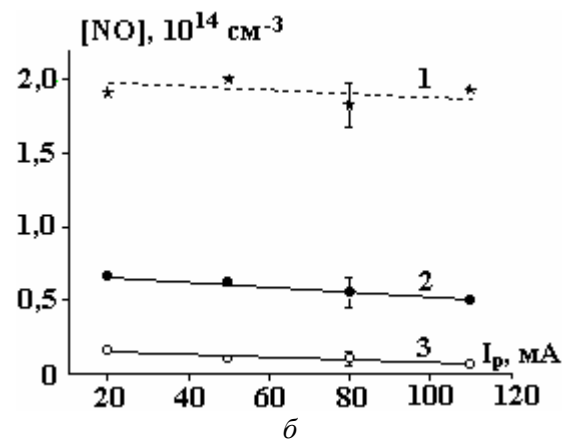
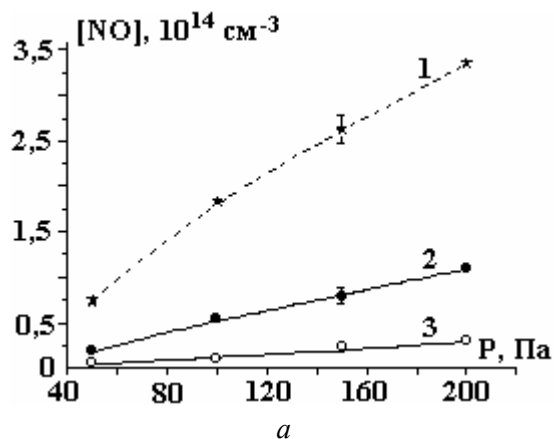


Рис. 8. Концентрация молекул NO в разряде без образца (1), в присутствии образца ткани МЗ (2), БЗ (3) в зависимости от исходного давления газа при $I_p=80$ мА (а) и от тока разряда при $P=100$ Па (б)

Различие в массовых скоростях, связанное с загрузкой, от параметров разряда зависит слабо. Также примерно постоянной сохраняется разница в концентрациях молекул NO . Взаимосвязанное влияние параметров и загрузки сказывается в основном на закономерностях выделения продуктов реакций. Мы рассчитали отношения выходов каждого из продуктов при БЗ и МЗ ($\varphi_i^{БЗ}/\varphi_i^{МЗ}$).

Отношения выходов газообразных продуктов при БЗ и МЗ реактора

$I_p=80$ мА				
P , Па	$\varphi_{CO_2}^{БЗ}/\varphi_{CO_2}^{МЗ}$	$\varphi_{CO}^{БЗ}/\varphi_{CO}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2O}^{БЗ}/\varphi_{H_2O}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2}^{БЗ}/\varphi_{H_2}^{МЗ}$
50	0,87	0,93	0,65	0,90
100	0,82	1,92	0,82	1,46
150	0,81	4,08	0,73	2,75
200	0,84	4,86	0,77	3,36
$P=100$ Па				
I_p , мА	$\varphi_{CO_2}^{БЗ}/\varphi_{CO_2}^{МЗ}$	$\varphi_{CO}^{БЗ}/\varphi_{CO}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2O}^{БЗ}/\varphi_{H_2O}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2}^{БЗ}/\varphi_{H_2}^{МЗ}$
20	0,84	3,18	0,80	1,16
50	0,79	2,18	0,83	1,27
80	0,82	1,92	0,82	1,46
110	0,78	1,88	0,84	1,22

Окисление поверхности полимеров достигается при совместном действии атомов $O(^3P)$, метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и молекул кислорода в основном состоянии. Наличие атомов кислорода является необходимым условием плазменного травления материалов, то есть разрушения кислородсодержащих групп, приводящего к образованию газообразных продуктов [17]. Если с ростом загрузки из-за взаимного влияния гетерогенных и объемных процессов снижается не только общий поток кислородных частиц, но и относительная доля атомов в нем, то выходы газообразных продуктов деструкции должны падать. Это и происходит при всех параметрах разряда в случае канала деструкции с образованием CO_2 и H_2O и при низком давлении в случае канала деструкции с образованием CO и H_2 . Как отмечено выше, связи между скоростями образования атомов O и молекул CO_2 и H_2O линейные. Независимо от параметров отношение выходов этих продуктов для БЗ и МЗ примерно сохраняется (см. таблицу).

Ситуация для канала с выходом CO и H_2 более сложная. Как указано выше, механизм реакций образования CO и H_2 до конца не понятен. Сумма линейных и нелинейных эффектов, являющихся следствием роста доли продуктов реакций в газовой фазе, снижения потоков молекулярного и активированного кислорода на поверхность и изменения в их соотношениях, приводит к тому, что разница в выходах CO и H_2 , связанная с загрузкой, почти пропорционально увеличивается с давлением плазмообразующего газа. Вклад этого канала обратно и нелинейно зависит от давления окислителя. При увеличении степени загрузки для всех условий парциальное давление молекул O_2 в составе плазмообразующего газа уменьшается, что должно сопровождаться нелинейным ростом выходов CO и H_2 . Ранее мы сталкивались с тем фактом, что при дефиците O_2 (низкое содержание O_2 в смеси N_2, O_2) дополнительным реагентом становятся пары воды, а основными продуктами травления полимеров являются молекулы CO и H_2 [18].

Выводы

При плазмохимическом травлении в воздухе ткани из комплексных волокон ПЭТФ эффект загрузки проявляется в широкой области параметров разряда. Газовыделение изменяет свойства плазмы и, как следствие, кинетику целевого процесса. С ростом загрузки из-за взаимного влияния гетерогенных и объемных процессов снижаются не только потоки кислородных частиц на поверхность материала, но и меняется их соотношение, в частности уменьшается относительная доля атомов $O(^3P)$. С балансом атомарного кислорода связана концентрация молекул NO в разряде. Даже при относительно низкой доле поверхности реактора, занятой тканью (6 %), суммарное парциальное давление продуктов реакций превышает парциальное давление молекул O_2 , концентрация молекул NO в разряде заметно падает, то есть имеет место загрузочный эффект. С увеличением количества обработанного материала в значительной степени снижаются удельные скорости травления, расходования кислорода из газовой фазы и образования газообразных продуктов деструкции материала, а также концентрация молекул NO в разряде. Взаимосвязанное влияние параметров и загрузки сказывается на закономерностях выделения продуктов реакций. С ростом степени загрузки соотношение каналов деструкции меняется в пользу канала с выходом CO и H_2 тем сильнее, чем выше давление исходного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин Б.С., Куреев В.Н. Применение низкотемпературной плазмы для травления материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
2. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986.
3. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов // Текстильная химия. 1992. № 1. С. 101–117.
4. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Titov V.A. Loading effect as a result of feedback in chemically reacting plasma // Proc. of 14th International symposium on plasma chemistry. Prague, Czech Republic, August 2-6, 1999. V.II. P. 753–757.
5. Lamontagne B., Wrobel A.M., Jelbert G., Wertheimer M.P. Large – area microwave plasma etching of polyimide // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V.20, № 7. P. 844–850.
6. Economau D., Audit E.S., Barno G. In situ monitoring of etching uniformity in plasma reactors // Solid State Technology. 1991. V.34. № 4. P. 107–111.
7. Lerner N.R., Wydeven T. Polymer etching in the oxygen afterglow increased etch rate with increased reactor loading // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. № 5. P. 1426–1430.
8. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме // Химия высоких энергий. 1995. Т.29. № 1. С. 60–62.

9. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследование температурных зависимостей скоростей травления полиимидной пленки в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1990. Т. 24. № 5. С. 471–474.
10. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Титов В.А. Кинетические закономерности травления полиэтилен-тефталата и полиимида в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1998. Т.32. № 6. С. 465–469.
11. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. Сравнительный анализ травления ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха и кислорода // *Химия высоких энергий*. 1997. Т.31. № 6. С. 449–452.
12. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Серова Н.Ю., Смирнов С.А., Титов В.А. Травление ткани из полиэтилентерефталата в послесвечении плазмы воздуха // *Химия высоких энергий*. 1996. Т.30. №3. С. 219–223.
13. Титов В.А., Шикова Т.Г., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Кинетические закономерности образования газообразных продуктов при воздействии плазмы кислорода на поверхность пленок ПЭ, ПП, ПЭТФ и ПИ // *Химия высоких энергий*. 2002. Т.36. № 5. С. 391–394.
14. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот-кислородных смесей на поверхность полипропилена // *Химия высоких энергий*. 2004. Т.38. № 3. С. 231–233.
15. Буланьков Н.И., Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. Анализ применимости метода малых добавок аргона для оптической диагностики плазмы кислорода, содержащей примеси CO_2 , CO и H_2 // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1991. Т.54. № 3. С. 851–854.
16. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Кувалдина Е.В., Титов В.А. Кинетический анализ процессов образования и гибели нейтральных частиц плазмы воздуха // Тез. докл. IX Всероссийской конференции по физике газового разряда. Рязань, РГРТА, июнь 1998. Ч.1. С. 20–21.
17. Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А., Чой Х.С. Реакции активных частиц плазмы кислорода с полиэтиленом // *Химия высоких энергий*. 2006. Т.40. № 5. С. 396–400.
18. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот-кислородных смесей на поверхность полипропилена // *Химия высоких энергий*. 2004. Т.38. № 3. С. 231–233.

Поступила 27.11.07

Summary

The study results of loading effect when acting a low temperature air plasma on the surface of the fabric from poly(ethylene terephthalate) complex strings are resulted. Gravimetric and mass-spectrum techniques were used in this work. Gas evolution changes plasma properties and as a consequence the purposeful process kinetics. Because of mutual influence of heterogeneous and volumetric processes not only flows of active oxygen particles on the material surface reduce but and correlations of these flows changes. NO molecules concentration is closely connected with atom oxygen balance. Even a fraction of a reactor surface occupied by the fabric is relatively low NO molecules concentration is drops appreciably. For wide interval of discharge parameters specific rates of etching, oxygen absorption from gas phase and gaseous products formation as well as NO molecules concentration decrease extensively when reactor load degree is increased from 6% to 50%. Interconnected influence of parameters and load tells on behaviors of reaction products formation. In case of load degree rise correlation of degradation channels changes to a channel with separation of CO and H_2 and the more the higher initial gas pressure.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, Boris_Kolupaev@ukr.net*

Введение

В случае гетерогенных полимерных систем (ГПС) установлено [1], что в результате адсорбционного взаимодействия с поверхностью частиц наполнителя происходит ограничение возможных конформаций макромолекул, обеспечивающих изменение релаксационных свойств композита. При этом в адсорбционном слое отдельные сегменты макромолекул непосредственно взаимодействуют с поверхностью, образуя адсорбционные последовательности [2]. В него же входят принадлежащие данной молекуле, но адсорбционно не связанные с поверхностью образования сегментов в виде петель и хвостов, а также сегменты адсорбированного макромолекулярного клубка, непосредственно не взаимодействующего с поверхностью. Следовательно, адсорбционное взаимодействие полимерных молекул с твердой поверхностью наполнителя можно рассматривать как процесс, приводящий к перераспределению межмолекулярных сил в поверхностном слое и образованию дополнительных узлов физической структурной сетки вследствие контактов сегментов цепей с поверхностью. Характерно, что изменения молекулярной подвижности затрагивают не только адсорбционные, но и поверхностные слои, так как эффект поверхности сказывается на достаточно больших удалениях от поверхности [3]. При этом свойства полимерных слоев (ПС), образующихся на границе раздела фаз с твердыми телами, представляют большой практический интерес, особенно в случае полимерных систем с высокодисперсными наполнителями [1]. К переходным слоям применимы понятия эффективной толщины Δl , плотности ρ_1 и других свойств, по которым они оцениваются [3]. Однако при этом остается открытым вопрос, связанный не только с условиями формирования ПС, оценкой их характеристик, структуры, но и влияния на комплекс свойств ГПС. Соответственно цель исследования – определение эффективных характеристик ПС и их роль в формировании электрофизических свойств металлонаполненных гибкоцепных полимеров. Следует заметить, что в аморфных гибкоцепных полимерах могут существовать только флуктуационные (что не исключает дискретности их формы) структурные элементы с конечными временами жизни [4]. Вслед за [1] будем именовать их микроблоками (или суперсетками), а время жизни отдельных релаксаторов описывается соотношением Больцмана [5].

Модель

Предположим, следуя [3], что ГПС представляет собой совокупность частиц высокодисперсного наполнителя, ПС и полимера с неизменными свойствами. Такое модельное представление ГПС справедливо при условии, что содержание наполнителя ϕ меньше критического $\phi_{кр}$, то есть когда все полимерное связующее переходит в состояние ПС [4]. При введении определенного количества наполнителя в ГПС возникнут флуктуации плотности в виде ПС. При этом активные центры поверхности наполнителя выступают как источники потенциального поля, до известной степени эквивалентные внешнему давлению, поскольку реализуется взаимодействие на границе раздела фаз полимер-наполнитель [4]. Предположим, что потенциальные силы взаимодействия кинетических элементов структуры полимерной матрицы с активными центрами действуют радиально к поверхности наполнителя. Тогда с учетом статистического характера распределения связей, следуя [5], запишем

$$\rho_1 = \rho_0 \exp\left(-\frac{W(l)}{kT}\right), \quad (1)$$

где ρ_0 – среднее значение плотности полимерной матрицы; $W(l)$ – величина работы, которую необ-

ходимо затратить для того, чтобы приблизить структурную подсистему полимера на расстояние l к активному центру поверхности наполнителя (при $l = \infty$, $W=0$ и $\rho_1 = \rho_0$). Если учесть, что

$$W(l) = W_1(l) - W_2 + W_3(\Delta l), \quad (2)$$

где $W_1(l)$ – величина работы, которую необходимо выполнить для создания места структурной подсистеме в ПС; значение этой работы при $l = \infty$ соответствует W_2 ; $W_3(\Delta l)$ – работа потенциальных сил при переходе структурной подсистемы из $l = \infty$ в определенную точку 0 ПС, а также закон Больцмана [5], тогда

$$\frac{1 - P_1(l)}{1 - P_2(l)} = \exp \left\{ - \frac{[W_1(l) - W_2]}{kT} \right\}, \quad (3)$$

где $P_i(l)$ ($i=1, 2$) – вероятность того, что центр одной из $(N-2)$ структурных подсистем полимерной матрицы (кроме рассмотренных двух) лежит в точке 0. Используя соотношения (1) и (2), получаем:

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{1 - P_1(l)}{1 - P_2(l)} = \exp \left[- \frac{W_3(\Delta l)}{kT} \right], \quad (4)$$

где $P(l)$ – значение P при $l = \infty$.

Исходя из того, что источником изменения плотности ГПС кроме φ является взаимосвязанный с ним ПС, не ограничивая общности, следует $P_i \sim \varphi$. Действительно, чем выше объемное содержание высокодисперсного наполнителя в полимерной системе, тем больше вероятность нахождения кинетического элемента структуры в точке 0, поверхностного слоя полимера. В первом приближении считаем, что $W_2(\infty) = 0$, то есть $P_2(l) = 0$, и тогда:

$$\rho_1 = \rho_0 (1 - \varphi) \exp \left[- \frac{W_3(\Delta l)}{kT} \right], \quad (5)$$

где $0 < \varphi \leq \varphi_0$, φ_0 – предельное объемное содержание дисперсной фазы в ГПС (0,74 – при правильной и 0,63 – при статистической упаковке равновеликих сфер дисперсного наполнителя; 0,80 – в случае бинарной смеси сфер, различающихся размерами примерно на порядок) [3].

Если предположить, что на частице наполнителя радиуса R образуется ПС в виде шарового слоя эффективной толщины Δl и далее (при $0 < \varphi \leq \varphi_{кр}$) имеется полимер в объеме, тогда

$$M_c = M_n + N_i \int_R^{R+\Delta l} \rho_0 (1 - \varphi) e^{-W_3(\Delta l)/kT} 4\pi R^2 dR + M_n, \quad (6)$$

где M_c ; M_n ; M_n ; N_i – масса ГПС; полимера в объеме; наполнителя; количество частиц наполнителя соответственно.

В области $0 < \varphi \leq \varphi_{кр}$ по мере возрастания содержания наполнителя в ГПС величина M_n будет уменьшаться. Математически данную зависимость представим в виде уравнения Ленгмюра [2]:

$$dm = \alpha m dn, \quad (7)$$

где α – коэффициент, характеризующий активность наполнителя [4]. Учитывая, что масса полимерного связующего при введении N частиц наполнителя изменяется от M_n до величины M_{nc} (M_{nc} – масса ПС), после интегрирования соотношения (7) получим

$$M_{nc} = M_n [1 - \exp(-\alpha N_i)]. \quad (8)$$

Если предположить, что макромолекулы в ПС полностью исключены из процесса молекулярного движения, то их доля v составляет [3]:

$$v = 1 - \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2}, \quad (9)$$

где ΔC_1 и ΔC_2 – значения инкремента теплоемкости для полимера, находящегося в состоянии ПС, и в объеме ГПС при $0 < \varphi \leq \varphi_{кр}$. Тогда из соотношений (8) и (9) следует

$$1 - \exp(-\alpha N_i) = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(1 - \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2} \right). \quad (10)$$

Следовательно, коэффициент α показывает, какая доля полимера из объема перешла в ПС при изменении количества частиц N_i высокодисперсного наполнителя на единицу.

Используя соотношения (6), (8) и (10), определим Δl ПС в области $0 < \varphi \leq \varphi_0$ из условия

$$R^3 \rho_n \left(\frac{\rho_c V_c}{\rho_n V_n} - 1 \right) = \rho_1 V_{nc} \frac{2 - \exp(-\alpha N_i)}{1 - \exp(-\alpha N_i)}, \quad (11)$$

где V_{nc} – эффективный объем ПС; ρ_n – плотность вещества наполнителя; V_c и V_n – объем ГПС и наполнителя соответственно. Оценим эффективную плотность ρ_1 ПС, с учетом соотношения (5) в предположении, что величина $W_3(\Delta l)$, согласно (2) и (9), а также вероятностному распределению активных центров поверхности и их взаимодействию с полимером, так:

$$W_3(\Delta l) = W_0 \beta v, \quad (12)$$

где W_0 характеризует энергию взаимодействия наполнитель-полимер, обусловленную межмолекулярным и межатомным взаимодействием различной природы [6]; β зависит от количества активных центров поверхности наполнителя [1]; v определяется величиной гибкости полимерной цепи [3].

На основании (5) и (12) соответственно находим:

$$\rho_1 = \rho_0 (1 - \varphi) \exp \left[-\frac{W_0 \beta}{kT} \left(1 - \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2} \right) \right]. \quad (13)$$

Для определения величины Δl ПС необходимо решить уравнение (6) относительно Δl с учетом соотношений (11) и (13). Как показывают расчеты, значение Δl запишем так:

$$\Delta l = R \left\{ 1 + \frac{\left(\rho_c - \rho_n \varphi \right) \left(1 - \frac{\Delta C_n}{\Delta C_n} \right)}{\rho_0 \varphi \left[1 + (1 - \varphi) \left(1 - \frac{\Delta C_n}{\Delta C_n} \right) \exp(-W_3 / kT) \right]} \right\}^{1/3} - 1. \quad (14)$$

Таким образом, исходя из уравнения (14), эффективная толщина ПС при отсутствии коагуляционных структур частиц наполнителя зависит от их дисперсности, физико-химических характеристик и концентрации ингредиентов, условий формирования и эксплуатации композита.

Результаты и их обсуждение

На основании рассмотренных расчетов ρ_1 (13) и Δl (14), а также инкримента теплоемкости ΔC_i ($i = 1, 2$) оценим эффективную плотность и толщину ПС типичного представителя аморфных гибкоцепных полимеров – ПВХ (поливинилхлорида), содержащего высокодисперсный металлический наполнитель. В исследованиях использован суспензионный ПВХ марки С-6359-М, наполненный высокодисперсным порошком Си. Обезжировали наполнитель CCl_4 , а затем кипятили в метиловом спирте и высушивали в вакууме при $T = 393$ К до постоянного веса. Преимущественный размер частиц Си с коэффициентом формы ≈ 1 равен $12 \cdot 10^{-6}$ м. Образцы прессовали в Т-р режиме при $T = 403$ К и $p = 10,0$ МПа. Для ряда образцов проводили изотермический отжиг при $T = T_g$ (T_g – температура стеклования ГПС) в течение 1 часа. Плотность композиций определяли методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0,03 % [4]. Молекулярную релаксацию ПВХ-систем исследовали диэлектрическим методом с помощью неуравновешенного моста Шеринга и Линча [4] в области $293 \leq T \leq 403$ К и частот $20 - 2 \cdot 10^5$ Гц. Как следует из результатов, полученных согласно соотношению (13) и представленных на рис. 1, для ПВХ-систем при $T = 300$ К наблюдается немонотонное изменение величины ρ_1 в зависимости от содержания высокодисперсного Си. При этом учтено, что для порошкообразных металлов кинетическое уравнение окисления имеет вид [1]:

$$\beta = \frac{m_t}{m_0} = 1 - \exp(-kt^n), \quad (15)$$

где $n \leq 2$; m_t , m_0 – масса окисленного и начального металла соответственно; t – время; k – const. При $t \leq 1$ час и $T = 403$ К толщина окисной пленки составляет величину порядка $15,0 \cdot 10^{-10}$ м, а окисление идет по схеме $Cu \rightarrow Cu_2O$. При этом считают, что на поверхности такого наполнителя существует (1–2)% координационно-ненасыщенных атомов металла, которые и вступают во взаимодействие с атомами ПВХ. В расчетах выбрана величина $\beta = 2\%$ с учетом, что для ПВХ характерны диполь-

дипольное, индукционное и дисперсионное взаимодействия [6]. Межмолекулярное взаимодействие составляет величину порядка $4 \cdot 10^{-20}$ Дж [1]. Характерно, что в исследованном диапазоне содержания наполнителя наблюдается разрыхление ПС по сравнению с исходным ПВХ. При этом в диапазоне $0 < \varphi \leq 1,13$ об. % градиент изменения плотности ПС составляет величину порядка 3,2 %, а по мере возрастания φ до 11,3 об. % он уменьшается до 1,1 %. На рис. 1 представлены также результаты изменения величины ΔI , определенные согласно соотношению (14), в зависимости от содержания дисперсной фазы. Оказалось, что эффективная толщина ПС нелинейно уменьшается во всем диапазоне наполнения ПВХ.

