

С.А. Баранов^{*,**}, П.Г. Глоба^{*}, С.П. Ющенко^{*,**}, А.И. Дикусар^{*,**}

О РАЗМЕРНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЗО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ДИАМЕТРЕ ПОР ТЕМПЛАТА

^{*}Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-20028, Республика Молдова
^{**}Приднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, baranov@phys.asm.md

Размерное электроосаждение, или темплатный синтез, – один из методов получения мезо- и наноматериалов. В этом методе на одну из сторон темплата (шаблона) наносится проводящий слой металла, а электроосаждение осуществляется в поры мембраны, причем размеры пор определяют размеры получающегося нанопродукта [1–3].

В качестве шаблона (темплата) используются пористый оксид алюминия [4], мембраны, полученные ионным травлением [5], а также пористые полупроводниковые структуры, изготавливаемые в том числе и методом анодного растворения [6]. В том случае, если поры являются цилиндрическими, скорость осаждения и толщина слоя при заданном количестве пропущенного заряда могут быть рассчитаны в соответствии с законом Фарадея:

$$h = \frac{C}{\rho S} Q, \quad (1)$$

где h – высота осадка; S – площадь цилиндрической поры; Q – количество электричества, пропущенного для получения осадка, ρ и C – плотность и электрохимический эквивалент для данного вещества. Из формулы (1) следует, что скорость роста осадка v постоянна и зависит только от плотности тока j :

$$v = \frac{C}{\rho} j. \quad (2)$$

Однако при изменении размера пор по высоте задача существенно усложняется, и скорость осаждения уже сложным образом зависит от количества электричества, а следовательно, от времени. Эти зависимости для простой геометрии будут получены ниже.

Данная работа посвящена особенностям расчета скоростей фарадеевских процессов для случая осаждения в реальные поры с переменной геометрией.

Особенности темплатного осаждения в пору

Если нанопоры представляют собой не цилиндрические объемы, а их диаметр изменяется по мере роста высоты осадка, то измеряемая скорость ее роста в нанопоре имеет более сложную зависимость, чем (1) и (2), уже даже из-за геометрических причин.

Ниже получим зависимость роста высоты и скорости осаждения для простой модели усеченного конуса.

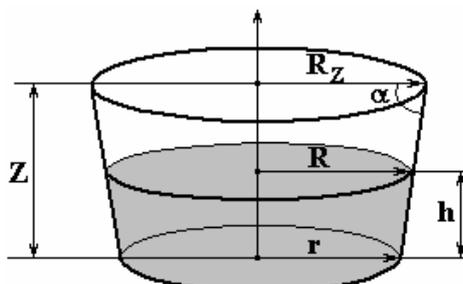


Рис. 1. Схема простейшей модели поры в виде усеченного конуса

Выпишем закон Фарадея в форме

$$V = \frac{C}{\rho} Q, \quad (3)$$

где V – объем осадка (остальные обозначения, как в (1)).

Как видно на рис. 1, в отличие от роста осадка в цилиндре в усеченном конусе с изменением высоты осадка h по координате Z изменяется и площадь поперечного сечения, что приведет к изменению скорости осаждения. В соответствии с законом Фарадея скорость осаждения для цилиндрической поры не должна зависеть от Z .

В ранее проведенных экспериментах (см., например, [7, 8]) показано, что в некоторых случаях скорость является переменной при малых количествах пропущенного электричества. В этих работах предполагалось, что наблюдаемая зависимость видима. При различной активности участков поверхности в начальный момент времени возможно неоднородное осаждение на различных участках. Фиксируются же на поперечных срезах мембран максимальные толщины осадков (скорости осаждения) [7, 8]. С учетом того, что в [7, 8] при высоких значениях Q скорость осаждения уже не зависела от Z , не ясен был механизм, приводящий к выравниванию скоростей осаждения на различных участках при высоких Q . Ниже покажем, что причиной наблюдаемых эффектов может быть неравномерность диаметра пор по высоте мембраны.

Кроме геометрических причин убывания скорости осаждения существуют электрохимические, кинетические и другие причины. Очевидно, что необходим учет геометрических причин хотя бы в случае простой модели, представленной на рис. 1. Так как в экспериментах [7, 8] скорость осаждения уменьшалась с увеличением Q , следует предположить, что на начальных участках осаждения диаметр пор был меньше, чем на более отдаленных. Если моделировать изменение поры моделью усеченного конуса, то он в данном случае должен быть расположен так, как это представлено на рис. 1.