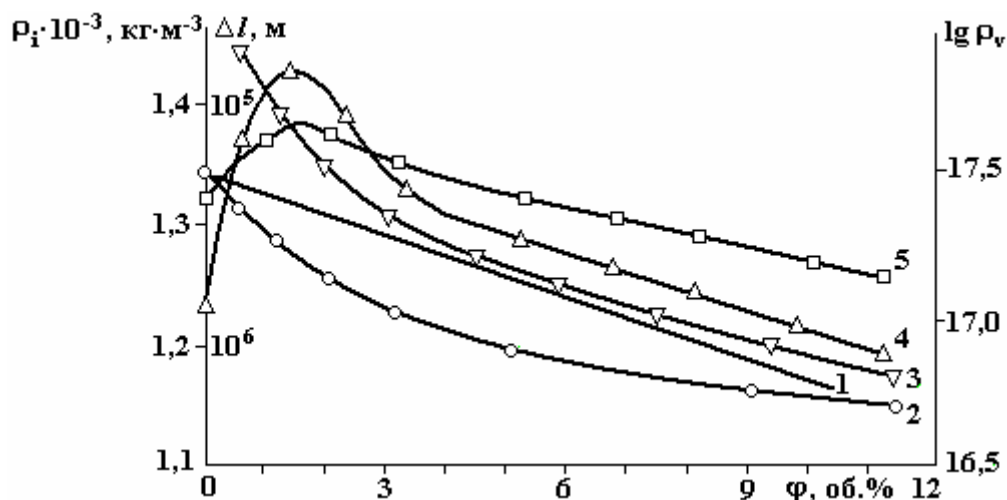


Рис. 1. Зависимость величины ρ_i (1; 2), ΔI (3) и $\lg \rho_v$ (4; 5) от содержания наполнителя исходя из: 1 – аддитивности; 2, 3 – соотношений (13) и (14) соответственно; 4 – отождествленные; 5 – неотожествленные образцы (разъяснения в тексте)

Исследуя транспорт заряда в ПВХ-системах, предполагают [4], что удельное объемное сопротивление ρ_v композиций быстро снижается при $\varphi \geq 10,0$ об. % Cu. Поэтому ГПС при $\varphi \leq 10,0$ об. % высокодисперсного металла, как правило, не рассматриваются. В то же время исследование зависимости $\lg \rho_v = f(\varphi)$ показало (рис. 1), что изменение величины $\lg \rho_v$ наступает уже при введении первых долей электропроводящего наполнителя. Характерно, что в случае композиций, которые не прошли предварительной термической обработки (рис. 1), введение ингрдиентов в области $0 < \varphi \leq 11,3$ об.% вносит менее существенный вклад в величину ρ_v . При этом просматривается корреляционная взаимосвязь между $\lg \rho_v$ и ρ_1 ($0,67 \leq \varphi \leq 11,3$) об.% при $I = \text{const}$ в виде

$$\lg \rho_v = A + B\rho_1, \quad (16)$$

где A и B – параметры линейной регрессии, рассчитанные по критерию Фишера [5], соответственно равны 4,18 и 9,15 (доверительный интервал коэффициентов корреляции $0,70 < |r| < 0,91$). На то, что проводимость данных систем зависит от состояния ПС, указывает также соотношение между плотностью тока j и ΔI (рис. 2). Обратно пропорциональная взаимосвязь между ними – непосредственное доказательство того, что носители тока возникают в объеме ГПС, а не инжектируются (при $E \leq 5 \cdot 10^4$ В·м⁻¹) из контактов и/или частиц наполнителя.

Установлено, что при неизменном напряжении с уменьшением эффективной толщины ПС в 10 раз вместо ожидаемого роста тока (во столько же раз) его плотность изменяется только в 1,3 раза. Надо заметить, что при длительном воздействии электрического поля ток в исследуемых системах при $U = \text{const}$ уменьшается во времени сначала быстро, затем медленнее, достигая стационарного значения (рис. 2). Для начальных промежутков времени (до минуты) ампер-временная характеристика удовлетворительно аппроксимируется экспонентной. После закорачивания исследуемого образца на $t > 3$ мин ампер-временное соотношение воспроизводится. Зави-

симось величины остаточного тока от Δl ПС при $U = \text{const}$ также представлена на рис. 2. Образцы выдерживали в электрическом поле в течение одного часа. Обнаружено, что при $U = 150$ В и уменьшении толщины ПС в 10 раз величина остаточного тока возрастает только в 1,1 раза. Учитывая значительную инерцию в установлении стационарного тока, исследовали его ампер-временную зависимость при различной толщине ПС для данной средней напряженности поля. Результаты опытов представлены на рис. 2, из которых следует, что с увеличением Δl в исследуемых пределах время релаксации тока возрастает от 2 до 16 мин.

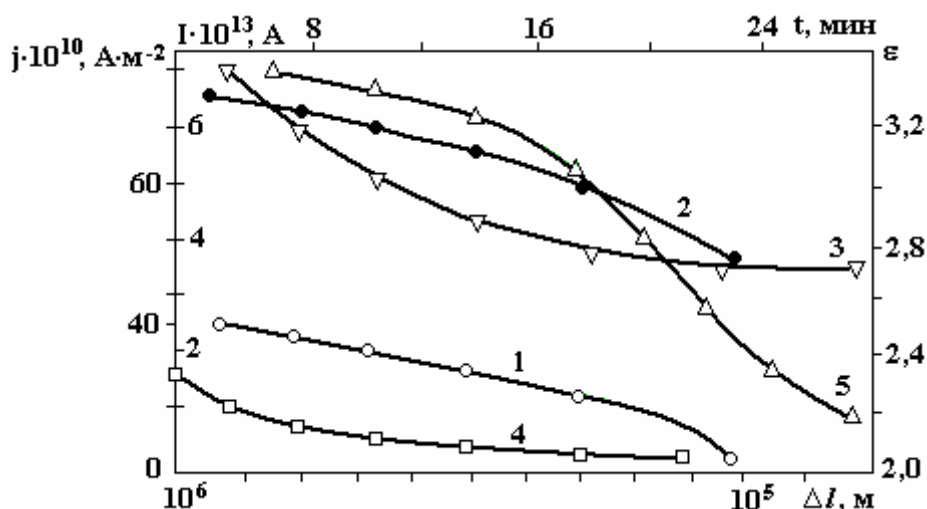


Рис. 2. Зависимость величины j (1; 2) от Δl при $U_1 = 70$ В, $U_2 = 150$ В. Ампер-временная зависимость при $E = 10^5$ В·м⁻¹ и Δl : 3 – 10^{-5} м; 4 – $2 \cdot 10^{-6}$ м; 5 – $\varepsilon = f(\Delta l)$ при $T = 310$ К и $f = 60$ Гц

На рис. 2 также представлены результаты зависимости диэлектрической проницаемости ε систем ПВХ+Cu от величины Δl ПС при T и $f = \text{const}$. Видно, что в результате возрастания величины Δl ε уменьшается. При этом чем выше частота f , тем эти изменения меньше. С учетом того, что ε является величиной прямо пропорциональной числу частиц, принимающих участие в поляризации, проведенные расчеты [3] указывают на увеличение их числа на 19% в случае отожженного ПВХ. Однако число частиц, принимающих участие в высокочастотных диэлектрических потерях отожженного ПВХ, оказывается уменьшенным на 10%. Это дает возможность утверждать [4], что вклады их в среднюю величину $\bar{\varepsilon}$ аддитивны. Поскольку $\varepsilon_{\text{Cu}} \rightarrow \infty$, можно привести формулы Вагнера [3] и Бруггемана [4] к виду

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 + 3\varphi\varepsilon_0, \quad (17)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{(1-\varphi)^3}, \quad (18)$$

где ε_0 – средняя диэлектрическая проницаемость среды, окружающей высокодисперсную металлическую частицу. Следовательно, здесь, хотя и в неявной форме, учтено влияние ПС на диэлектрические свойства композиции. Полученные зависимости (кривая 5, рис. 2) показывают, что при $2,0 \cdot 10^{-6} < \Delta l < 4,0 \cdot 10^{-5}$ м наблюдается наиболее интенсивное изменение величины $\bar{\varepsilon}$. Трудно допустить, что в данной области ингредиентов возможно агрегирование частиц Cu. Следовательно, интенсивное изменение $\bar{\varepsilon}$ в данной области Δl связано со структурными изменениями, имеющими место в ПС. По мере увеличения содержания Cu, видимо, начинает проявляться существование двух конкурирующих факторов – уменьшение ρ_1 ПС и увеличение $\bar{\varepsilon}$ за счет вклада наполнителя в диэлектрические свойства композиции.

Заключение

Установлено, что в формировании электрофизических свойств гетерогенных систем поверхностные слои выступают дополнительным модификатором полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 319 с.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. К.: Наукова думка, 1984. 243 с.
4. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: Высшая школа, 1980. 201 с.
5. Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 589 с.
6. Колупаев Б.Б. Исследование вязкоупругих свойств металлонаполненного ПВХ на основе потенциала меж- и внутримолекулярного взаимодействия // ИФЖ. 2007. Т. 80. № 1. С. 178–186.

Поступила 22.10.07

Summary

It is investigated the role of polymer surface layers that occur on the metal surface of the high dispersed filler in PVC system electrophysical properties formation. It is shown that physicochemical polymer modification takes place under the surface active centers influence. Thus, the surface layer properties (density, geometrical characteristics) differ from PVC ones. The interrelation between electrophysical properties of PVC composite and surface layer in the area of high dispersed copper fraction (0–11.3) vol. % at $E \leq 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ and frequency response (20– $2\cdot 10^5$) Hz is determined. The explanation of investigated relation is presented.

THE SOLAR ENERGY CONVERSION THROUGH SEAWEED PHOTOSYNTHESIS AND ZERO EMISSIONS POWER GENERATION

Independent researcher

Elsass str.58, D-52068 Aachen, Germany, iksvotnay@aol.com

Introduction

Seaweed is not new thing in the world industry, still limited mostly in food and pharmacy. Let us look at the report of Irish Galway institute , quoting some specific difficulties:

*These difficulties and the size of the Irish industry should be considered in relation to the international seaweed industry. About 7 million t of seaweeds (wet weight) were produced world-wide in 1993 of which some 65% was food-grade (Anon. 1997). Brown algae accounted for 4.9 million t of which Chinese production alone of the food kelp *Laminaria japonica* was 4 million t alone. Japan produced an additional 300,000 t of this kelp making a total in 1995 of about 4.3 million t, which probably makes *Laminaria japonica* the largest single-species crop produced by aquaculture in the world. Some 250-300,000 t of this material is used in China to make about 7,000 t of alginates, viscous polysaccharides used in a wide variety of industrial applications, particularly in the food industry. In addition, Japan and Korea in 1993-4 produced about 21,000 million sheets of nori (about 550,000 wet t). Nori is a red alga (mainly *Porphyra yezoensis*), and this crop is worth about US\$1.5 billion, the most valuable single-species crop produced by aquaculture in the world. The third most valuable food species is wakame (*Undaria pinnatifida*) of which 750,000 t were produced in Japan, Korea and China in 1995. In 1995, by contrast, the only European production of seaweed by aquaculture was 8 wet t of wakame in Brittany, and even this small amount was more than adequate to satisfy demand.*

Most of the remaining seaweed harvesting and aquaculture goes to fuel the production of the three families of seaweed polysaccharides known as seaweed gums: alginates from brown algae, and carrageenans and agars from red algae. The wholesale value of these gums is about US\$560 million. The total worth of the international seaweed business exceeds US\$4.5 billion of which Ireland has only a very small percentage.

Algae cultivation for electricity generation is discussed in some recent decades . All algae have been divided by microalgae (size of some microns) and macroalgae or seaweeds, which are much greater. The photosynthesis is similar in the both kinds and the early history we will start from microalgae. But the technical problems of cultivation and combustion are different, that is why we will focus on macroalgae only.

First published results of the use of open ponds with microalgae to convert carbon dioxide from power plants into methane fuel belong to Golueke and Oswald (cited in [1]). They demonstrated a small system, involving microalgae growth, digestion to methane and recycle of nutrients. They tried to catch CO₂ injecting the flue gases into the pond regardless to a very small fraction of CO₂ in flue gases, about 10%. Then especially active was Solar Energy Research Institute SERI (now NERL) in "Aquatic species program". After the testing of the three outdoor algae facilities in California, Hawaii and New Mexico it was concluded that it is possible to produce microalgae in a large-scale pond at high productivity and relatively low cost.

Similar results published Alexeev et al.[2] from Moscow University, demonstrating a small microalgae system "Biosolar" with production of 40 g/m² dry biomass in a day. The mineralized elements from the tank of produced methane are reused by algae. CO₂ is restored after burning. They stated " 1 mtce of methane might be produced from a surface of 70 m² annually."

Chemistry of algae pond was described by L.Brown [3, 4] along with the outlook of a raceway-type pond and a paddle-wheel to move water. The overall reaction for photosynthesis by cyanobacteria, micro- and macroalgae is as follows:



He also stated: “We estimate that microalgal biomass production can increase the productivity of desert land 160-fold (6 times that of a tropical rainforest). Microalgae require only 140-200 lb of water per pound of carbon fixed even in open ponds and this water can be low-quality, highly saline water”.

If the pond water is rich with nutrients like a wasted municipal water or released from an animal farm the very high figures of dry biomass production have been published: 120 g/m² in a day [5] or 175 g/m² day by Pulz (cited in[6]). These figures translate into 40–50 kg/m² annually.

In parallel to the ponds developments some schemes of relevant power plants to use produced biomass as a fuel have been proposed. Patent by Yamada [7] contains the use of dry algae as an addition to the regular fuel. A fraction of flue gases is released to atmosphere by a stack, the rest is directed to an absorption tower to be washed by water, which dissolves CO₂ from the flue gases and returns it to the pond. The sore point of this scheme is rather small fraction of CO₂ in flue gases, where the dominant gas is the inert nitrogen. The separation of CO₂ from nitrogen turned out to be an insurmountable problem.

The radical solution, the separation of nitrogen not after, but before combustion has been described by Yantovski [8] as the cycle entitled SOFT (Solar Oxygen Fuel Turbine). Further development of the SOFT cycle see below.

Combustion of biomass in the “artificial air”, the mixture of oxygen and steam or carbon dioxide, gives the flue gases without nitrogen. The CO₂ might be returned in the pond to feed algae.

Data on Ulva growth

Crucial data for the SOFT project are productivity of Ulva under natural insolation and by ordinary sea water temperature and chemical composition. There exists an experience of Ulva harvesting in Irish island [20], where it is quite abundant. Aside to Ulva exists a number of similar highly productive seaweeds.

Let us try to evaluate a possible growth rate of macroalgae with dimensions of a branch from one to ten of millimetres. For simplicity assume the form of organic matter particle as a sphere.

Its volume $V = 4/3\pi r^3$ and crosssection surface $A = \pi r^2$. Solar energy flow density (insolation) $\delta = 220 \text{ W/m}^2$. Low heating value of produced organic matter $H = 19000 \text{ J/g}$, the biomass density $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$, efficiency of photosynthesis $\eta = 0.1$.

As the result of photosynthesis the sphere radius is increased

According to standard definition of the relative growth rate $\text{RGR} = M'/M$, where M' = rate of mass increase in a second or in a day and M = mass of organic particle, we have:

$$M'/M = \text{RGR} = (3/4)\delta\eta/H\rho r, \quad \text{In time increase } M(t) = M_0 \exp(t \cdot \text{RGR}) \quad (2)$$

Actual problem is the change of RGR in time, when (2) is invalid.

In this formula least known are the two quantities, the efficiency of photosynthesis (assume it as 0.1) and the size of a considered particle (assume $r=1\text{mm}$). With these rather preliminary assumptions we have $M'/M = \text{RGR} = (3/4) 220 \times 0.1 / (19000 \times 800 \times 0.001) = 0.108 \times 10^{-5} \text{ 1/sec} = 0.09378 \sim 0.1 \text{ 1/day}$.

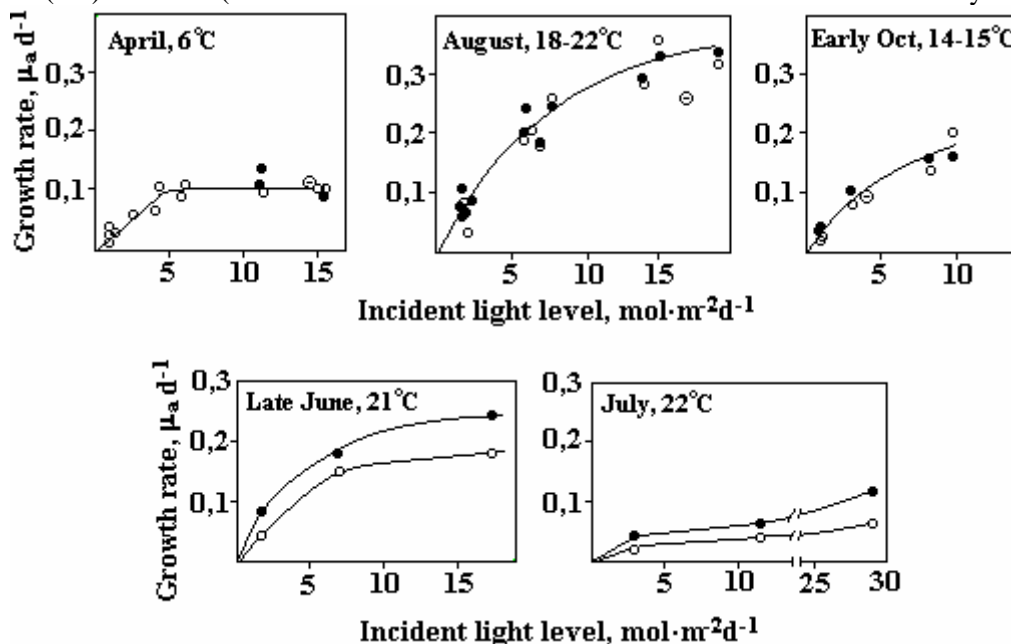


Fig.1.a. Growth of *Ulva lactuca* versus insolation. Black dots reflect - with addition of inorganic nitrogen, open dots - without [22]

The result is in agreement with observed data. It is evident: the more is r the less is RGR. In some research is indicated the decline of RGR after a size of particles is achieved.

The direct measurement of the *Ulva lactuca* growth by different insolation in shallow water (40 to 70 cm) in the Roskilde Fjord, Denmark has been made by O. Geertz-Hansen and K. Sand-Jensen in 1992 [22]. They measured surface area A of initially 17 mm diameter *Ulva* disks. Growth rates denoted μ_0 were calculated as $RGR = \mu_0 = \ln(A/A_0)/t$, where t = days of incubation.

Experiments vividly show the conversion of solar energy into chemical energy of *Ulva* biomass at the rather high latitude of Denmark, see Fig.1a. At all 5 graphs are presented RGR in unit 1/day versus local insolation in mol/sq.m.day. The last unit should be converted in our convenient units W/sq.m. Here mol = mol of foton = 1 einstein = 210 kJ and day = 86400 sec, hence 10 mol/m².day = 24.3 W/m². Most important data are rather high growth rate (up to 0.3 1/day) in natural conditions of 55 grad of latitude by modest insolation and real temperatures. In Israel it might be much higher due to warm winter.

Most productive seaweed *Ulva* is working already for water cleaning (denitrification). The experience is of value for SOFT cycle.

Table 1. *Ulva* production in denitrification ponds [18]

A) File name: Ulva.xls Phytotreatment pond average condition		B) File name: Ulva.xls Phytotreatment pond average condition	
Ulva biomass (Kg fw m ³)	1,5	Ulva biomass (Kg fw m ³)	1,5
Water depth (m)	1,0	Water depth (m)	1,0
Temperature range (C°)	15-30	Temperature range (C°)	15-30
Light intensity range (uE m ⁻² s ⁻¹)	500-2000	Light intensity range (uE m ⁻² s ⁻¹)	500-2000
pH range	7-8	pH range	7-8
Experimental measurements		Experimental measurements	
Ulva Growth rate (d ⁻¹)	0,1	Ulva Growth rate (d ⁻¹)	0,1
Ulva assimilation rates (umol N d ⁻¹ m ⁻²)	40000,0	Ulva assimilation rates (umol N d ⁻¹ m ⁻²)	40000,0
User-Friendly Tool		User-Friendly Tool	
INPUT	INPUT	INPUT	INPUT
Pond Area (m ²)	enter value > 1300,0	Pond Area (m ²)	enter value > 8000,0
Water Flow (l s ⁻¹)	enter value > 250,0	Water Flow (l s ⁻¹)	enter value > 140,0
Ammonia in inlet water (uM)	enter value > 179,0	Ammonia in inlet water (uM)	enter value > 61,0
Nitrate in pond water (uM)	enter value > 6,0	Nitrate in pond water (uM)	enter value > 6,0
OUTPUT	OUTPUT	OUTPUT	OUTPUT
Biomass to be removed daily (Kg fw d ⁻¹)	195,0	Biomass to be removed daily (Kg fw d ⁻¹)	1200,0
Denitrified nitrogen(%)	0,04	Denitrified nitrogen(%)	1,21
Assimilated nitrogen(%)	1,3	Assimilated nitrogen(%)	43,4
Total nitrogen removal (%)	1,4	Total nitrogen removal (%)	44,6
Ammonia in outlet water (uM)	176,5	Ammonia in outlet water (uM)	33,8

As the depth of ponds here is 1 m, the dry weight of *Ulva* biomass is 1.5 kg per m³ of water and growth rate 0.1/day. Daily produced biomass is 1200 kg (case B) = 13.8 g/s. If assume the LHV of biomass = 19000J/g the energy flow in biomass as a fuel is 262.2 kW. Assuming a realistic efficiency of fuel into power conversion as 25% (even in small units like a microturbines or piston engines of ZEMPES) the produced power from such pond of 0.8 ha surface is 65.5 kW or 100 kW from 1.22 ha. In the subsequent calculations the same power needs 4 ha due to much less assumed Biomass productivity. It is possible, the photosynthesis in denitrification is more productive than in sea water without nitrides.

A role of nitrides mentioned in earlier work :

We recorded specific growth rates (NGR) ranging from 0.025 to 0.081 d⁻¹ for a period up to two months in the repeated short-term experiments performed at relatively low initial algal densities (300–500 g AFDW m⁻³). These NGR resulted significantly related to dissolved inorganic nitrogen (DIN) in the water column. Tissue concentrations of total nitrogen (TN) were almost constant, while extractable nitrate decreased in a similar manner to DIN in the water column. Total phosphorus showed considerable variation, probably linked to pulsed freshwater inflow.

*In the long-term incubation experiment, NGR of *Ulva* was inversely related to density. Internal concentrations of both total P and TN reached maximum values after one month; thereafter P concentration remained almost constant, while TN decreased below 2% w/w (by dry weight). The TN decrease was also accompanied by an abrupt decrease in nitrate tissue concentration. The biomass incubated over the two*

month period suffered a progressive N limitation as shown by a decreasing NY ratio (49.4 to 14.6). The reciprocal control of *Ulva* against biogeochemical environment and viceversa is a key factor in explaining both resource competition and successional stages in primary producer communities dominated by *Ulva*. However, when the biomass exceeds a critical threshold level, approximately 1 kg AFDW m⁻³, the macroalgal community switches from active production to rapid decomposition, probably as a result of selfshading, biomass density and development of anaerobic conditions within the macroalgal beds.

Table 2. Growth rates of algae and rates of decay [19]

Parameter	Meaning	Units	Literature value	Calibrated value
$\mu_{\max 04}$	Ammonification rate	day ⁻¹	0.045	0.1263±0.0251
$\mu_{\max 42}$	Nitrification rate	day ⁻¹	0.011	0.0010±0.000785
$\mu_{\max 23}$	Nitrification rate	day ⁻¹	0.046	0.1323±0.0147
μ_{denit}	Denitrification rate	day ⁻¹	0.37	0.8329±0.0948
μ_{\max}	Macroalgae maximum growth rate	day ⁻¹	0.23	0.4509±0.0312
Ω_m	Macroalgae decay rate	day ⁻¹	0.03	0.0594±0.062
SR	Ruppia decay rate	day ⁻¹	0.041	0.0675±0.0043
ρ_{\max}	Ruppia maximum growth rate	day ⁻¹	0.17	0.3780±0.0235

Systematic measurements of *Ulva* growth in natural conditions of a coastal lagoon Sacca di Goro, Adriatic Sea, Italy; has been made by Viaroli et al. [23]. On the area 26 km² by average depth about 1.5 m by observed different chemical content of water they recorded RGR of *Ulva* about 0.05 -0.15 1/day. This is a renewable source of fuel for the SOFT cycle of about gigawatt range.

Macroalgae as a renewable fuel

Having looked at the growth rate of about RGR= 0.08 – 0.23 in literature and fantastic “calibrate value” RGR = 0.4509 we need to learn the main property of any fuel – the heating value. Sometimes it is called “calorific value” when measured in calories. In literature one may see rather different values from 10 to 19 MJ/kg. The thing is what means this kg, dry or wet, with ash or without. The most comprehensive seems to be the work by M.D Lamare and S.R.King [21]. Here dry algae samples are disintegrated and combusted in a bomb.

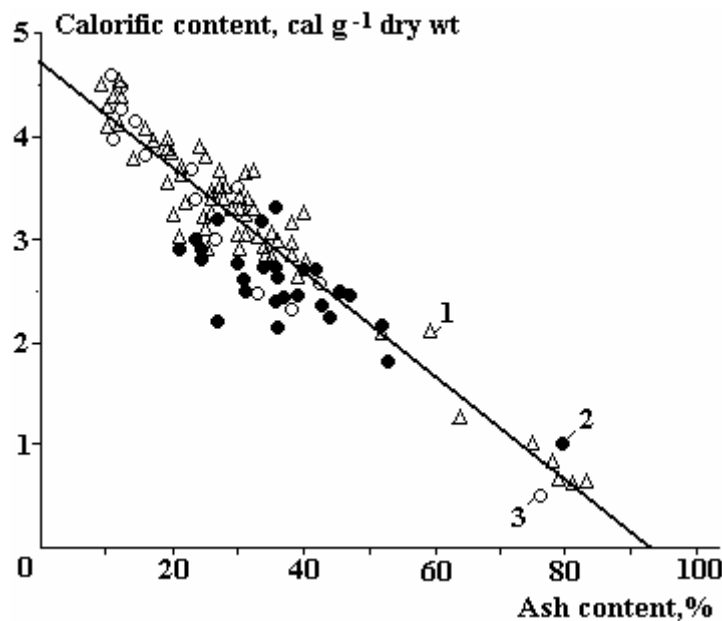


Fig.1,b. Correlation line for many algae: heating value versus ash content [21]

Extrapolating to 0 ash we see 4.7 kcal/g dry wt = 19.64 kJ/g which might be accepted for all organic matter of different algae. By 10% of ash it is about 19 kJ/g which is selected for forthcoming energy conver-

sion calculations. As inorganic substance is absorbed from water solutions without photosynthesis it seems to be out of energy balance.

Heating value of algae depends of a season of growth, see Fig.1,b.

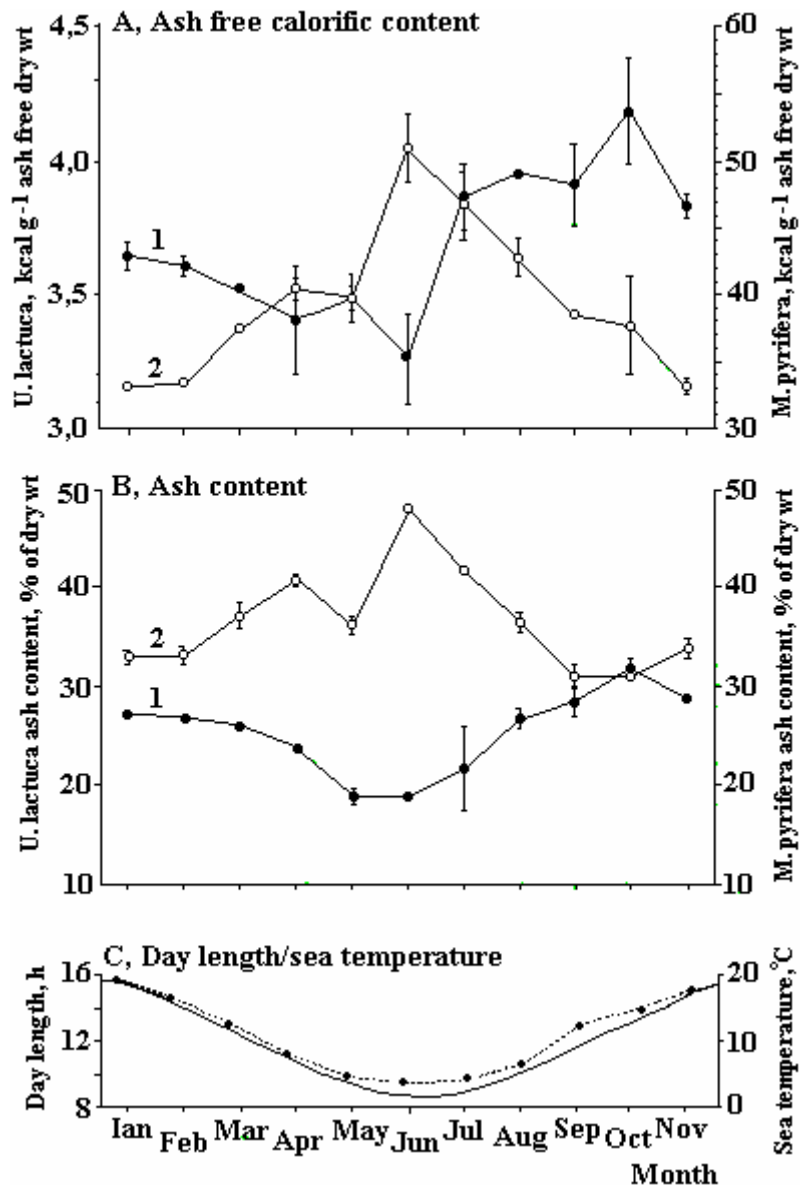


Fig. 1,c. Heating value variation in a year. In New Zeland winter is in May-Aug

In this measurements the heating value of *Ulva* seems to be a little less than 19MJ/kg, However we will use just this figure as more statistically proven.

Macroalgae cultivation in Israel and Italy

The crucial data for this paper are based on Israeli experience [9]. There were in 1998 three race-way-type ponds, each surface of 1500 m² with the paddle-wheel sea water circulation. CO₂ is supplied by a tank on a lorry and injected into water by perforated tubes. The depth of water 0.4 m, hydrogen factor pH=7. The firm figures were obtained for a seaweed *Gracilaria* only. The stable productivity of dry mass from a pond was 12 t/year or 8 kg/sq.m.year. By the use of seaweed *Ulva* the expected productivity is doubled. These ponds are located in Northern Israel, near to shore of the sea, from where the sea water is pumped into ponds. Still the produced biomass is used as raw material for chemicals and pharmaceuticals. Recently some headway in seaweed cultivation had made Noritech-Seaweed Biotechnologies Ltd.

In Italy the main practical interest in *Ulva* seems to be concentrated in water cleaning and denitrification [16–19] where much research have been done in Genova, Venice and Parma Universities. Their active work gives an opportunity to use the SOFT cycle also as an incinerator, deflecting extra nitrides, heavy metals and other contaminants in fuel separation device to dispose it of; perhaps underground in some depth.

Energy flow concentration

The main obstacle of solar energy capture is its very low current density, especially annually averaged. In Israel it is about 220 W/m², only 16% of the Solar constant 1368 W/m². In central Europe it is a half. Thus the energy expenditure and cost of incidental energy absorber is of primary importance. In case of photovoltaics with rather high efficiency (in laboratory about 30%, in practice a half) the pure silicon absorber takes by manufacturing lots of energy and money. That is why solar cells up to now are rather expensive. As it will be shown later, efficiency of the solar energy conversion into electricity through algae pond is much less, about 3–5%. But the energy expenditure of absorber – pond is hundred times less than that of silicon.

Having been absorbed by algae the solar energy in chemical form is concentrated by water flow much better than by optical concentrator. The concentration factor of a paraboloid concave mirror is about 500, it means the averaged focal spot energy current density is about 500x220= 110 kW/sq.m.

Energy flow in the pipe from algae pond to processing is about

$$\alpha \times \rho \times V \times H = 0.001 \times 1000 \times 1 \times 19.10^6 = 19\,000 \text{ kW/m}^2 \quad (3)$$

Here $\alpha = 0.001$ = mass fraction of biomass in water, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ = water density, $V = 1 \text{ m/s}$ = water velocity, $H = 19 \text{ MJ/kg}$ = dry biomass heating value.

It is evident that energy current density in the pipe is hundred times more than that in the focal point of optical concentrator (Hydrodynamic concentration). It means the equipment size for the subsequent energy conversion processes should be rather small. It is more important than large size of solar energy absorber.

Power unit outlook

Schematic is presented on Fig. 2. Water with algae 6 from the pond 4 is going to the water separation unit 12, from where the pure water without algae is used as a circulating water to cool condenser 14 and absorb CO₂ in 16. Wet organic matter is dried in 18 by heat of flue gases. Relatively dry fuel is directed to the fluidized bed combustor 8. After combustion in the artificial air, (the mixture of oxygen and carbon dioxide) flue gases go in the cyclon separator 20, the deflected ash is returned into the pond. CO₂ with some steam go through heat exchanger 19 and fuel drier 18 to a separation point, from where a major part is mixed with oxygen, forming artificial air for fluidizer and a minor part is directed to absorber 16 to be dissolved in circulation water and returned to the pond. This minor fraction of CO₂ flow is exactly equal to CO₂ appeared in combustion. Oxygen is produced from air at the cryogenic or Ion Transport Membrane unit 10. Water from condenser 14 goes by a feed water pump through heat exchangers 18 and 19 into tubes of the fluidised bed combustor 8 (boiler). Produced steam expands in the turbine 22, driving generator. Low pressure steam is condensed in 14. Actually it is the ordinary Rankine cycle.

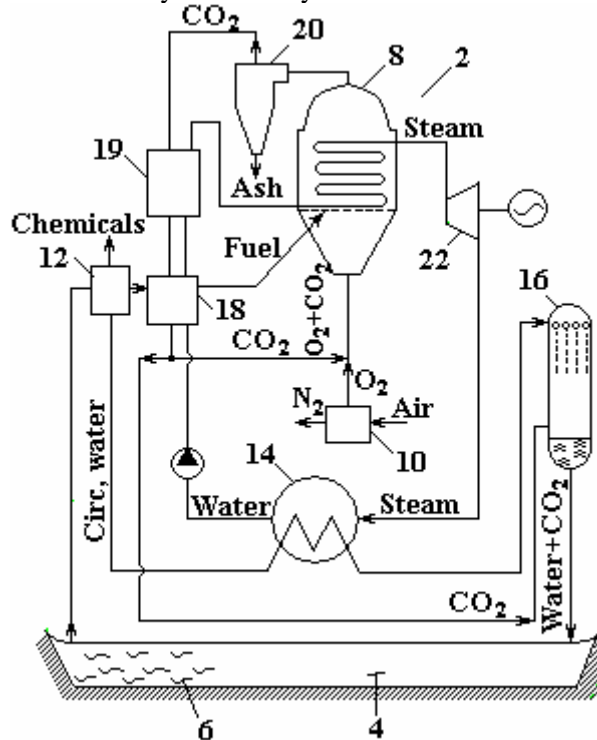


Fig.2. Schematics of the SOFT cycle [15]

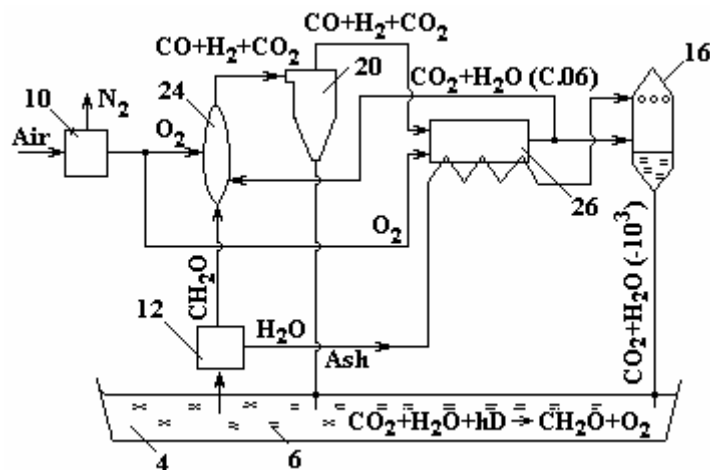
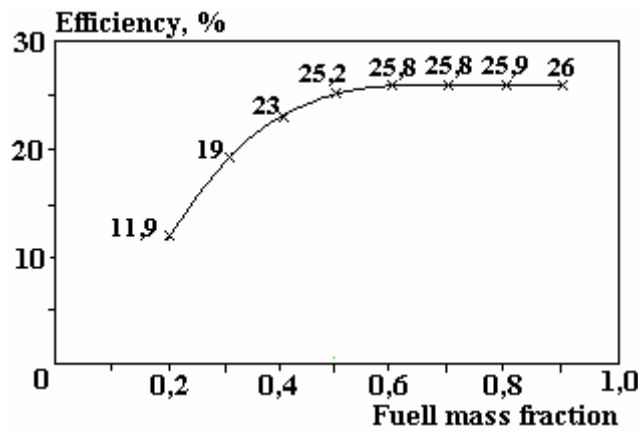


Fig. 3 and 4 from the patent description. The efficiency versus fuel wetness and a version of the SOFT cycle with fuel gasification

Some words on the chemicals production. It is unwise to combust the crude seaweed at power plant in the same sense as it is unwise such use of crude oil. A small mass fraction of seaweeds contains very useful organic chemicals which should be deflected along with water separation before the fuel combustion. There exist lots of methods of high organics separation, which is far from the scope of present paper. In any case the chemicals production could improve economics of the SOFT cycle.

Let us take for a numerical example the decentralized power supply by a small power plant of 100 kW [10]. In order to get the reliable figures we make rather modest assumptions:

- Fuel is wet (50% water content)
 - ASU power consumption by 98% oxygen purity 0.22 kWh/kgO₂
 - Superheated steam before turbine 130 bar, 540 °C,
 - Isentropic coefficients of turbine 0.80, of feed pump 0.75.
 - Seaweed productivity 16 kg/m² year or 10 W(th)/m²
 - Photosynthesis efficiency 4.6%.

Calculated results:

- Heat input 425.5 kW(th)
- Net output 107.3 kW (el)
- Cycle efficiency 25.2%
- Pond surface 4 ha.

The graph of efficiency versus fuel moisture see in Fig. 3. For quite possible figures of Rankine cycle with reheat and efficiency of 35% the needed surface of the pond is 3 ha. For an israelian kibbutz of some hundred people is enough only 4–5 such units and a pond of 15–20 ha. A local power plant of 10 MW by the cycle efficiency 40% and photosynthesis efficiency 6% the specific power per square meter is about 5 W (220x0.4x0.06=5.28) and pond size is about 2 km². By order of magnitude it is comparable with Yatir – reservoir in the desert Negev near to Beer Sheva. The Keren Kayemeth LeIsrael [11] is planning to build 100 water reservoirs in the next five years. One of these might be used for the SOFT demonstration.

Finally, for the national power demand of 10 GW (about 2 kW pro capita) in Israel a reasonable extrapolation is possible: expecting specific power of 10 W/m² due to increase of the cycle efficiency and pho-

tosynthesis one. It means the needed pond surface is about 1000 km². The surface of the Dead Sea is just the same (exactly 980 km²). If in some future a Life sea (with the normal, not deadly salt concentration for seaweed) would appear in the desert, not too far from the Dead one, see Fig.6, it could give the country full electrical power along with lots of fresh water and organic chemicals. There would be no emission of combustion flue gases and no net consumption of oxygen, which is consumed in combustion but released in photosynthesis. The only need is solar energy and a piece of a desert. Neither terror attack could cause any serious damage.