Методика расчета в модели усеченного конуса

Объем усеченного конуса, заполненного осадком до высоты h , как известно (см., например, [9, с. 18]), представляется формулой

$$V = \frac{\pi}{3} h(R^2 + rR + r^2), \quad (4)$$

где $R = r + h(R_z - r)/Z$, R_z – максимальное значение радиуса поры (когда $h = Z$). Удобно ввести параметр

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{Z}{R_z - r} = \frac{1}{\operatorname{ctg} \alpha},$$

который, по порядку величины (если $r \sim 10$ нм, $R_z \sim 100$ нм, $Z \sim 10$ мкм), $\operatorname{tg} \alpha \sim 100$.

Подстановка (4) в (3) приводит к алгебраическому уравнению третьей степени относительно измеряемой в эксперименте величины h :

$$h^3 + ah^2 + bh + c = 0, \quad (5)$$

где

$$a = \frac{3r(R_z - r)}{Z} = 3r \cdot \operatorname{ctg} \alpha,$$

$$b = \frac{3r^2(R_z - r)^2}{Z^2} = 3r^2 \operatorname{ctg}^2 \alpha,$$

$$c = \frac{3CQ(R_z - r)^2}{\pi r Z^2} = \frac{3CQ}{\pi r} \operatorname{ctg}^2 \alpha.$$

Решение уравнения (5) находится, как известно, по формуле Кардано. Стандартная подстановка (см., например, [9, с. 8])

$$h = y - r \operatorname{ctg} \alpha,$$

приводит (5) к каноническому виду уравнения. Используя решение для уравнения, получим следующую формулу:

$$h = \left(\frac{3CQ}{\pi\rho} \operatorname{ctg}^2 \alpha - r^3 \operatorname{ctg}^3 \alpha \right)^{1/3} - r \cdot \operatorname{ctg} \alpha \sim Q^{1/3}. \quad (6)$$

С достаточной точностью можно оценить скорость гальваностатического (в случае постоянного тока I) роста осадка из выражения, получаемого из (6):

$$v = \left(\frac{3CI t}{\pi\rho} \operatorname{ctg}^2 \alpha - r^3 \operatorname{ctg}^3 \alpha \right)^{-2/3} \frac{CI \operatorname{ctg}^2 \alpha}{\pi\rho}. \quad (7)$$

Как видно из формулы (7), скорость осаждения будет убывать во времени по сложному степенному закону:

$$v \sim t^{-2/3}. \quad (8)$$

Отметим, что для осаждения в цилиндрическую пору скорость осаждения постоянна (см. (2)), то есть не зависит от времени.

Методика расчета для более сложных моделей и простейшая геометрическая теория подобия

Одна из причин возможных расхождений формулы (6) и ее следствий с экспериментальными данными – переменный угол наклона усеченного конуса. Если принять это предположение, можно объяснить тот факт, что только в начальный период электроосаждения скорость роста осадка является нелинейной функцией Q [7, 8]. При больших толщинах электроосаждение происходит уже в цилиндрическую пору, что приводит к линейной зависимости h от Q и независимости скорости осаждения от количества пропущенного заряда. В этих случаях экспериментальная зависимость может быть промежуточной между зависимостью (6) и линейной зависимостью h от Q (см. (1)) для цилиндрической поры постоянного диаметра.

Основываясь на этих рассуждениях, можно предположить, что в общем виде зависимость высоты осадка от пропущенного электричества может иметь вид

$$H \sim q^{1/L}. \quad (9)$$

В этой части статьи мы будем пользоваться обезразмеренными величинами высоты и заряда, которые в отличие от применяемых ранее размерных величин будем обозначать H и q соответственно. При этом H и q являются симплексами, а обезразмеривание осуществляется нормированием с использованием неких стандартных значений h и Q . Введенный нами параметр L , значение которого для простых пор представлено в таблице (см. ниже), может быть любым числом, но при этом характеризовать геометрический параметр процесса электроосаждения.

Продемонстрируем наше утверждение простыми рассуждениями. Предположим, что рассматривается электроосаждение в пору, представляющую собой фигуру вращения. Пусть процесс осаждения идет в гальваностатическом режиме в пределе очень малых плотностей тока, когда выход по току стремится к 100%. Тогда для фигуры вращения из (3) получаем выражение

$$\int_0^H R^2(H) dH \sim q, \quad (10)$$

где $R(h)$ – функция радиуса от высоты (в нашем случае – от высоты осадка).

Из (9) и (10) следует:

$$R^2(H) \sim \frac{\partial q}{\partial H} \sim H^{L-1}. \quad (11)$$

Получим для неизвестной функции $R(h)$ следующую аппроксимацию:

$$R(H) \sim H^{(L-1)/2} \sim H^K, \quad (12)$$

где в (12) введен еще один важный параметр

$$K = (L - 1)/2. \quad (13)$$

Таким образом, при использовании (9) пора может быть представлена как фигура вращения с любой (степенной) зависимостью радиуса от высоты и в пределе может переходить в пору по форме, близкой к цилиндрической. В качестве чисто математического примера рассмотрим случай, когда

пора представляет собой фигуру вращения, образующая которой задается простейшей параболой, то есть $K = 2$, и корневой параболой, когда $K = 1/2$.