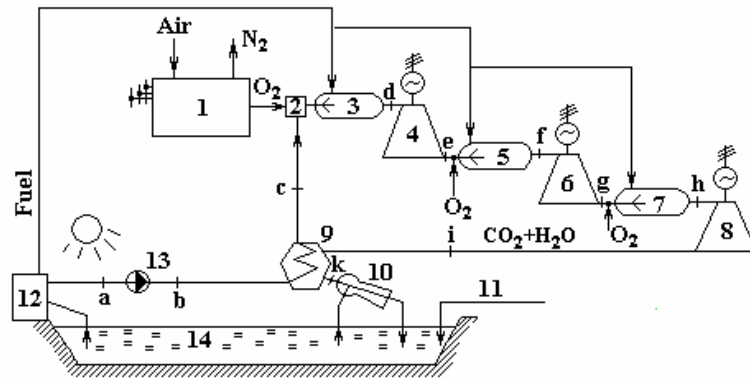


Fig. 5. First version of the SOFT cycle (1991). 1 – Oxygen plant; 2 – Steam-oxygen mixer; 3 – First combustion chamber; 4 – HP turbine; 5 – Second combustion chamber; 6 – MP turbine; 7 – Third combustion chamber; 8 – LP turbine; 9 – Recuperator; 10 – Jet condenser; 11 – Make-up water; 12 – Fuel and water plant; 13 – Feed water pump; 14 – Photosynthesis solar pond

LIFE SEA map

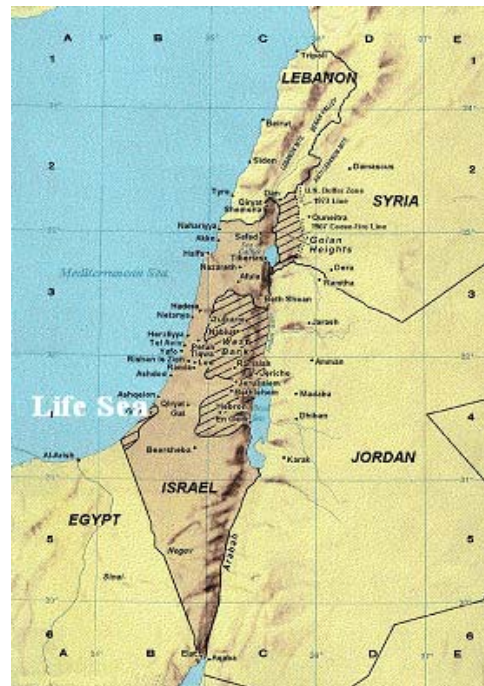


Fig. 6. Location of the tentative Life Sea in the Negev desert in the middle of the channel Red Sea – Dead Sea

An israelian representity at Johannesburg Summit, Mr Jacob Keidar announced the Israel-Jordan project of a 300 km long pipeline just from Red to Dead Seas. The Life Sea might be a useful consumer of the transferred water at the middle of the pipeline, see Fig. 6.

Gasification

In the proper energy mix not only electricity , but also gaseous or liquid fuel is needed. In the SOFT cycle it is attainable by a small modification (Fig. 3). The difference is the incomplete combustion (gasification) in the fluidised bed reactor, now it is a gasifier 24. Biomass gasification is well documented [12]. Fluidized bed gasification experiments with the sugarcane bagassa described by Gomez [13]. Produced gaseous fuel mixture consists of carbon monoxide, hydrogen and carbon dioxide. After cleaning in 20 it is used in a piston engine or turbine 26, producing mechanical power. The same fuel gas mixture might be converted into liquid fuel like methanol or even gasoline. After combustion in 26 the flue gases are absorbed by circulated water and returned to the pond 4 to feed seaweed 6.

The figures in brackets 0.06 and 10³ reflect mass ratio water/CO₂.

Water desalination

For the state of Israel the problem of fresh water is not less severe than of electrical power supply. The annual demand is about 1.4 km^3 of fresh water. It rains only 50 days in a year and 60% of the land are deserts.

Let us consider what might the SOFT cycle do for a water desalination: is it possible to use low-grade heat after the turbine expansion to evaporate a fraction of the circulating salty water (sea water) with the subsequent condensation of vapor for the fresh water production (desalination).

Assume an evaporator of a minor fraction of circulating water after turbine. Cooling and condensing this vapor by the major part of circulating water gives fresh water as condensate.

How large is its flowrate? Assume the turbine as of back-pressure type, by exit steam pressure 1.2 bar. If in a modern high temperature steam turbine inlet is 1000 K by 200 bar, the enthalpy is 3874 kJ/kg. After expansion the steam is at 450 K and 2830 kJ/kg. For water evaporation by 1 bar the enthalpy drop of 2500 kJ/kg is enough.

In a small power unit of 100 kW the mass flowrate of cycle water of Rankine cycle is $100/0.25 \cdot 1044 = 0.4 \text{ kg/s}$. The mass flowrate of desalinated water is the same 0.4 kg/s.

For a small demonstration plant the figures are:

Pond surface 4 ha ($40\,000 \text{ m}^2$). Power 100 kW. Dry fuel flow 0.021 kg/s

Chemicals (4%) 1 g/s. Fresh water 0.4 kg/s

Specific dry fuel consumption is 756 g/kWh. It is about twice in excess of a standard fuel consumption in microturbine power units due to lower heating value and low efficiency.

In a 1 GW power plant with cycle efficiency 40% and pond surface $10 \times 20 \text{ km}$ the flowrate of produced fresh water is 4 t/s or 14400 t/h. Assuming 7000 h/year operation the yield of water annually is about 0.1 km^3 . It is evident, that if the SOFT cycle with water desalination would be used in full scale, it might meet all water demand. Contemporary practice of the use of 18 power generating and desalinating plants at the West bank of Arabian Gulf [14] giving 15 GW of power and 1.9 km^3 of desalinated water annually, confirms above guesses. In case of applicability the experimental results of Italian researchers [16–18] with higher growth of *Ulva* figures, the size of mentioned ponds might be much reduced.

Comparison with the first SOFT version of 1991.

The closed cycle power plant concept, based on algae photosynthesis in a pond, combustion of organic matter of dried algae in a zero-emission power plant and CO_2 capture to return in the pond for feeding algae has been published in 1991 [8] see Fig.5. Here was used air separation and expansion in a steam turbine. The difference was in the inert gas, replaced nitrogen in combustor. It was not carbon dioxide but steam. Also different was algae: not *mAcro* but *mIcro*, that is why not fluidised bed combustor but the gas-turbine one as for clean fuel was assumed. After the triple expansion in turbines together with steam the carbon dioxide was returned to the pond. Now this version is actively used by Clean Energy Systems (CES) creating a demonstration plant of 5 MW in California not for algae, but ordinary gas fuel. It might be the first Zero Emission power plant. Had it been successful, it might be added by an algae fuel system for a SOFT cycle demonstration.

Conclusion

The seaweed *Ulva*, selected as a renewable fuel for the SOFT cycle is well documented, its main properties are: relative growth rate $\text{RGR} = 0.1 - 0.2 \text{ 1/day}$ (or 10 – 20 times in a month by averaged insolation) and heating value of 15 – 19 MJ/kg of ash-free dry weight. Optimal concentration of organic matter in water is about 1:1000 by mass.

The SOFT power cycle protected by U.S. Patent [15] is of practical interest to countries with sufficient solar radiation. The concept is ready for Engineering, economical calculations and demonstration. **It is non fossil fuel, non nuclear, not polluting and not oxygen consuming** power cycle with the least expensive receiver of solar radiation and effective hydrodynamic concentration of energy flow. Its additional service to human environment might be incineration by combusting *Ulva* with nitrides and other contaminants from added brackish water.

REFERENCES

1. *Benemann J.* Utilization of carbon dioxide from fossil fuel burning power plants with biological systems. *Energy Convers.Mgmt.* v.34 No9-10, p.999–1009, 1993.
2. *Alexejev V.V. et al.* Biomass of microalgae use for solar energy conversion, Techno-economic and Ecology aspects of Ocean Energy Use. TOI Vladivostok, pp.53–58, 1985 (in Russian).
3. *Brown L., Zeiler K.* Aquatic biomass and carbon dioxide trapping. *Energy Convers.Mgmt.*,v.34, No9-10, pp.1005–1013, 1993.

4. *Brown L.* Uptake of carbon dioxide from flue gas by microalgae. *Energy Convers. Mgmt.* V.37, No6-8, pp. 1363-1367, 1996.
5. *Lincoln E.* *Bull. De l'Institute Oceanographique, Monaco*, 12/1993.
6. *Kurano N. et al.* Carbon dioxide and microalgae. In: T.Inui et al.(eds) *Advances in chemical conversions. Studies in Surface Sci. and Catalysis v.114*, Elsevier, 1998.
7. *Yamada M.* Recovery and fixation of carbon dioxide. Patent of Japan 03154616, applied 10.11.1989, publ. 02.07.1991.
8. *Yantovski E.* The thermodynamics of fuel-fired power plants without exhaust gases. *World Clean Energy Conference CMDC, Geneva*, pp. 571-595, 4–7 Nov.1991.
9. *Osri Uri.* Seaweed cultivation project in Israel. *Rosh Hanicra*, 1998(private communication).
10. *Iantovski E., Mathieu Ph., Nihart R.* Biomass fuelled CO₂ cycle with zero emission. *Proc.Powergen Europe.Madrid.1997*.
11. *Keren Kayemeth LeIsrael.* *Wasser für Israel. Judisher Nationalfonds e.V.* 2003.
12. *Olsson et al.* Cogeneration based on gasified biomass, *Nederlands, Proc.ECOS'2000*, v.4, pp.1945–1957.
13. *Gomez E.* Preliminary tests with a sugarcane bagasse fuelled fluidised bed air gasifier. *Energy Conv.Mgmt.v.40*,pp. 205–214, 2001.
14. *Azoury P.H.* Power and desalination in the Arabian Gulf region. *Proc, Instn. Mech. Engrs. Vol215, partA, Imech E*, 2001.
15. *Yantovski E.* Closed Cycle Power Plant ,US Patent 6,477,841 B1, Nov.12, 2002.
16. *M.-L de Casabianca et al.* Growth rate of *Ulva rigida* in different Mediterranean... *Bioresource Technology v.82*, March2002, pp. 27–31.
17. *Marco Bartoli et al.* Dissolved oxygen and nutrient budgets in a phytotreatment...*Hydrobiologia v.550, No1, Nov.2005*.
18. *Luigi Vezzulli et al.* A simple tool to help decision making...*Water SA Vol.32 No4, Oct.2006*.
19. *Giusti E., Marsili-Libelli S.* Modelling the interaction between nutrients and the submersed vegetation in the Orbetello Lagoon. *Ecological Modelling 184 (2005) 141–161*.
20. *Yantovski E., McGovern J.* Solar Energy Conversion through Seaweed Photosynthesis with combustion in a Zero Emission Power Plant *Proc. Conf. Renewable Energy in Maritime Island Climates*, 26–28 Apr.2006, Dublin, Ireland, pp. 23–27.
21. *Lamare M.D, Wing S.R.* Calorific content of New Zealand marine macrophytes. *New Zealand Journ. Of Marine and Freshwater Research*, 2001, v.35, pp. 335–341.
22. *Greertz-Hansen O., Sand-Jensen K.* Growth rate and photon yield of growth in natural populations of a marine macroalga *Ulva lactuca*.*Mar. Ecol. Progr.Ser.*, vol.81:179–183, 1992.
23. *Viaroli P. et al.* Nutrient and iron limitation to *Ulva* blooms in a eutrophic coastal lagoon *Hydrobiologia (2005) 550:57–71*.

Received 20.09.07

Summary

Present paper is aimed at describing a “closed cycle” power plant schematics(SOFT, Solar Oxygen Fuel Turbine) with macroalgae (seaweed) cultivation in a pond, combustion of its organic matter in a fluidized bed boiler of Rankine cycle and return the combustion products to the pond to feed algae. Used for combustion oxygen is released to atmosphere in photosynthesis. It is further elaboration of the paper in ECOS2005 in Trondheim. As a renewable fuel the seaweed *Ulva lactuca* is selected. Its growth rate from many experiments (in literature) is 0.1 – 0.2 1/day, heating value of dry weight is 19 MJ/kg, optimal concentration in salty water 1:1000. Energy efficiency is less than in Photovoltaics but energy expenditures to construct the pond as solar energy receiver are much less, it gives some economic benefits. For a power unit of 100 kW the pond surface is about 4 hectare. The cultivation of seaweeds in sea water ponds is well developed in Italy and Israel either for water cleaning or chemicals production. Construction in some future of a SOFT system near to the Dead sea in Israelian desert would provide the country with needed power, chemicals and fresh water on account of solar energy. The system is protected by USPat 6,477,841 B1 of 12.11.2002 with priority in Israel of 22.03.1999. In the paper is highlighted much more benefits to customer, than in the patent text, including fresh water by desalination. In view of the active work in Italy on water cleaning due to *Ulva* using contaminants in water as nutrients with increase of biomass productivity the additional target of the SOFT cycle might be incineration. Some guesses of a desert surface for a massive scale use of ponds are given.

INTERACTION BETWEEN CLAY SOILS AND ACIDIC WASTEWATER: TEXTURAL AND STRUCTURAL EVOLUTION

*Technopole Borj Cedria, Unité des matériaux,
Tunis, BP 95-2050 Hammam Lif, Tunisia ; hamdinouredine@yahoo.fr*

1. Introduction

Scientific endorsements concerning barrier performances of mineral liners are indispensable to obtain disposal site reliability, and examinations addressing individual quality of natural clays soils are necessary. The use of argillaceous sites for industrial waste storage is due primarily to their very lowest permeability (hydraulic permeability lower than 10^{-9} m/s) [1, 2]. However, it is necessary to choose the type of the most suitable clay which resists better against the waste aggressiveness (acidic, basic, radioactive wastes...) and have low porosity and high sorption capacity.

Various investigations have been carried out on the clay-pollutant systems [3, 4]. Several authors [5–7] reported that the contact of a chemical solution with an argillaceous barrier gives a significant modification of the textural and structural properties. Generally, the acid solutions are the most aggressive compounds, which destroy the crystalline structure of clays, especially the octahedral layer [8]. The clay soils used for the experimental works has been chosen among three Tunisian sites (soil1, Soil2 and Soil3) originated from Gabes region. The industrial waste is consisted of an enormous quantity of solid powder accompanied by a liquid solution of high acidity (pH varies between 2 and 3), this acid solution (leachate) is very charged by a noxious elements (F, Cl, S, P). Moreover, the leachate permeability test of the three soils have been studied in our laboratory using a permeameter [9].

The present study consists to correlate the permeability variations with the textural and structural modifications of clay soils, produced by the acid attack and noxious elements sorption in clay minerals. Firstly, we used N_2 adsorption to determine the surface area and the pore size distribution by MP method. Secondly, we used the scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) to investigate the particles form variation and to detect the noxious elements fixed in clays.

2. Materials and methods

2.1. Soils

Samples used in this work provided from three sites of the south of Tunisia (soil-1, Soil-2 and Soil-3) in the form of intact carrots pack in PVC tubes to avoid any contamination coming from the external environment. The depths of the taking away are respectively 17.60; 10.10 and 12.15 m. The permeability tests are carried out by using the samples without modification, to keep the originality of materials with a view to its use as discharge basin. The mineralogical composition of these samples, are summarized in Table 1. On the other hand, the industrial waste is compound by significant amounts of solid combined with a liquid solution of pH=2.7 heavily loaded with harmful elements (Table 2).

Table 1. Mineralogical composition, of three soils.

Sample	Mineralogical composition of clay samples (%)						
	Paly	Smec	Kao	Il	Q	Ca	Do
Soil-1	35.4	1.7	14.9	-	29.1	18.9	-
Soil-2	-	56.3	6.5	-	12.5	24.7	-
Soil-3	-	-	22.9	62.7	9.7	-	4.7

Paly: palygorskite, Smec: Smectite, Kao: Kaolinite, Il: Illite, Q: Quartz, Ca: Calcite, Do: Dolomite

Table 2. The composition of the leaching solution

ions	Initial concentration in wastewater (mg/L)
F ⁻	2360
Cl ⁻	880
PO ₄ ³⁻	1500
Na ⁺	2836
SO ₄ ²⁻	1563
Ca ²⁺	850

2.2. Permeability test

The permeability has carried out using an oedometer (permeameter) [9]. The hydraulic conductivity k (cm/s) governed by the Darcy law, was calculated by the following equation [10].

$$k = \frac{2.3aL}{At} \log \frac{h_1}{h_2}$$

Where, “A” is the cross-sectional of the sample, “a” is the cross-sectional area of the presser tube of the water column. “L” is the thickness of the sample, “t” is the time interval between the readings of the levels h_1 and h_2 , “ h_1 ” is the initial height of water, “ h_2 ” is the final height of water at the time t .

2.3. Textural measurements

Nitrogen sorption isotherms at liquid nitrogen temperature (77 K) were obtained with a Quantachrom-Autosorb1 unit using a volumetric technique. Prior to analysis, all samples have been degassed in vacuum at 160 °C during 4 hours. BET surface areas were calculated from the nitrogen adsorption isotherm at relative pressures ranging from 0.05 to 0.35. The total pore volume was derived from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure close to unity ($p/p_0 = 0.99$) by assuming that all accessible pores had been filled with condensed nitrogen in the normal liquid state. We proposed here a micropore analysis method, termed as the MP method, to calculate the micropore size distribution. In the MP method [11], surface area of a group of pores with similar pore size is obtained from the difference in slopes of the tangents drawn at two adjacent points on the t -plot. In addition, the pore volume of the pores group is then calculated from the information of surface area and pore size assuming a pore shape. For seeing the argillaceous modification textural inside the grain we well reached measurement of total specific surface of clays using adsorption of ethylene-glycol [12]. The interest of this protocol is that the molecular value of obstruction of the ethylene glycol is independent of the nature of the compensation cation of load, it is equal to 2.22 m²/mg of ethylene glycol. The total surface area is given by $S_T = 2.22 p$, where p is the weight of ethylene-glycol retained after adsorption stability by mg per gram of sample.

2.4. Scanning electron microscopy (SEM)

Morphological observation was undertaken by PHILIPS FEI QUANTA 200 Scanning Electron Microscope which was employed in conventional high-vacuum mode using gaseous secondary electron and secondary electron detectors respectively. To investigate compositional variation of the untreated soil after permeability test, semiquantitative micro-probe chemical analysis by energy-dispersive spectroscopy (EDS) was performed in SEM in order to characterize the new chemical elements adsorbed in clays soils.

2.5. Instruments for F⁻, PO₄³⁻, Cl⁻ and pH measurements

The fluoride concentrations and pH were measured using a Metrohm 781 pH/Ion Meter and an HI9321 pH meter (HANNA Instruments) respectively. Phosphate concentration was measured by the standard method [13] (vanadomolybdophosphoric acid colorimetric method) using the spectrophotometer Hach DR/4000. Chloride was analysed by Metrohm 716 DMS Titrino, using Silver nitrate solution.

3. Results and Discussion

3.1. Permeability

The permeability study is composed by two parties, first the determination of the permeability coefficient by water, second follow the kinetic permeability using the acidic waste solution. However, Table 3 summarized the coefficient permeability k (m/s), we observe that for soil-1 and soil-3 the permeability $k < 10^{-9}$ m/s. But, since the waste solution which will be stored have acidic character (pH=2.7), it is indispensable to follow permeability using leachate solution as function of time (>200 days) Figures 1, 2 and 3. These results show that, it exist an interaction between waste solution and soils. Where, the permeability decreases according to time in the case of soil1-2 and increase from $6.8 \cdot 10^{-10}$ to $1.1 \cdot 10^{-8}$ m/s for soil-3. This

amelioration of permeability found in the case of soil1-2 can be due to the precipitation of some compounds which blocked the water circuit in the specimen. Which are the consequences of the carbonate fraction degradation, relatively higher in both soils see Table 4. In contrary, in the case of soil-3 there is probably formation of inter-connected microcracks which increase the solution flow, because this soil has a few percentage of carbonate and a low plasticity (illitic clay) which is affected moreover by acidic attack. After leachate permeability test, the specimen recovered from permeameter was prepared for the textural and structural study.

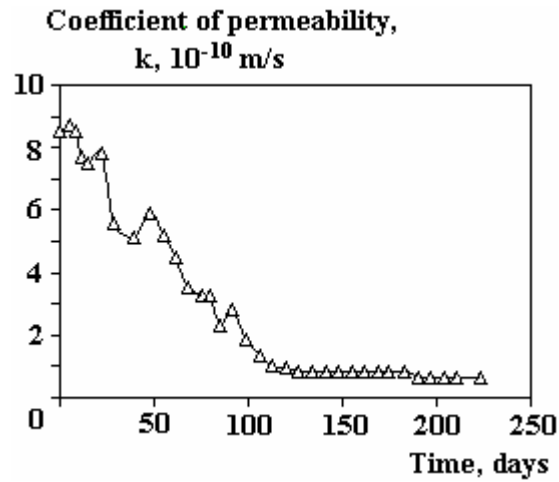


Fig. 1. Variations of leachate permeability with time for soil-1

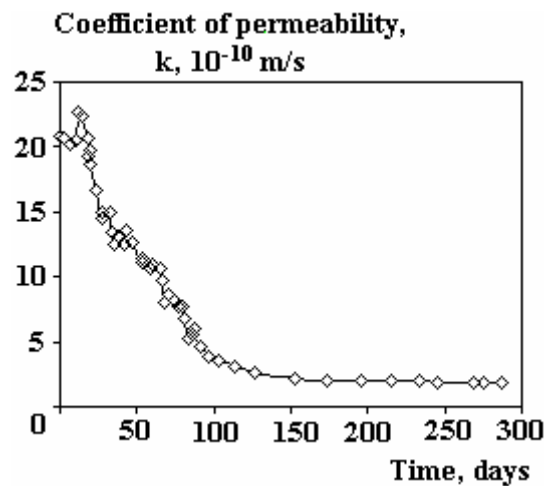


Fig. 2. Variations of leachate permeability with time for soil-2

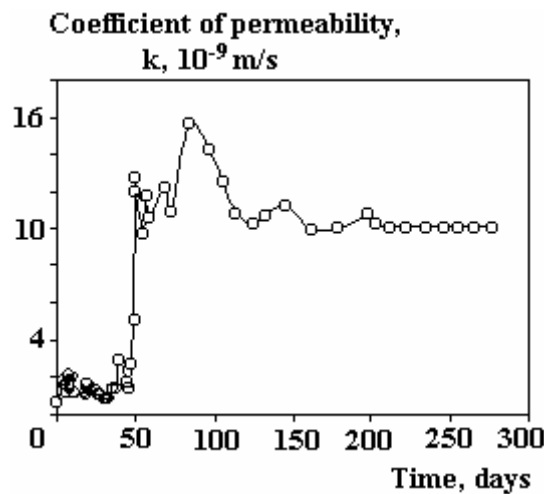


Fig. 3. Variations of leachate permeability with time for soil-3

Table 3. Results of permeability for three soils obtained by odometer

Samples	Water permeability (m/s)	Permeability test using waste solution	
		Permeability (m/s)	Test duration (days)
Soil-1	$8.5 \cdot 10^{-10}$	$6.2 \cdot 10^{-11}$	223
Soil-2	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	287
Soil-3	$6.8 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$	276

Table 4. Percentage of carbonate of soils before and after permeability test

Samples	% of carbonate
Soil-1 crude	18.9
Soil-1 after permeability test	7.7
Soil-2 crude	24.7
Soil-2 after permeability test	12.1
Soil-3 crude	4.7
Soil-3 after permeability test	3.1

3.2. Textural characterization

3.2.1. Nitrogen adsorption isotherms

Figure 4 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms for the three soils before and after permeability test. The shape of the isotherms for all samples corresponds to type II in IUPACs classification and for all isotherms curves, the hysteresis was very clear of H₃ type characteristic of layered materials with slit-shaped pores [14]. Then the isotherms of Soil-1, Soil-2 and Soil-3 don't present a plateau exactly parallel to the pressure axis, which can correspond to the adsorption in some kind of mesoporosity [15].

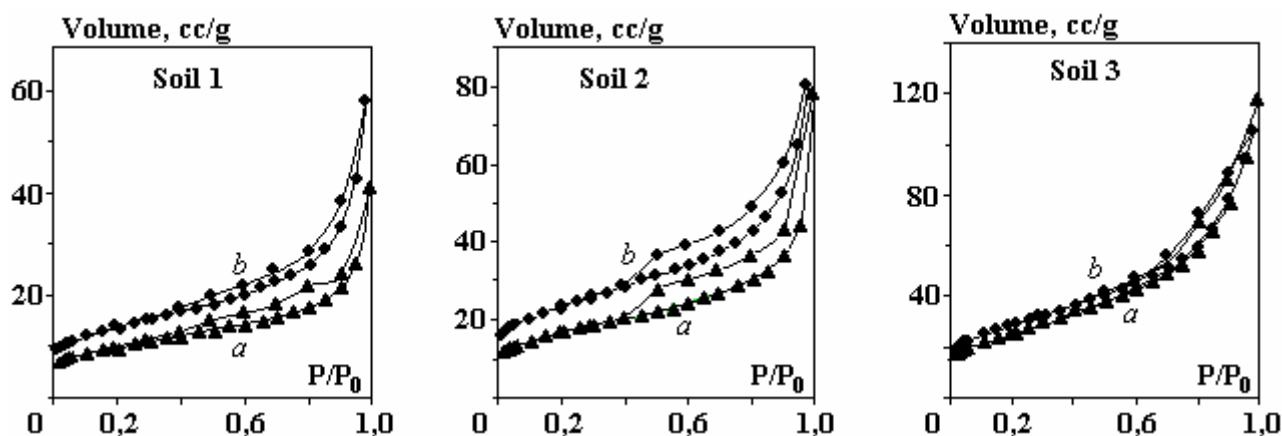


Fig. 4. Nitrogen isotherms of three soils, where; a) raw Soils, b) samples after leachate permeability test

The increase in adsorbed volumes of the leached samples with attack time can be explained by increasing pores numbers in the samples soil-1 and soil-2 [16]. The adsorption and desorption branches of hysteresis loop of the soil-3 before and after permeability test are similar. We can notice that in the cases of soil-1 and soil-2 the pores volume increases after the leachate permeability test, it is clear that the isotherms move upwards with the adsorbing N₂ volume.

3.2.2. Surface Area, porosity and Microporosity

The specific areas and total pores volume of the samples before and after permeability test, as obtained from the isotherms data are collected in Table 5. In the three samples, the acid attack caused by the waste solution after permeability test produces an increase of the specific surface S_{BET} and micropore volume V_{mp} . High specific surface area (S_{BET}) was obtained for soil-3 is due to the important illitic fraction in this

sample. Moreover, in the soil3 the textural variation (S_{BET} and V_{mp}) remains very weak. However, higher total specific surface (S_T) was determined for the soil2 because it is constituted by smectic clay which has a significant intern specific surface. Before and after permeability test, the specific surface, total pores and the micropores volumes of soil1 are remained the weakest.

Table 5. Textural parameters of soils before and after permeability test

Samples	S_{BET} (m ² /g)	S_T (m ² /g)	V_{Tp} (cm ³ /g)	V_{mp} (cm ³ /g)
Soil-1 crude	35.4	55.7	0.064	0.013
Soil-1 after permeability test	47.4	77.7	0.090	0.019
Soil-2 crude	57.1	209.8	0.122	0.023
Soil-2 after permeability test	70.8	224.2	0.124	0.032
Soil-3 crude	91.5	133.4	0.216	0.035
Soil-3 after permeability test	92.2	134.9	0.164	0.039

S_{BET} : specific surface BET; S_T : total specific surface areas; V_{Tp} : total pores volume at $P/P_0 = 0.99$; V_{mp} : micropore volume

Figure 5 shows the micropore size distributions (MPSD) of the samples calculated by the MP method. For all samples the height of the MPSD curve increase after permeability test indicates the increase of the micropores number and the maximum of micropores volume corresponds to the pores size (12 Å). It's due to the attack of the impurity essentially the carbonate by the acid lixiviat. The micropores volume highest is that of soil-3, also the three curves have a Gaussian form where it represents a more uniform micropores size distributions in the 11–13 Å range.

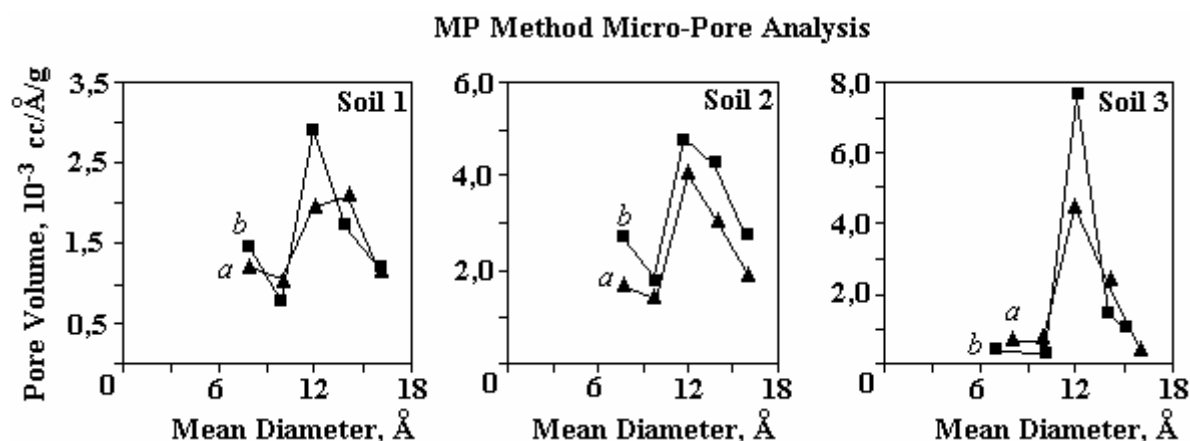


Fig. 5. Distribution micro-pore volume by the MP method of three soils, Where a) raw sample, b) sample after permeability test

3.3. Structural characterization

The SEM/EDS analysis shown in Figure 6, 7 and 8 exhibit a morphology and chemical composition of the three soils before and after leachate permeability test. The composition of the untreated soil1 is given in Figure 6a (EDS spectra). The major elements are O, Si and Al, the others Mg, Fe, Na, Ca and K are the minor.

After permeability test, the SEM imaging (Figure 6b) show that the particles morphology become more laminated, this is due to the attack of impurity by the acidic waste thus ensure an purification of clay presented by the layers argillaceous form. In addition the news EDS peaks after permeability test (Figure 6b) are attributed to fluoride (F), sulphur (S) and phosphorus (P), corresponds to the fixation of these elements in

this sample. Also, when the EDS probe was focused on group or only one particle on within the same aggregates, all show the existence of F and S atoms. This shows the fixing uniformity of these noxious elements and reveals that this soil (palygorskitic clay) does not let pass the harmful ions to the underground water.

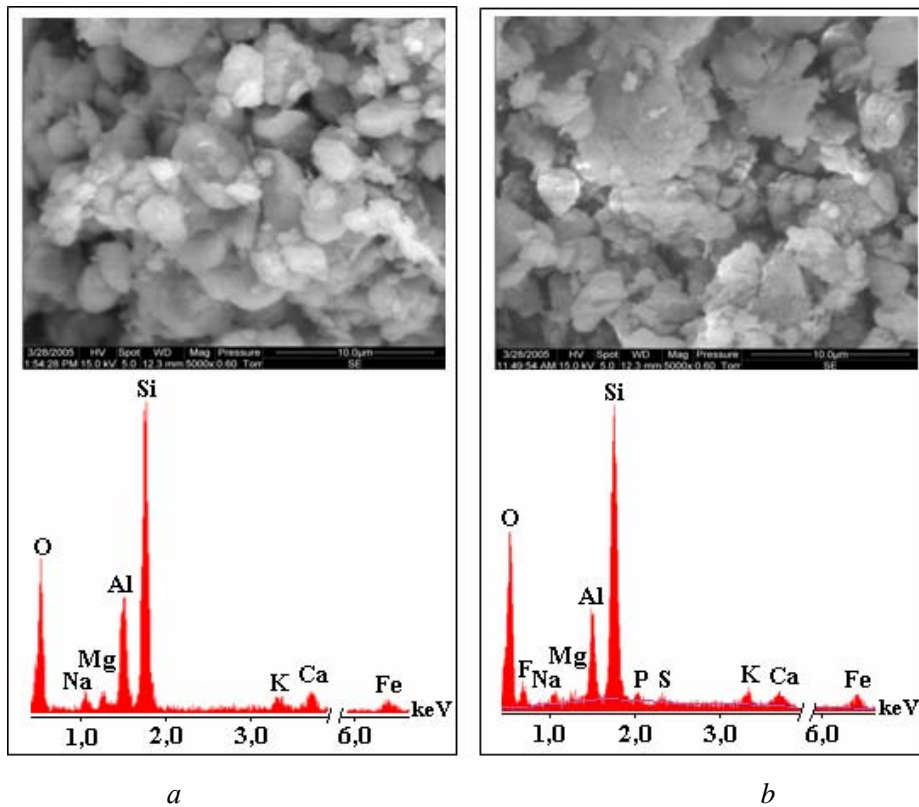


Fig. 6. SEM images and representative EDS spectra of Soil-1. a) Raw soil, b) Soil after permeability test

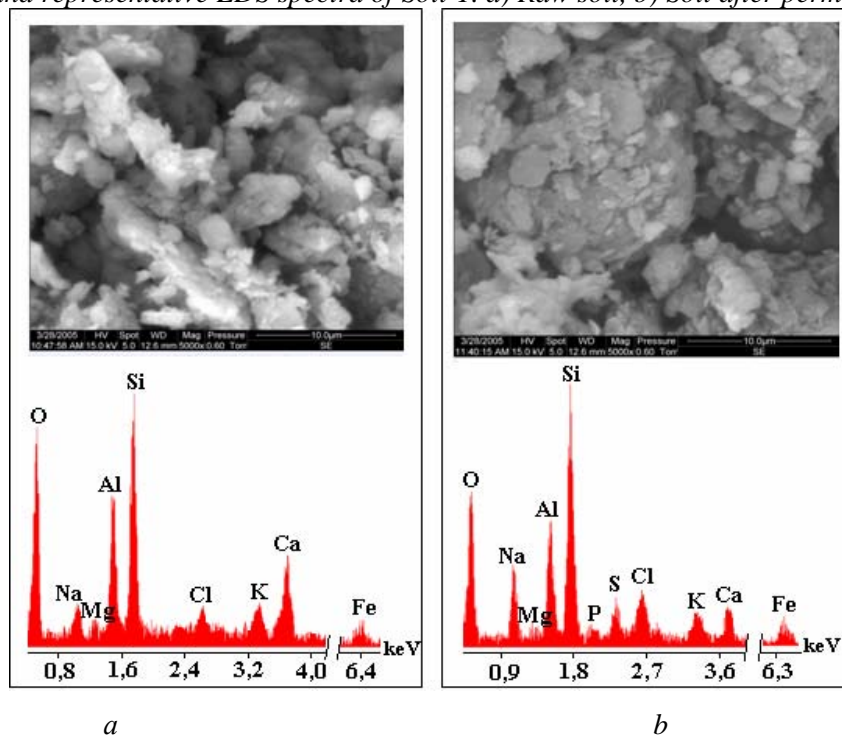


Fig. 7. SEM images and representative EDS spectra of Soil-2. a) raw soil, b) Soil after permeability test

In the case of soil-2, Figure 7 reveals that the morphology was modified completely and the particle becomes finer and dispersed after acidic treated. Therefore, the EDS analysis (Figure 7b) shows a remarkable reduction in the Ca percentage revealing the attack of carbonates. In addition, we observe the fixation others elements as sulphur (S), phosphorus (P) and chlorine (Cl).

According to Figure 8 the EDS analysis indicates that the soil-3 is composed dominantly of O, Si, Al where (Si/Al mass ratio near 2 unity), also a greater amounts of potassium (K) are clearly observed on the Figure 7a relative to the cation no exchangeable of illite. This sample is not evidently enriched by noxious elements (Figure 7b) after permeability test, just a weak adsorption of sodium (Na). Moreover, we notice a reduction in the percentage of Al, confirming that soil-3 has been attacked by the acidic waste solution especially the octahedral layer.

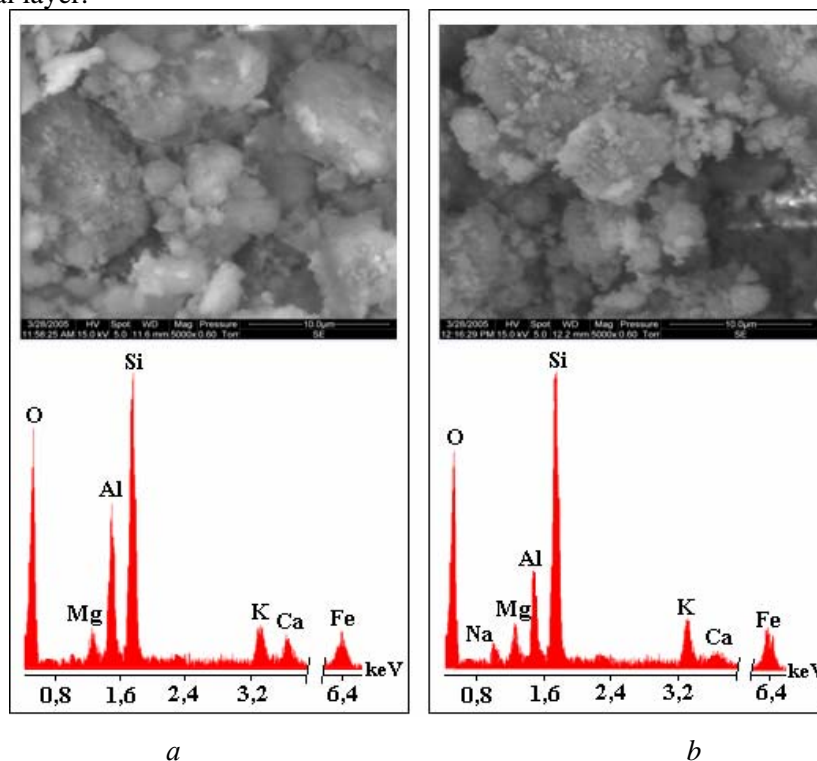


Fig. 8. SEM images and representative EDS spectra of Soil3; a) raw soil, b) soil after permeability test

3.4. Sorption study of anions into three soils

In the aim of to argue the results found by EDS analysis and quantify the removal of all anions by these sample. A sorption study of F^- , PO_4^{3-} and Cl^- from waste solution was carried out using 1g of powder soil in 30 mL of solution; the agitation time is about 48 hours. The results for all three samples are shown in Table 6. It can be seen that the sorption capacity of anions into three soils are in agreement with the results found by EDS analysis, in the majority of cases. Fluoride is the more selective element by soil-1, and the sorption capacity is very interesting, is about 60mg/g. Table 3 shows that the selectivity of the fluoride adsorption onto three samples was 25–50 times greater than others anions.

Table 6. Sorption of anions (PO_4^{3-} , F^- and Cl^-) from wastewater into three soils

Anions	Removal capacity (mg/g) at pH=2.7 and S/L ratio=3.33%		
	Soil-2	Soil-1	Soil-3
F^-	57.04	60.01	51.92
PO_4^{3-}	2.43	1.52	1.12
Cl^-	2.17	1.45	0.05

4. Conclusion

Basing on the difference of mineralogical composition of three soils (soil-1 is essentially palygorskite clay mixed with kaolinite, the soil-3 was illito-kaolinitic clay and soil-2 was smectic clay associated with kaolinite and calcite). Following this study, the results of leachate permeability show that in the cases of Soil-1 and soil-2, k decrease with leached time. In the contrary, the soil-3 shows an increase of the permeability according to time. This was clearly due to the higher resistance to acid attack and the lowest textural size of soil-1 and soil-2. Moreover, in all samples the specific surface area and micropores volume increase after permeability test has derived essentially of carbonates attack. The EDS/SEM analysis indicates the remove of the noxious elements like the fluoride (F), sulphur (S) and phosphorus (P) by the soil-1 after permeability test and the fixation of the (Cl) in the place of (F) by the soil-2. However, the sorption study of F^- ,

PO_4^{3-} and Cl^- from waste solution into three soils shows that the fluoride is more selective by all samples, and is in order to 60mg/g for soil-1. Basing on these results the suitable site for waste storage is Soil-1 or soil-2.

REFERENCES

- [1]. Dixon, D. A., Gray, M. Graham, N.J. Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and USA. In: *Environmental geotechnics*, Kamon ed., Rotterdam, Balkema, ISBN, 43-48 (1996).
- [2]. Jozja, N., Baillif, P., Touray, J. C., Pons, C. H., Muller F. and Burgevin, C. Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg, Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite, *C. R. Geoscience*, **335**, 729–736 (2003).
- [3]. Lee, S. Y., Tank, R. W., *Appl. Clay Sci.*, **1**, 145–162 (1985).
- [4]. Quantachrome instruments Autosorb-1 Gas Sorption System Manual, II, p 17. Roh, Y., Lee, S. R., Choi, S. K., Elless, M. P., Lee, S. Y., *Soil Sediment Contam*, **9**, 463–486 (2000).
- [5]. Studds, P. G., Stewart, D. I., Cousens, T. W. The effect of ion valence on the swelling behavior of sodium montmorillonite, *Engineering Technics Press*, 139–142 (1996).
- [6]. Jullien, A., Proust, Ch., Le Forestier, L., Baillif P. Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of Ca smectite soaked by Cu solutions, *Appl. Clay Sci*, **21**, 143–153 (2002).
- [7]. Krishna, K.M., Marion, G.R., Scott, H.F. Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines, *Colloids & surfaces*, **154**, 249–257 (1999).
- [8]. Coméaga, L. Dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques bentonitiques dans les centres de stockage de déchets, *Thesis*, de l'Université de Lyon, France, p. 297 (1997).
- [9]. Hamdi, N., Della, M., Srasra, E. Experimental study of the permeability of clays from the potential sites for acid effluent storage, *Desalination*, **185**, 1947–1958 (2005).
- [10]. Kalkan, E., Akbulut, S. The positive effects of silica fume on the permeability, swelling pressure and compressive strength of natural clay liners, *Engineering Geology*, **73**, 145–156 (2004).
- [11]. Mikhail, R.S.H., Brunauer S., Bodor E.E. Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores, *J. Colloid Interface Sci*, **26**, 45-53 (1968).
- [12]. Eltantawy I. M., Arnold P.M. Ethyleneglycol sorption by monoionic montmorillonites. *J. of Soil Science*, **25**, 99–110 (1974).
- [13]. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 603–619 (1985).
- [14]. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995. 19th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC.
- [15]. Pires, J., Araujo, A.C., Carvalho, A.P., Pinto, M.L., Gonzalez-Calbet, J.M., Ramirez-Castellanos. J. Porous materials from clays by the gallery template approach: Synthesis, characterization and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 175–180 (2004).
- [16]. Temuujin, J., Jadambaa, Ts., Burmaa, G., Erdenechimeg, Sh., Amarsanaa, J., MacKenzie, K.J.D. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia), *Ceramics International*, **30**, 251–255 (2004).