Для всех этих случаев введенные нами геометрические параметры приведены в таблице.

Геометрические параметры для простейших форм пор

Форма поры	L	K
Цилиндрическая	1	0
Коническая	3	1
Квадратично-параболическая	5	2
Пора корневой параболы	2	1/2

Сравнение с экспериментальными результатами

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости h от \bar{Q} в логарифмических координатах, где \bar{Q} – плотность пропущенного заряда. Эти зависимости взяты из [7, 8] соответственно для электроосаждения серебра из роданистого раствора и меди из пиррофосфатного в мембраны со средним диаметром пор 200 нм при плотности тока 6 мА/см² (для электроосаждения серебра [7]) и 3 мА/см² (для электроосаждения меди [8]).

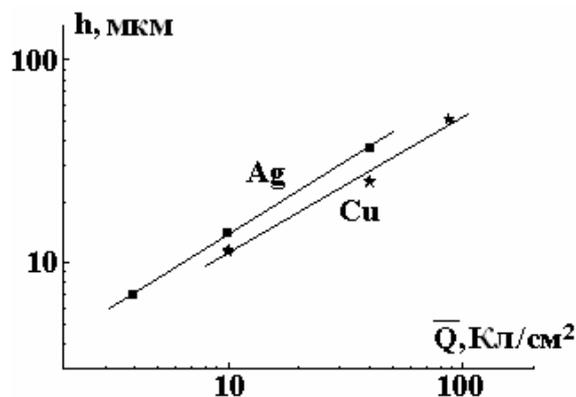


Рис. 2. Зависимость высоты осадка серебра [7] и меди [8] в мембраны из пористого Al_2O_3 со средним размером пор 200 нм от плотности пропущенного заряда

Приведенные на рис. 2 экспериментальные результаты относятся только к начальным этапам электроосаждения. При больших \bar{Q} наблюдается отсутствие зависимости скорости осаждения от времени. Эти результаты позволяют экспериментально получить величину $1/L$ из (9), которая оказалась равной $0,72 \pm 0,02$ для электроосаждения серебра [7] и $0,68 \pm 0,09$ для электроосаждения меди [8]. Несмотря на то что значения получены для размерных величин, кажется очевидным, что они характеризуют именно величину $1/L$, то есть соотношение для безразмерных параметров такое же, что и было подтверждено соответствующими численными оценками.

Экспериментально наблюдаемые зависимости в максимальной степени соответствуют ситуации, при которой диаметр пор изменяется в начальный момент времени осаждения с переходом к цилиндрической поре при больших \bar{Q} (больших временах осаждения). Это наглядно демонстрируется не только фактом отсутствия зависимости скорости осаждения от времени при достаточно больших временах осаждения (см. [7, 8]), но и оценкой величины $1/L$. Для меди наблюдаемый наклон ($0,68 \pm 0,09$) является средним при различных временах. При относительно малых временах он равен 0,56, а при более высоких наблюдается следующая зависимость: $h \sim Q^{0,92}$. Очевидно, что и в случае электроосаждения серебра наблюдаемая зависимость представляет собой среднее значение в определенном интервале Q .

Таким образом, в описанных в настоящей работе примерах наблюдается следующая экспериментальная зависимость:

$$h \sim Q^{2/3}. \tag{14}$$

Если воспользоваться экспериментальными значениями (14), то получим для неизвестной функции $R(h)$ следующую аппроксимацию:

$$R(h) \sim h^{1/4}. \quad (15)$$

Таким образом, при выполнении (9) пора может быть представлена как фигурой вращения со слабой зависимостью радиуса от высоты, в пределе переходящая в пору по форме, близкую к цилиндрической, что согласуется с описанными экспериментальными данными.

Заключение

Показано, что в случае электроосаждения в условиях темплатного синтеза в поры переменного (по высоте) диаметра высота полученного слоя нанопродукта становится нелинейной функцией пропущенного заряда. При конической форме пор $h \sim Q^{1/3}$ (h – высота слоя, Q – заряд). Экспериментальные результаты, описанные ранее [7, 8], свидетельствуют о том, что при малых величинах пропущенного заряда $h \sim Q^{2/3}$. Полученные результаты являются следствием нецилиндричности пор только в слоях мембран, близких к исходной электродной поверхности, либо в том случае, когда поры представляют собой внутреннюю поверхность тел вращения со слабой зависимостью радиуса от высоты поры ($R \sim h^{1/4}$).