Received 01.11.08

Summary

This paper reports the interaction between clay and acidic wastewater (pH=2.7 and rich in F^- , PO_4^{3-} , Cl^- ...). However, this work investigates the structural and textural evolution after the leachate permeability test of clay soils from three potentials sites for acid effluents storage in the south of Tunisia (Soil-1, Soil-2 and Soil-3). We can notice, that the coefficient of permeability decreases according to time in the case of soil-1 and soil-2 and increase from $6.8 \cdot 10^{-10}$ to $1.1 \cdot 10^{-8}$ m/s for soil-3. The textural changes for the three varieties of clay soils obtained after leachate permeability test were studied through nitrogen gas adsorption at liquid nitrogen temperature; we determined the specific surface areas (S_{BET}), total pore and micropore volume. The textural study data have indicated that the soil-1 had lowest textural properties with a pore volume in the $0.06-0.09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ranges and with a surface area (S_{BET}) vary between 35.4 and $47.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A detailed structural and morphologic modification were undertaken by scanning electron microscopy (SEM) equipped by an energy-dispersive spectroscopy (EDS), their results shows that soil-1 and soil-2 able to uptake the noxious elements. By comparison, the selectivity of eliminate these elements are in this order $F > P > S$ for soil1. The quantitative analysis of anions shows that the sorption capacity of fluoride for soil-1 is about 60mg/g and is very higher comparing to others anions.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ФЕНИЛКСИЛИЛЭТАНА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, Украина, iipt@iipt.com.ua*

Стабильность работы высоковольтных электротехнических устройств, например высоковольтных импульсных конденсаторов, при высокой напряженности электрического поля в диэлектрике определяется главным образом свойствами пропитывающего диэлектрика. При выборе жидкого диэлектрика необходимо учитывать не только требования по высокой электрической прочности, низким диэлектрическим потерям, стойкости к воздействию частичных разрядов, но и такое специфическое требование, как совместимость с применяемыми конструкционными материалами. Это означает, что жидкость не только не должна ухудшать физико-механические свойства используемых конструкционных материалов, но и сами конструкционные материалы не должны вызывать значительного снижения электрофизических характеристик жидкого диэлектрика.

Отсутствие информации по совместимости жидкого пропитывающего диэлектрика с конструкционными материалами электротехнического устройства не позволяет прогнозировать надежность и долговечность самого электротехнического устройства.

Для пропитки конденсаторов с диэлектриком на основе полимерных пленок в настоящее время широко применяется фенилксилилэтан, являющийся синтетическим углеводородным ароматическим маслом ряда диарилалкана и обладающий высокой газостойкостью и стабильностью. При оценке влияния конструкционных материалов, применяемых в конденсаторостроении, на электрофизические характеристики фенилксилилэтана рассматривалось влияние полимерных пленок, фольги и слоя металлизации [1, 2, 3]. При этом совместимость оценивалась по изменению тангенса угла потерь фенилксилилэтана как одной из наиболее чувствительных характеристик, отображающей работоспособность конденсатора в целом.

В справочной литературе [4, 5] информация о взаимном влиянии жидких диэлектриков и конструкционных материалов дана в общей форме – активным катализатором окисления жидкостей являются медь и ее сплавы, соли органических кислот и металлов переменной валентности (меди, железа, кобальта и др.), и для каждой жидкости необходимо индивидуально подбирать резины.

Цель работы – оценка влияния конструкционных материалов, применяемых в конденсаторостроении, на электрофизические характеристики фенилксилилэтана.

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.

Образцы конструкционных материалов помещались в отдельные стеклянные емкости с фенилксилилэтаном и выдерживались в течение 24 часов в следующих условиях:

- остаточное давление – не более 6 Па;
- температура – (80,5) °С.

После выдержки в указанных условиях емкости с фенилксилилэтаном и помещенными в них образцами конструкционных материалов охлаждались под вакуумом до температуры окружающей среды и выдерживались в течение 48 часов.

Результаты измерения электрофизических характеристик фенилксиллэтана – относительной диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$, удельного объемного электрического сопротивления ρ 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 фенилксиллэтана на диаграммах основной линией показаны значения электрофизических характеристик фенилксиллэтана до контакта с конструкционными материалами.

Результаты испытаний на совместимость фенилксиллэтана с конструкционными материалами

Материалы	Характеристики			
	$E_{\text{пр.ср}}$, кВ/мм	ϵ	$\text{tg}\delta$	ρ_v , Ом·см
Фольга алюминиевая А5	33,12	2,523	$2,811 \cdot 10^{-4}$	$6,07 \cdot 10^{12}$
Полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ	34,08	2,512	$2,806 \cdot 10^{-4}$	$4,93 \cdot 10^{12}$
Поликарбонатная пленка ПК-К	33,98	2,520	$2,824 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{12}$
Полипропиленовая пленка ПП-КСШ	33,76	2,522	$2,810 \cdot 10^{-4}$	$4,55 \cdot 10^{12}$
Сталь Ст3	34,69	2,524	$2,716 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{12}$
Сталь 45	34,76	2,523	$2,738 \cdot 10^{-4}$	$5,03 \cdot 10^{12}$
Медь М1	32,82	2,547	$4,272 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{12}$
Медь, луженная припоем ПОС-40	34,29	2,513	$3,116 \cdot 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{12}$
Латунь Л63	33,14	2,536	$3,898 \cdot 10^{-4}$	$3,73 \cdot 10^{12}$
Трубка стеклоэпоксифенольная	33,88	2,534	$2,344 \cdot 10^{-4}$	$7,43 \cdot 10^{12}$
Стеклотекстолит СТЭФ-1	33,60	2,541	$2,819 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{12}$
Полиамид ПА6 марки «Б»	33,26	2,489	$3,126 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{12}$
Сополимер полипропилена 22007-29	33,51	2,521	$2,916 \cdot 10^{-4}$	$4,46 \cdot 10^{12}$
Резина МБС-М1	35,43	2,547	$3,017 \cdot 10^{-4}$	$9,36 \cdot 10^{12}$
Резина 51-1434	34,82	2,537	$3,226 \cdot 10^{-4}$	$6,69 \cdot 10^{12}$
Резина 51-1486	33,96	2,540	$3,132 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{12}$
Резина ИРП-2052	32,64	2,549	$4,244 \cdot 10^{-4}$	$4,26 \cdot 10^{12}$
Лак ЛБС-1, нанесенный на кабельную бумагу К-120	34,82	2,484	$3,213 \cdot 10^{-4}$	$7,64 \cdot 10^{12}$

Примечание. До испытания на совместимость с конструкционными материалами фенилксиллэтан имел следующие характеристики: $E_{\text{пр.ср}} = 35,2$ кВ/мм; $\epsilon = 2,52$; $\text{tg}\delta = 2,5 \cdot 10^{-4}$; $\rho_v = 8,37 \cdot 10^{12}$ Ом·см.

Наибольшее снижение электрической прочности фенилксиллэтана произошло после контактирования с резинами 51-1486 и ИРП-2052 на 3,5 и 7,3 % соответственно, что свидетельствует о нежелательности их применения в контакте с фенилксиллэтаном. Наименьшее влияние на изменение электрической прочности фенилксиллэтана из исследуемых резин оказали резины МБС-М1 и 51-1434, которые могут быть рекомендованы для применения в конструкциях, где в качестве жидкого пропитывающего диэлектрика использован фенилксиллэтан.

Оценивая влияние меди и ее сплавов (латуни Л63) на величину электрической прочности фенилксиллэтана, можно сделать следующий вывод: поверхности медных изделий, контактирующих с фенилксиллэтаном, по возможности должны быть облужены. Так, после контактирования с медью, поверхности которой облужены припоем ПОС-40, электрическая прочность фенилксиллэтана снизилась всего лишь на 2,6 %, в то время как после контактирования с медью и латунью Л63 электрическая прочность фенилксиллэтана снизилась на 6,7 и 6,0 % соответственно.

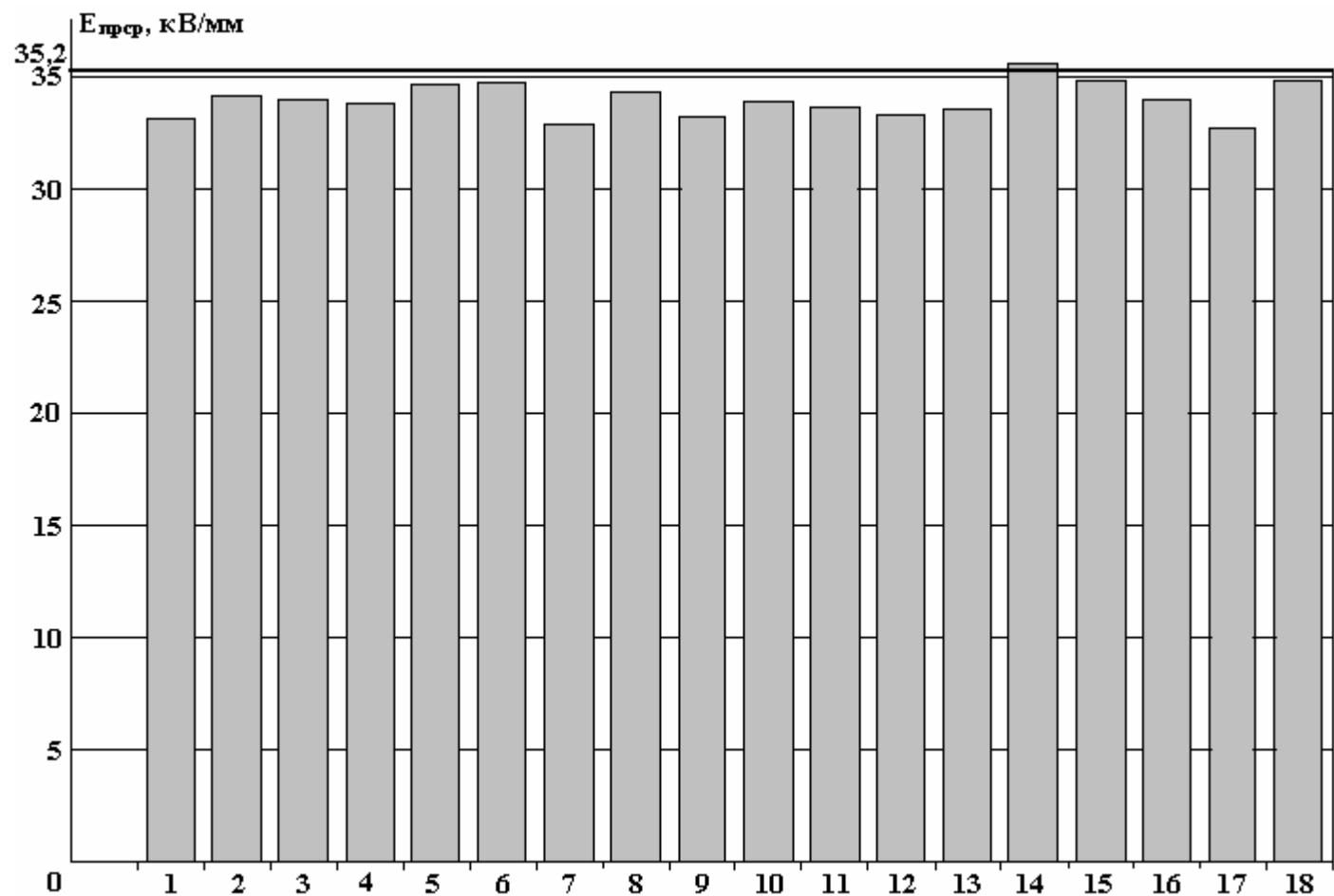


Рис. 1. Изменение электрической прочности фенилсилилэтана после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, 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

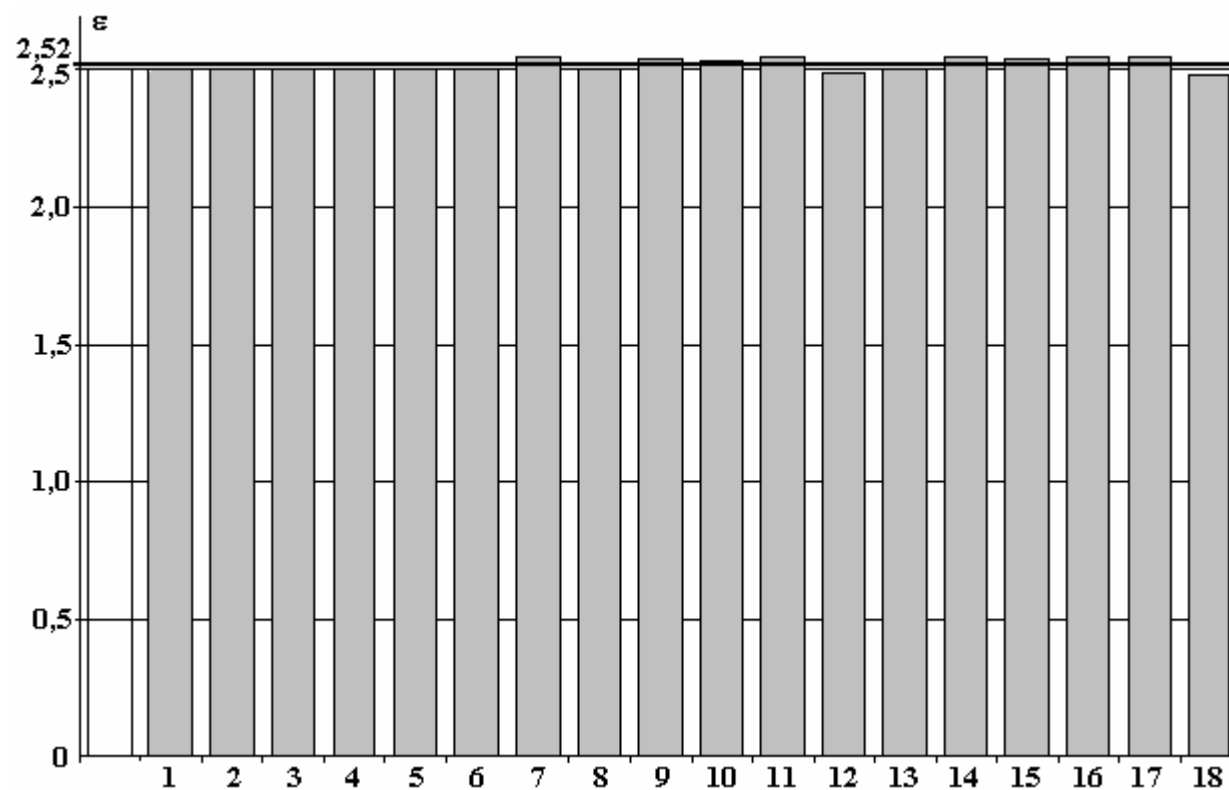


Рис. 2. Изменение относительной диэлектрической проницаемости фенилсилилэтана после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – 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

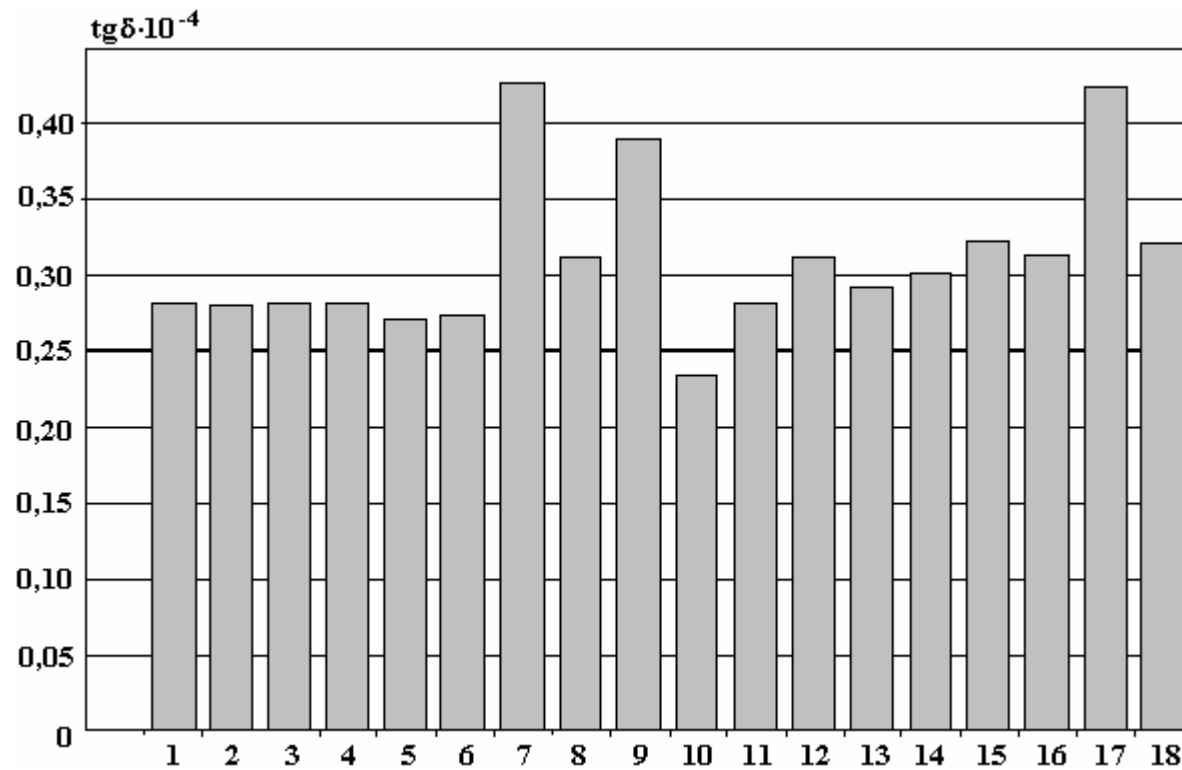


Рис. 3. Изменение тангенса угла потерь фенилсилилэтана после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, луженная припойем 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

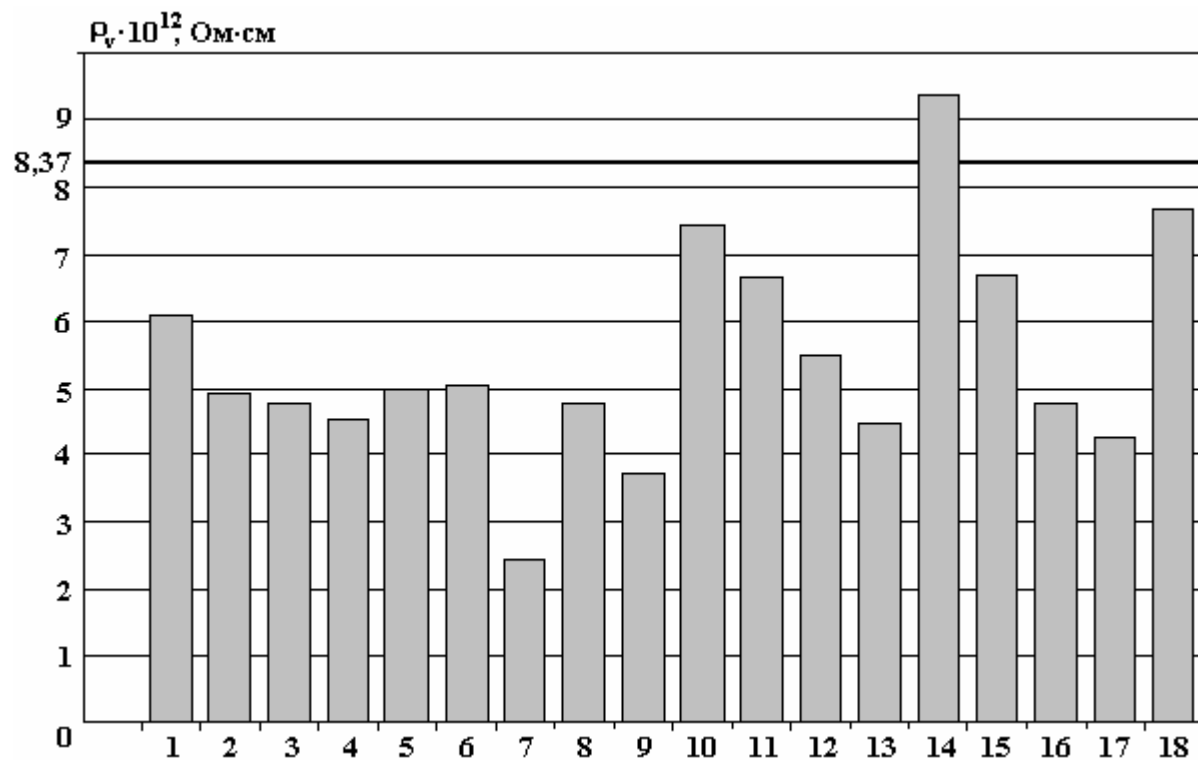


Рис. 4. Изменение удельного объемного электрического сопротивления фенолсилилэтана после контактирования с конструкционными материалами. 1 – фольга алюминиевая А5; 2 – полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ-КЭ; 3 – поликарбонатная пленка ПК-К; 4 – полипропиленовая пленка ПП-КСШ; 5 – сталь Ст3; 6 – сталь 45; 7 – медь М1; 8 – медь, луженная припоем ПОС40; 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

На величину относительной диэлектрической проницаемости фенилксилилэтана конструкционные материалы практически почти не оказали никакого влияния – наибольшее изменение относительной диэлектрической проницаемости фенилксилилэтана наблюдалось после контактирования с лаком ЛБС-1, нанесенным на кабельную бумагу К-120, при этом изменение составило всего лишь 1,4 %.

После контактирования фенилксилилэтана со всеми конструкционными материалами величина тангенса угла потерь в той или иной мере увеличилась, особенно как и ожидалось, после контактирования с медью – на 70,8 %. Наибольшее снижение величины удельного объемного электрического сопротивления фенилксилилэтана произошло после контактирования с медью М1 – на 70,9%, а после контактирования с латуной ЛБЗ – на 55,4%, в то время как после контактирования с медью, луженой припоём ПОС-40, это снижение составило всего лишь 43%.

Обобщая результаты проведенных исследований по оценке влияния конструкционных материалов на электрофизические характеристики фенилксилилэтана, можно сделать следующие выводы:

– рассмотренные конструкционные материалы существенно не ухудшают электрофизические характеристики фенилксилилэтана, что касается меди и сплавов на основе меди, то поверхности этих материалов должны быть облужены;

– для эксплуатации в контакте с фенилксилилэтаном могут быть рекомендованы следующие типы резин: МБС-М1 и 51-1434.

Полученные результаты исследований можно использовать при создании не только высоковольтных импульсных конденсаторов, но и любых других электротехнических устройств, где применен фенилксилилэтан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журавлева Н.М., Андреев А.М., Молодова Л.А., Луцкая Т.В. Выбор пропитывающих жидкостей для высоковольтных пленочных конденсаторов // Электротехника. 1994. № 4. С. 55–58.
2. Андреев А.М., Журавлева Н.М., Александрова Н.П., Галахова Н.М. Изменение эксплуатационных характеристик пленочно-пропитанной изоляции конденсаторов вследствие взаимодействия ее компонентов // Электротехника. 1996. № 3. С. 69–71.
3. Переселенцев И.Ф., Гинзбург С.Л., Ступин Ю.И. Пропитывающие диэлектрики для силовых конденсаторов // Электротехника. 1989. № 2. С. 47–51.
4. 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.
5. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого и др. Т 1. 3-е изд. перераб. М.: Энергоатомиздат, 1986. 386 с.

Поступила 09.11.07

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 phenylxylilethane.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

А.М. Гашимов, К.З. Нуриев, Салман Манучар А., К.Б. Гурбанов, З.К. Нурубейли

КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЕЙ ДЛЯ БЕЗЭТАЛОННОГО АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, АЗ-1143, г. Баку, Азербайджан, arif@physics.ab.az*

Введение

Масс-спектрометрическое исследование продуктов вторичной ионной эмиссии (МСВИ) является прямым методом анализа элементного и изотопного составов проводящих и непроводящих твердых тел. Как и другие методы масс-спектрометрического анализа, МСВИ также имеет определенные аналитические характеристики, заключающиеся в возможности установления однозначной связи между концентрацией анализируемого элемента и регистрируемым исходным сигналом.

Несмотря на то что систематические исследования вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) начались с работ Беске [1], однако до настоящего времени одной из основных проблем этого метода является некоторое несоответствие измеренного массового спектра вторичных ионов (ВИ) химическому составу пробы. Причина такого несоответствия – неодинаковый выход ионов различных элементов, связанный с особенностями ионизации атомов и дискриминации по массе в системах разделения и их регистрации. Для учета данного несоответствия обычно используют коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) определяемого элемента по отношению к внутреннему стандарту [2]:

$$\frac{I_x}{I_{вн.ст}} = K_{вн.ст}^x \cdot \frac{N_x}{N_{вн.ст}}, \quad (1)$$

где $I_x, I_{вн.ст}$ – измеренные аналитические сигналы определяемого элемента и внутреннего стандарта;

$N_x, N_{вн.ст}$ – концентрации соответствующих элементов; $K_{вн.ст}^x$ – коэффициент относительной чувствительности. Величину $K_{вн.ст}^x$ часто представляют в виде

$$K_{вн.ст}^x = X_{вн.ст}^x \cdot F_{приб},$$

где $X_{вн.ст}^x$ – коэффициент относительного выхода вторичных ионов, характеризующий дискриминации атомов различных элементов при эмиссии ионов; $F_{приб}$ – приборный фактор, связанный с разделением ионов по массам и их регистрацией.

Многочисленные работы (см., например, [3–5]) показывают, что значение КОЧ можно определить экспериментально, путем введения в анализируемую пробу внутреннего стандарта с известной концентрацией. Это позволит снизить систематическую погрешность в среднем до 20%. Однако изготовление и аттестация стандартных образцов с учетом жестких требований по гомогенности, необходимой для МСВИ, крайне затруднительны, поэтому продолжает оставаться актуальным определение КОЧ с помощью теоретических, эмпирических и полуэмпирических выражений. В настоящее время предложено большое количество эмпирических выражений, каждое основано на определенном механизме образования ВИ [6–9]. Для использования того или иного выражения при расчете

КОЧ необходимо знание физических процессов, лежащих в основе образования ВИ. Поэтому в настоящее время одной из важных задач масс-спектрометрии твердых веществ является решение проблемы безэталоного анализа. В этой связи знание значений КОЧ заблаговременно для элементов, входящих в состав исследуемого образца, на наш взгляд, представляет определенный интерес.

В настоящей работе сделана попытка создания на основе экспериментальных результатов каталога КОЧ для широкого круга элементов. Наличие такого каталога для некоторого диапазона энергий и токов первичных ионов, как нам кажется, даст возможность уменьшить систематическую погрешность при анализе твердых тел методом МСВИ.

Условия эксперимента

Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Первичные ионы с энергией 1,5–5,5 кэВ и плотностью потока ионов 0,1–0,5 мА/см² вытягивались из плазмы (1) тлеющего разряда в аргоне (кислороде, ксеноне) через отверстие в катоде (2), ускорялись, фокусировались с помощью ионно-оптической системы (3), расположенной за катодом, и направлялись на образец (4) под углом 45° относительно нормали к поверхности образца. Вторичные ионы собирались с помощью вытягивающей сетки (5), на которую подавалось импульсное напряжение относительно мишени длительностью 10⁻⁷с. Такой режим работы экспериментальной установки позволял получать на выходе из источника пакет первичных ионов с расходимостью 1–2°. Анализатором ионов служил времяпролетный масс-анализатор с аксиально-симметричным электрическим полем (6), позволяющим фокусировать ионы по энергиям и углу расходимости. Необходимость использования данного анализатора обусловлена тем, что вторичные ионы, эмитируемые с поверхности образца, обладают сравнительно большим (более чем 5%) разбросом по начальным энергиям.

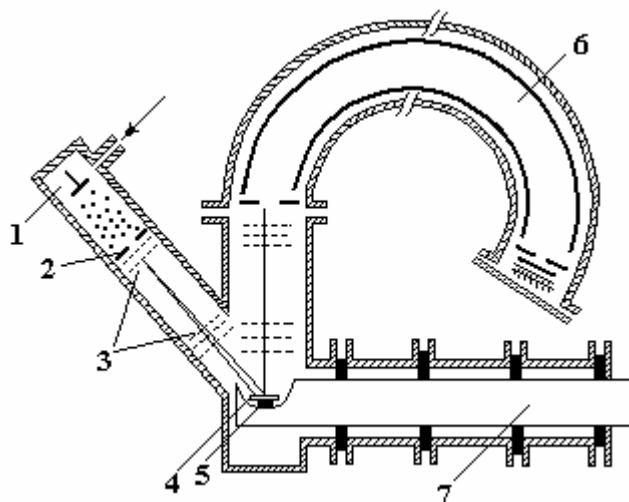


Рис. 1. Экспериментальная установка

Отметим, что ионной пушкой может служить практически любой тип ионных источников. Главное требование, которое предъявляется к ионной пушке, – большая величина ионного тока, и, поскольку вторично-эмиссионные масс-спектры мало зависят от разброса энергии бомбардирующих ионов, вполне допустим их разброс в пределах 10–20%.

Для ускоренного установления или замены образцов использован высоковакуумный быстродействующий шлюз (7) [10], позволяющий устанавливать или перемещать образцы, не нарушая высокий вакуум (10⁻⁴ Па) в источнике ионов. Благодаря экспериментальной установке также осуществлялся подогрев образцов до температуры 500–600°С с целью очистки их от адсорбированных газов.

Исследуемый образец устанавливался на металлической подложке (8), которая через вакуумный шлюз вводилась в область ионизации. Мишень нагревалась с помощью электрического нагревателя.

При подготовке мишеней особое внимание уделялось их чистоте. Это обусловлено тем, что частицы с энергией в несколько килоэлектровольт при соударении с твердым телом полностью теряют свою энергию на длине пробега в веществе в несколько нанометров. Именно на такой глубине происходит образование ВИ, и присутствие на поверхности посторонних молекул может существенным образом исказить масс-спектр исследуемого вещества. Загрязнение мишени происходит и в самом масс-спектрометре, если вакуум в области ионизации недостаточно высок (10⁻²–10⁻³ Па). Экспе-

рименты показали, что нагрев мишени до температуры 500–600°C в течение 1–2 часов приводит к полной ее очистке от адсорбированных молекул.

Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены типичные осциллограммы масс-спектров некоторых металлов. Не очень высокая (не более 30%) воспроизводимость результатов обусловила необходимость многократных бомбардировок. В табл. 1 приведены значения КОЧ, рассчитанные на основании масс-спектров наиболее распространенных изотопов 27 чистых металлов. Элементы в таблице расположены в порядке убывания КОЧ. В качестве внешнего эталона выбрано $^{56}\text{Fe}^+$. Бомбардирующими ионами служили Ag^+ , O^+ и Xe^+ .

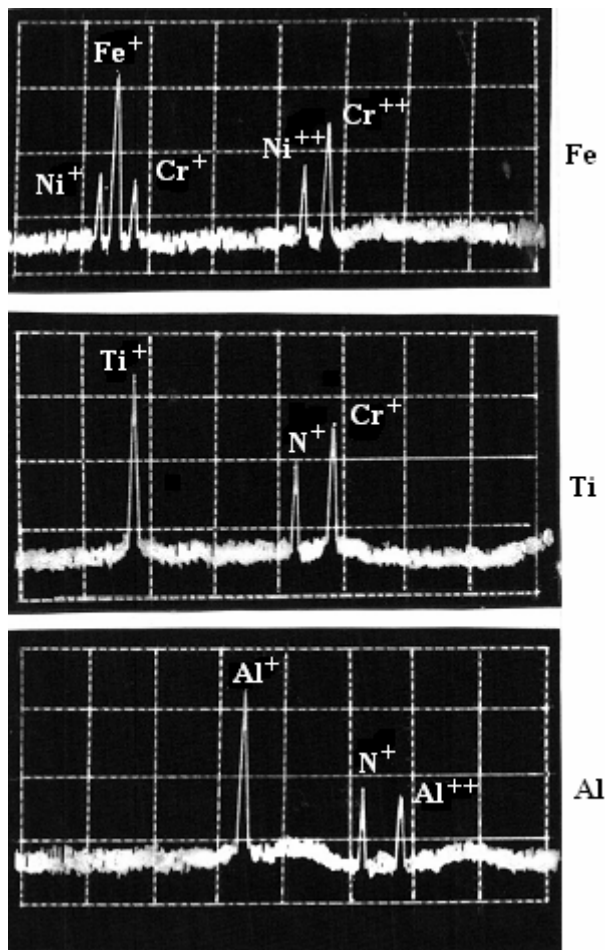


Рис. 2. Осциллограммы масс-спектров Fe, Ti и Al

В таблице приведены также потенциалы первой и второй ионизаций исследуемых элементов. Приведенные в таблице КОЧ металлов позволяют сделать ряд выводов, представляющих интерес с практической точки зрения и важных для понимания некоторых особенностей механизма образования ВИ на поверхности металлов. Прежде всего следует отметить, что эмиссия вторичных ионов – структурно-чувствительное явление, так как она зависит от строения и свойств материала мишени. Это приводит к тому, что в зависимости от природы мишени интенсивность ионной эмиссии (КОЧ) для разных элементов может различаться более чем на два порядка.

Как видно из табл. 1, различие в значениях КОЧ для разных металлов достигает более двух порядков при бомбардировке ионами Ag^+ и около трех порядков для O^+ . Это, естественно, и обуславливает различную чувствительность анализа (от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}\%$).

На основе экспериментальных данных были построены кривые зависимостей КОЧ МСВИ от энергии атомизации и потенциала ионизации элементов (рис. 3). Как видно из рисунка, зависимость относительного выхода ионов X_{Fe}^+ от первого потенциала ионизации носит квадратичный характер.

Зависимость X_{Fe}^+ от энергии атомизации (4) свидетельствует о влиянии процессов атомизации (ско-

рости и энергии атомизации) на относительный выход ВИ. Наибольший X_i^+ наблюдается для элементов с наименьшим потенциалом ионизации, но с большей энергией атомизации.

Таблица 1. Экспериментальные значения коэффициента относительной чувствительности

Элемент	КОЧ			Потенциальн. I ионизац., эВ φ_I	Энергия атомизации, эВ φ_a
	Ar ⁺	O ⁺	Xe		
Mg	11,4	86	131	7,644	1,15
Al	9,6	447	129	5,89	7,81
Nd	4,13	1,11	83	6,32	9,37
Y	2,87	5,12	72	6,58	4,43
V	2,75	200	122	6,74	3,36
Ga	2,28	13,2	83	6,00	2,08
Be	2,19	15,5	72	9,32	-
Mn	2,15	13,5	69	7,34	3,12
Ti	1,56	127	67	6,83	3,73
Co	1,22	5,97	48	7,86	4,62
Nb	1,16	35,6	41	6,77	3,53
Cr	1,01	41,6	34	5,76	-
Fe	1,00	15,8	25	7,88	6,35
Ni	0,98	4,42	20,3	7,63	5,23
Mo	0,39	25,2	14,1	7,18	7,28
Bi	0,36	0,46	2,5	8,32	-
Zr	0,29	27,2	7,2	6,93	-
Cu	0,26	1,26	3,1	7,72	7,94
W	0,187	5,83	3,0	7,98	7,91
Ta	0,186	5,43	5,03	6,0	6,73
Pt	0,11	0,125	2,3	8,96	6,83
Ag	0,108	0,135	1,71	7,84	4,32
Sn	0,94	0,558	1,02	7,35	2,63
Pb	0,86	1,22	0,95	7,85	2,83
Zn	0,44	0,908	0,63	9,42	1,32
Cd	0,291	0,108	0,55	9,93	2,33
Au	0,123	0,051	0,72	9,20	2,0

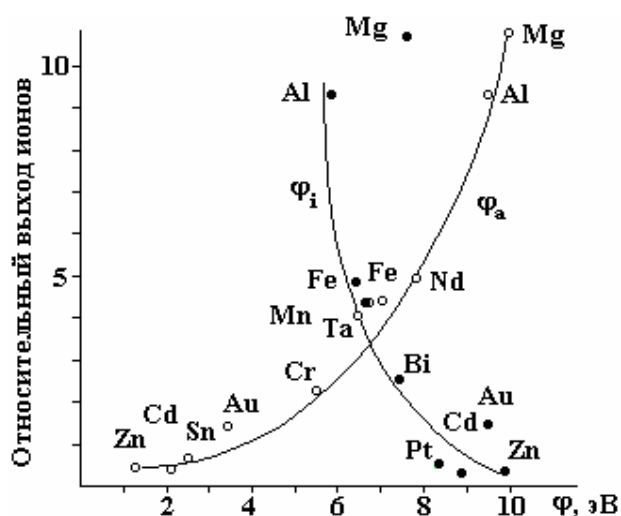


Рис. 3. Зависимость относительного выхода ионов от потенциала первой ионизации φ_I и энергии атомизации φ_a

Таблица 2.

Энергия бомбардирующих ионов $W=2,0$ кэВ											
Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ		
	Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe
Mg	6,91	60,4	92,0	Co	0,77	3,92	19,2	W	0,121	3,71	1,91
Al	5,82	342	80,5	Nb	0,71	25,43	16,3	Ta	0,09	3,53	3,12
Nd	2,31	0,51	46,2	Cr	0,53	26,32	13,2	Pt	0,08	0,07	1,71
Y	1,92	29,8	15,6	Fe	0,41	8,12	11,0	Ag	0,071	0,08	0,92
V	1,70	148	60,2	Ni	0,18	2,93	10,3	Sn	0,060	-	0,73
Ga	1,23	7,03	56,5	Mo	0,17	16,8	8,7	Pb	0,03	-	0,69
Be	1,11	7,82	40,9	Bi	0,15	0,42	9,2	Zn	0,02	-	0,51
Mn	1,42	6,71	23,2	Zr	0,14	15,2	5,3	Cd	-	-	0,41
Ti	0,93	6,12	21,0	Cu	0,15	0,63	6,1	Au	-	-	0,21
$W=3,0$ кэВ											
Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ		
	Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe
Mg	7,92	67,1	917	Co	0,81	4,83	45,5	W	0,132	4,02	4,3
Al	6,13	350	216	Nb	0,81	27,2	39,2	Ta	0,120	3,92	7,2
Nd	2,95	0,61	62,3	Cr	0,61	28,6	34,4	Pt	0,088	0,085	3,22
Y	2,02	39,2	27,3	Fe	0,52	9,18	23,7	Ag	0,16	0,102	2,4
V	2,21	152	56,7	Ni	0,48	3,62	21,6	Sn	0,61	0,357	1,3
Ga	1,83	8,75	66,5	Mo	0,27	18,7	19,7	Pb	0,052	0,94	1,1
Be	1,60	9,01	60,9	Bi	0,25	0,53	22,4	Zn	0,02	0,68	1,0
Mn	1,61	7,71	58,8	Zr	0,21	18,74	11,4	Cd	0,01	0,82	1,3
Ti	1,01	8,62	52,4	Cu	0,15	0,81	13,7	Au	0,01	0,03	1,1
$W=4,5$ кэВ											
Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ		
	Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe
Mg	11,4	86,1	131	Co	1,22	5,97	48	W	0,187	5,83	3,0
Al	9,62	447,2	129	Nb	1,16	35,6	41	Ta	0,186	5,43	5,3
Nd	4,13	1,11	83	Cr	1,01	41,6	34	Pt	0,112	0,108	2,3
Y	2,87	5,12	72	Fe	1,00	15,8	25	Ag	0,108	0,135	1,71
V	2,75	200	122	Ni	0,98	4,42	20,3	Sn	0,094	0,558	1,02
Ga	2,28	13,2	83	Mo	0,39	25,2	14,1	Pb	0,086	1,22	0,15
Be	2,19	15,5	72	Bi	0,36	0,46	2,5	Zn	0,034	0,918	0,63
Mn	2,15	13,5	69	Zr	0,29	27,2	7,2	Cd	0,019	0,108	0,55
Ti	1,56	127	67	Cu	0,262	1,26	3,1	Au	0,012	0,051	0,72
$W=5,5$ кэВ											
Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ			Элемент	КОЧ		
	Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe		Ar ⁺	O ⁺	Xe
Mg	8,41	74,1	172	Co	1,01	5,73	65	W	0,179	4,91	6,0
Al	6,62	374	150	Nb	0,93	32,1	56	Ta	0,171	4,81	10,1
Nd	3,11	0,8	89	Cr	0,88	35,7	50	Pt	0,101	0,107	4,6
Y	2,21	47,1	81	Fe	0,81	12,1	41	Ag	0,93	0,121	3,41
V	2,23	170	160	Ni	0,78	4,07	35	Sn	0,87	0,441	2,04
Ga	1,91	11,2	95	Mo	0,35	21,7	31	Pb	0,81	1,02	1,9
Be	1,82	12,3	87	Bi	0,31	0,37	42	Zn	0,029	0,87	1,26
Mn	1,89	10,2	84	Zr	0,25	24,1	14	Cd	0,016	0,94	1,21
Ti	1,31	115	81	Cu	0,21	0,98	18	Au	0,040	0,03	1,44

Представляет интерес сопоставление данных табл. 1 по изменению КОЧ в зависимости от расположения элементов в Периодической системе. Исследования показали четкую корреляцию для

элементов, расположенных в одном ряду. Для большинства металлов (Mg, Zn, Al, Cd, Ti, Sn, Pb) в одном ряду значение КОЧ линейно уменьшается с увеличением порядкового номера Z . Более того, прямые линии K_i^+ (Z) для различных групп параллельны.

Поскольку элементы одной группы периодической системы являются изоэлектронными, то есть число внешних электронов у них одинаково, то значительное уменьшение относительного выхода ВИ с увеличением Z следует связывать с влиянием строения внутренних оболочек на процесс эмиссии, а различия, наблюдаемые для одного периода, по-видимому, обусловлены изменением электронной структуры валентных электронов.

Влияние физико-химических свойств первичных ионов на коэффициент вторичной ионной эмиссии представляет определенный интерес для теории и практического использования. В связи с важностью вопроса в настоящей работе была исследована зависимость относительного выхода ионов ряда металлов от природы бомбардирующих ионов. В табл. 2 приведены значения КОЧ, рассчитанные на основе масс-спектров 27 металлов, полученных с помощью МСВИ при различных энергиях первичных ионов (Ar^+ , O^+ , He^+).

Как видно из таблицы, выход ВИ отдельных металлов зависит не только от энергии бомбардирующих ионов, но и от их химических свойств. Так, например, если КОЧ для Bi, Pt, Ag и Au не отличаются по порядку величины при бомбардировке ее Ar^+ или O^+ , то для Al, V, Ti они отличаются на два порядка.

Таким образом, анализ результатов большого числа исследований указывает на наличие большого разброса данных по коэффициентам вторичной ионной эмиссии для одних и тех же элементов при различной энергии бомбардирующих ионов. Поскольку непосредственное сравнение данных в этом случае затруднено, то единственным путем оценки КОЧ различных элементов является сравнение их с аналогичным показателем распространенного изотопа одного из металлов. В таблице приведены относительные интенсивности ионов различных элементов в отношении к интенсивности ионов $^{56}Fe^+$. Видно, что разница относительных выходов одного и того же металла достигает более одного порядка (например, для Al^+ , Mg^+ и V^+) в зависимости от состава бомбардирующих ионов и в нескольких раз при изменении энергии бомбардирующих ионов.

Следует отметить, что получение воспроизводимых результатов при исследовании вторичных ионов – сложная задача. Было установлено влияние поверхностно-активных элементов, имеющих наибольшее сродство с кислородом, и поэтому наиболее предрасположенных к изменениям ВИЭ при изменении состава остаточных газов, то есть парциального давления кислорода. Однако, несмотря на разброс данных, можно сделать предварительный вывод о значительном изменении КОЧ от элемента к элементу, достигающем в некоторых случаях трех порядков. Поэтому для успешного использования предложенного каталога элементов при проведении систематических исследований необходимо соблюдение постоянства экспериментальных условий.

Заключение

В заключение следует отметить, что экспериментальное определение КОЧ является сложной задачей. Поэтому наличие хоть какой-то информации о дискриминации отдельных элементов во вторичной ионной эмиссии, на наш взгляд, принесет пользу при расшифровке массовых спектров анализа твердых тел. Дело в том, что реально на КОЧ (независимо от метода ионизации атомов твердого тела) влияют все стадии масс-спектрометрического анализа твердых тел. Прежде всего это физика процессов, включающая в себя стадии атомизации, ионизации различных элементов. Во вторых, дискриминация ионов в аналитической системе и в элементах ионно-оптической системы. Другими словами, КОЧ нужно рассматривать как результат коллективного взаимодействия различных процессов. Это, как нам кажется, упростит задачу теоретического и экспериментального исследований КОЧ, так как за каждый вид дискриминации отвечает конкретный физический процесс, поддающийся исследованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beske H.E. Zangew. // Positive secondary Phys. 1962, 14, 30.
2. Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 1991. Т.46. В.2. С. 241–252.

3. *Newbury D.E., Simons D.* Secondary emission of molecular ions from light elements targets // SIMS – IV Proc. 4th Conf. Berlin. 1984. P. 101.
4. *Рамендик Г.И., Манзон Б.М., Тюрин Д.А.* Квазиравновесная модель образования ионов в исследовании искровой и лазерной масс-спектрометрии // Журн. Аналит. химии. 1989. Т. 44. В.6. С. 996–1007.
5. *Bensen K.M., Surkin P., Gilbers R, Adams F.* Secondary ion mass-spectrometry depth profiling and simultaneous in activation // Spectrum chim. acta. 1984. V.38. № 5. P. 843–861.
6. *Taylor S.E., McLennon S.M.* Molecular rearrangement cluster formation in the SIMS of fluoride salts // Chem. Geol. 1983. 39. № 3/4. P. 273.
7. *Ramkumar K.L., Datta B.P., Kavimandan V.D.* On a mechanism of secondary emission of polyatomic particles // F Z. Z. Anal chem. 1989. B 318. №1. S.12.
8. *Datta B.P., Yain H.C.* Focusing errors of a multiple-focusing time-of-flight mass spectrometer with an electrostatic sector fields // Int.Y. Mass Spectrum Jon Pros 1986. V.68. № 3. P. 219.
9. *Vos L., Van Cricken R.* Cluster induced secondary ion emission // F Z. Z. Anal chem. 1985. B. 309. S. 32.
10. *Сысоев А.А., Иванов В.П.* Высоковакуумный быстродействующий шлюз // Приборы и техника эксперимента. 1995. Т.55. № 3. С.137–142.

Поступила 18.10.07

Summary

Mass-spectrometric research of products of secondary ion emission (MSSI) is a direct method of analysis of element and isotope content of conducting and non-conducting solid substances. Similar to other methods of mass-spectrometric analysis, MSSI also has some analytical characteristics, featured with possibility of establishment simple relation between concentration of analyzed element and registered initial signal.

ПИННИНГОВАЯ СТРУКТУРА РАЗМЕРНО-ФОНОННОГО РЕЗОНАНСА В КВАНТОВЫХ НИТКАХ

* Самаркандский филиал Ташкентского университета информационных технологий, ул. Шохрух мирзо, 47^A, Самарканд, 140104, Республика Узбекистан, eshkuvat@samdu.uz

** Самаркандский государственный университет им. А. Навои, Университетский бульвар, 15, г. Самарканд, 140104, Республика Узбекистан

Введение

Оптические методы на протяжении последних десятилетий широко используются при исследовании электронных свойств систем пониженной размерности [1–2].

В связи с этим представляется актуальным исследование влияния оптических фононов на свойства электронов в квантованных полупроводниковых нитках в случае, когда электрон-фононное взаимодействие сильно искажает частотную зависимость поглощения. Одним из таких эффектов является размерно-фононный резонанс [3–4], при котором поглощение света обусловлено переходами электрона между размерно-квантованными уровнями в квантованных полупроводниковых нитках с участием LO-фонона.

Если разность энергии между размерно-квантованными уровнями, участвующими в оптическом переходе, близка к энергии оптического LO-фонона, то возникает резонансная связь между размерно-квантованными уровнями, которая может привести к пиннинговым эффектам [4].

В настоящей работе развивается теория формы линии размерно-фононного резонанса в размерно-квантованных полупроводниковых нитках при выполнении указанных выше условий.

Постановка задачи и основные соотношения

Ниже рассматриваются размерно-квантованные нитки с длиной L и площадью поперечного сечения $a \times d$, где a – ширина вдоль оси Y , d – ширина вдоль оси Z . Полупроводник предполагается кубической сингонии, закон дисперсии электронов – параболическим. Температура и концентрация электронов предполагаются достаточно низкими, так что заселен только нижний размерно-квантованный уровень, а оптические LO-фононы не возбуждены.

В рассматриваемом приближении волновая функция и энергия электрона имеют вид

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{4}{adL}\right)^{1/2} e^{ik_x x} \sin\left(\frac{\pi n}{a} y\right) \sin\left(\frac{\pi m}{d} z\right), \quad (1)$$

$$E_\gamma(n, m, k_x) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} n^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} m^2 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} = \hbar\omega_\gamma, \quad (2)$$

где m^* – эффективная масса электрона; m и n – целое число, нумерующее уровни размерного квантования в состоянии γ ; k_x – непрерывное квантовое число.

Взаимодействие электрона в размерно-квантованной полупроводниковой пленке с объемными LO-фононами описывается гамильтонианом

$$H_{\text{int}} = \sum_{\alpha\alpha'\bar{q}} [C_{\bar{q}} I_{\alpha\alpha'}(\bar{q}) \cdot b_{\bar{q}} + \text{э.с.}] \cdot a_{\alpha}^+ a_{\alpha'}; \quad (3)$$

$$C_{\bar{q}} = -i(\hbar\omega_0) \left[\frac{4\pi\alpha_0 l_0^3}{V} \right]^{1/2} (l_0 q)^{-1}, \quad l_0 = \frac{\hbar}{(2m^* \omega_0)^{1/2}}; \quad (4)$$

$$I_{\alpha\alpha'}(\bar{q}) = \delta(k_{\alpha\alpha'} - k_{\alpha} + q_x) C_{\alpha\alpha'}(q_y) C_{\alpha\alpha'}(q_z). \quad (5)$$

Здесь ω_0 – частота оптического LO-фонона, $k_{x\alpha}$ – одномерный волновой вектор электрона (вдоль длины нитки) в состоянии α , q_x, q_y, q_z – проекции волнового вектора фонона \vec{q} на оси OX, OY и OZ соответственно, $b_{\vec{q}}^+, b_{\vec{q}}^-, a_{\alpha}^+, a_{\alpha}^-$ – фононные и электронные операторы рождения и уничтожения; α_0 – безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия. $C_{\alpha\alpha'}(\vec{q})$ приведены в работе [5] и из-за громоздкости выражение не приводятся.

Для расчета поглощения воспользуемся методом, развитым в [6]. В случае, когда электромагнитная волна S -поляризации нормально падает (из области $z < 0$ в область $z > 0$, плоскость падения OXZ) на нитку, то для функции $\alpha(\omega, 0)$, определяющей частотную зависимость поглощения, получим

$$\alpha(\omega, 0) = \frac{8\pi e^2}{\sqrt{\varepsilon_\infty} m_0^2 c a L \hbar^2} \sum_{\alpha\gamma} |N_{\alpha\gamma}|^2 \operatorname{Re} \frac{-i n_\gamma |C_{\vec{q}}|^2 |I_{\alpha\delta}(\vec{q})|^2}{\omega_{\alpha\gamma} (\omega_{\alpha\gamma} + \omega_0) [S + i(\omega_{\delta\gamma} + \omega_0)]}; \quad (6)$$

$$|N_{\alpha\gamma}|^2 = \frac{32 n_\alpha^2 n_\gamma^2}{(n_\alpha^2 - n_\gamma^2)^2} [1 - (-1)^{n_\alpha + n_\gamma}], \quad S = -i\omega + \sigma, \quad \sigma \rightarrow +0. \quad (7)$$

Здесь ω, c – частота и скорость света в вакууме, m_0 – масса свободного электрона, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая постоянная полупроводника, n_γ – функция распределения электронов в состоянии γ . При выводе (6) учитывался простейший график* (рис. 1).

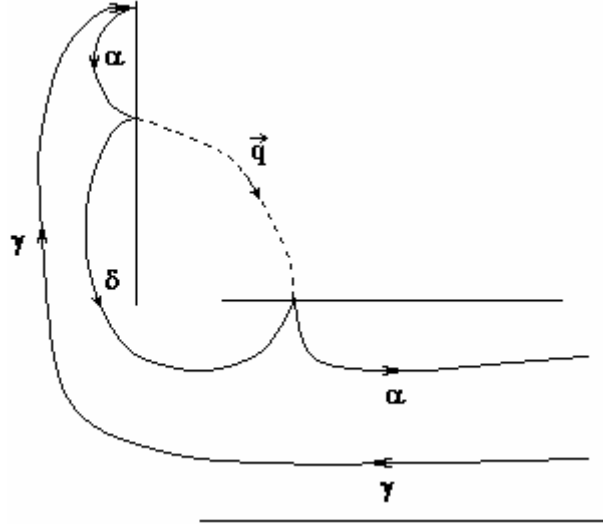


Рис.1. Простейший график угловой части, ответственный за размерно-фононное поглощение
Размерно-фононный резонанс

Рассмотрим поглощение электромагнитной волны, обусловленное переходами электрона в одномерную зону с $n = 2$ с одновременным испусканием LO-фонона, полагая, что $m = n_\gamma = 1$.

Переходя в (6) от суммирования по \vec{q} к интегрированию и интегрируя по q_y и q_z , получим

$$\frac{\alpha(\omega, 0)}{\alpha(0)} = \int_0^\infty n_1(t) dt \int_0^\infty du \ln [t^2 - 2tu + u^2] \delta(\Gamma + t^2 - u^2), \quad (8)$$

$$\alpha(0) = \frac{512\eta}{9\sqrt{\varepsilon_\infty}} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \frac{m^* \omega_0^2}{m_0^2 \Omega(\Omega + \omega_0)}, \quad \Omega = \frac{3\hbar\pi^2}{2m^* a^2}, \quad (9)$$

$$\Gamma = \frac{[\omega - \omega_0 - \Omega]}{\omega_0}. \quad (10)$$

При низких температурах $n_i(t)$ можно заменить ступенькой $n_i(t) = \theta(E_F - E_i - \hbar\omega_0 t^2)$, где

* Здесь и в дальнейшем используются терминология и графическая техника, изложенная в [7].

$\theta(x)$ – функция Хевисайда, а $E_F - E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2 N_0^2}{32m^*}$.

Таким образом, интеграл (8) обрывается на $t_0 = \left[\frac{\hbar \pi^2 N_0^2}{32m^* \omega_0} \right]^{1/2}$, так что

$$\frac{\alpha(\omega, 0)}{\alpha(0)} = \int_0^{t_0} \frac{dt}{\sqrt{\Gamma + t^2}} \ln \left[\Gamma + 2t^2 - 2t\sqrt{\Gamma + t^2} \right], \quad \Gamma > 0, \quad (11)$$

$$\frac{\alpha(\omega, 0)}{\alpha(0)} = \int_{\sqrt{|\Gamma|}}^{t_0} \frac{2dt}{\sqrt{t^2 - |\Gamma|}} \ln \left[t - t\sqrt{1 - \frac{|\Gamma|}{t^2}} \right], \quad \Gamma < 0, \quad (12)$$

$\alpha(\omega, 0) = 0$, если $\sqrt{|\Gamma|} \geq t_0$. Используя асимптотическое разложение, подынтегральным выражением можно показать, что при $\Gamma \rightarrow 0$ поглощение содержит логарифмическую сингулярность, то есть

$$\frac{\alpha(\omega, 0)}{\alpha(0)} \sim \ln |\Gamma|. \quad (13)$$

Если $\Gamma \gg t^2$, то, как это следует из (11),

$$\frac{\alpha(\omega, 0)}{\alpha(0)} \cong \frac{t_0}{\Gamma}. \quad (14)$$

Резонансное электрон-фононное взаимодействие

Предположим, что $E_2 - E_1 \approx \hbar \omega_0$, а $\omega = 2\omega_0$. Тогда энергия электромагнитной волны расходуется перебросом электрона на верхний уровень и рождением LO-фонона. Поскольку расстояние между уровнями равно энергии фонона, то возникает резонансная связь между уровнями вследствие реального перехода электрона на нижний уровень с испусканием фонона. Это взаимодействие снимает вырождение уровней электрон-фононной системы (уровень $n = 2$ и уровень $n = 1$ плюс фонон), что ведет к появлению двух ветвей спектра. В этом случае простейший график (рис. 1), как видно из (13), логарифмически расходится на частоте $\omega = 2\omega_0$, что означает расходимости графиков более высокого порядка для угловой части. Суммирование ряда теории возмущений по электрон-фононному взаимодействию приводит, как обычно, к замене величины

$$\left[S + i(\omega_{\delta\gamma} + \omega_0) \right] \text{ на } \left[S + i(\omega_{\delta\gamma} + \omega_0) - W \right].$$

Как показано в [4], “уходные” члены кинетического уравнения малы, и поэтому их можно не учитывать.

а) Анализ ряда теории возмущений для функции W .

Функция W , определяющая поведение поглощения в области резонанса, представляется суммой неприводимых графиков, в которых фононные линии расположены на верхнем горизонтальном участке слева от внешней фононной линии (рис. 1).

В случае $\omega = 2\omega_0$ достаточно ограничиться простейшим графиком (рис.2,а).

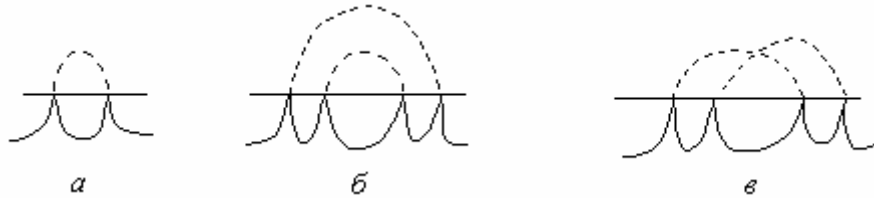


Рис.2. Графики, перенормирующие верхнюю электронную линию в угловой части

Ему соответствует

$$W_a = \sum_{\delta_1, \bar{q}_1} \frac{(i\hbar)^{-2} |C_{\bar{q}_1}|^2 |I_{\delta\delta_1}(\bar{q}_1)|^2}{S + i(\omega_{\delta_1\gamma} + 2\omega_0)}. \quad (15)$$

Используя выражение для матричного элемента, получим

$$W_a = -\frac{i\alpha_0\omega_0}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{|C_{21}(y)|^2 |C_{11}(x)|^2}{(u^2 - 2u\vartheta + \vartheta^2 + x^2 + y^2)} [\Gamma + \lambda + t^2 - \vartheta^2 + i\delta]^{-1}, \quad (16)$$

где $\lambda = \frac{[\Omega - \omega_0]}{\omega_0}$.

При вычислении интеграла по ϑ в (16) можно с точностью до членов порядка $\alpha_0^{1/3}$ пренебречь в множителе $(u^2 - 2u\vartheta + \vartheta^2 + x^2 + y^2)$ зависимостью от u и ϑ , после чего интеграл легко вычисляется и

$$W_a = -\frac{4\alpha_0\omega_0}{3} [\Gamma + \lambda + t^2]^{-1/2}. \quad (17)$$

б) Частотная зависимость поглощения.

Для получения частотной зависимости поглощения следует вместо $[S + i(\omega_{\delta\gamma} + \omega_0)]$ в (6) подставить $[S + i(\omega_{\delta\gamma} + \omega_0) - W]$. В результате получим

$$\frac{\alpha(\omega, 0)}{\alpha(0)} = \begin{cases} \frac{\pi}{\sqrt{f_1(\Gamma)(\Gamma + \eta^{2/3})}} & \text{при } -\eta^{2/3} \leq \Gamma \leq 0; \\ 0 & \text{при } \Gamma \leq -\eta^{2/3}; \\ \frac{\pi f_2(\Gamma)}{\left\{ \left(\Gamma - \frac{\eta^{2/3}}{2} \right)^2 + \frac{3}{4} \eta^{4/3} \right\}^{1/2}} & \text{при } \Gamma > 0, \end{cases} \quad (18)$$

$$\text{где } \eta = \frac{4\alpha_0}{3}, \quad f_1(\Gamma) = \frac{\Gamma^2 - \eta^{2/3}\Gamma + \eta^{4/3}}{\Gamma^2 + \eta\sqrt{-\Gamma}}, \quad f_2(\Gamma) = \left(\frac{\sqrt{\Gamma^4 + \eta^2\Gamma + \Gamma^2}}{2(\Gamma + \eta^{2/3})} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

Из приведенных формул видно, что линия размерно-фононного резонанса расщепляется на два максимума, расположенных в точках $\Gamma_1 = -\eta^{2/3}$ и $\Gamma_2 = \frac{1}{2}\eta^{2/3}$, как в случае магнитооптического поглощения в объемном полупроводнике [8].

Эти два максимума соответствуют двум ветвям спектра электрон-фононной системы. Спектр определяется уравнением [8]:

$$\varepsilon + \frac{i\eta}{\sqrt{\varepsilon + \lambda}} = 0,$$

которое получено приравниванием нулю знаменателя $[S + i(\omega_{\delta\gamma} + \omega_0) - W]$ и заменой W на W_a .

Развитая выше теория предсказывает расщепление пика размерно-фононного резонанса в области частот $\omega = 2\omega_0$ на две компоненты, расстояние между которыми определяется резонансным электрон-фононным взаимодействием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hang H., Koch S.W.* Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors. World Scientific. 1993.
2. *Воробьев Л.Е., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А.* Оптические свойства наноструктур. Спб., Наука, 2002.
3. *Басс Ф., Матулис А.Ю.* Размерно-фононные скачки поглощения света в полупроводниковых пленках // ФТТ. 1970. Т.12. С. 2039–2043.

4. *Коровин Л.И., Эшпултов Б.Э.* Пиннинговая структура размерно-фононного резонанса в инверсионных слоях // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3056–3062.
5. *Ridley В.К.* Quantum Processes in Semiconductors. Second edition. Oxford. Clarendon. 1988.
6. *Коровин Л.И., Эшпултов Б.Э.* Межзонное магнитооптическое поглощение приповерхностным слоем полупроводника // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 3703–3712.
7. *Константинов О.В., Перель В.И.* Графическая техника для вычисления кинетических величин // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. С. 197–210.
8. *Коровин Л. И., Павлов С. Т.* О влиянии оптических фононов на межзонное магнитооптическое поглощение в полупроводниках // ЖЭТФ. 1967. 53. С. 1708–1718.

Поступила 21.11.07

Summary

The dimensionally-phonon resonances in dimensionally-quantum semiconductor wires are considered. It is supposed, that the absorption of light is caused by transitions electron between dimensionally-quantum sub bands in potential well with participation is long-wavelength phonon. The influence resonant electron-phonon of interaction on a spectrum one-dimensional electron in quantum wires is investigated. Is shown, that the spectrum contains two branches, and also the splitting of peak dimensionally-phonon resonance on two components, distance between is determined by resonant electron-phonon interaction.