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизикохимические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба” и “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”, а также билатерального молдавско-украинского проекта “Эффекты скорости коррозии наноструктур и нанокompозитов при их электрохимическом получении и использовании”.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Martin C.R.* Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science*. 1994. V. 266. 23 December. P. 1961–1965.
2. *El-Giar E.M., Said R.A., Bridges G.E., Thomson D.J.* Localized electrochemical deposition of copper microstructures // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 586–592.
3. *Hulteen J.C., Martin C.R.* A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1075–1089.
4. *Furneaux R.C., Rigby W.K., Davidson A.P.* The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum // *Nature*. 1989. V.337, P. 147–149.
5. *Schonenberger C., van der Zande B.M.L., Fokink G.J., Henny M., Schmid C., Kruger M., Bachtold A., Ruber R., Brik K., Staufer U.* Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 5407–5505.
6. *Tiginyanu I., Monaco El., Monaco Ed.* Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope // *Electrochem. Comm.* 2008. V.10. P. 731–734.
7. *Globa P.G., Sidelinkova S.P., Dikussar A.I., Zasavitskii E.A., Kantser V.G.* Precision electrochemical deposition: kinetics of nanopore filling in template synthesis // *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2006. V. 42. № 3. P. 1–10.
8. *Dikussar A.I., Globa P.G., Belevskii S.S., Sidelinkova S.P.* On the limiting rate of dimensional electrodeposition at meso- and nanomaterial manufacturing by template synthesis // *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. № 3. P. 171–179.
9. *Цыпкин А. Г., Цыпкин Г. Г.* Математические формулы. М: Наука, 1985. 127 с.

Поступила 22.12.09

Summary

The deposit's height becomes in case of electrodeposition conditions template synthesis during pores variable (on height) diameter as nonlinear function of the passed charge. The experimental results testifying to presence of similar effects at electrodeposition of silver and copper in porous Al_2O_3 membranes are presented. The analysis of these results testifies that nonlinearity are consequence in case noncylinder pores only in layers of the membranes close to an initial electrode surface, or in that case when pores represent an internal surface of bodies of rotation with weak dependence of radius on height of pores.

С.С. Белевский*, Н.И. Цынцару *, А.И. Дикусар***

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. II. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ

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

**Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

Настоящая работа – продолжение опубликованной ранее [1] – посвящена электроосаждению Co-W покрытий из цитратных растворов. Принципиальные особенности получения и свойств таких покрытий состоят в следующем. Во-первых, это происходит в результате т.н. индуцированного соосаждения [2–5]. Несмотря на то что механизм индуцированного соосаждения, обладающего всеми признаками “аномального” [5], до сих пор до конца не ясен, имеется целая группа сплавов, получаемых с его помощью. В частности, к категории процессов подобного типа относится электроосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) [2–18]. Второй особенностью таких покрытий является то, что материалы подобного рода – нанокристаллические [6, 7, 9–12, 14, 15, 17, 18]. Применительно к покрытиям Co-W и Fe-W, получаемым из цитратных растворов, это наглядно иллюстрирует рис. 1, взятый из [18].

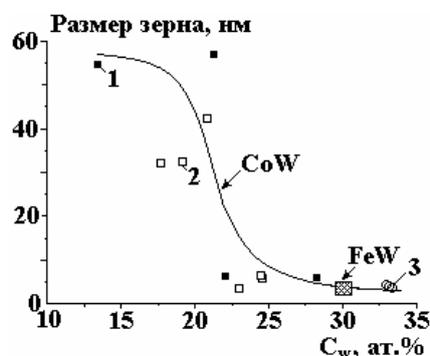


Рис. 1. Влияние содержания W в сплаве на размер зерна в электролитических покрытиях Co-W и Fe-W, полученных при постоянном токе, pH=6,7 (1); импульсном токе, pH=6,7 (2); импульсно-постоянном токе, pH=8 (3)[18]

Из рисунка видно также, что степень “нанокристаллическости” существенно зависит от концентрации вольфрама в покрытии. Малый размер кристаллитов служит важным фактором достижения определенных свойств покрытий, в частности антикоррозионных [3, 6, 19] и механических [3,16,18,20,21].

И наконец третья особенность этих покрытий – технология их получения. Как отмечается, в частности, в [21], поскольку электроосаждение Co-W сплавов осуществляется из экологически чистого электролита, а по своим свойствам они могут успешно конкурировать с электролитическими хромовыми, такие покрытия являются наилучшими кандидатами в качестве альтернативы покрытиям, осаждаемым из растворов шестивалентного хрома, вследствие экологических рисков, обусловленных технологией получения последних.

Применительно к индуцированному соосаждению металлов группы железа с тугоплавкими металлами неоднократно отмечалось, что состав покрытий, а следовательно, их свойства в сильной степени зависят от гидродинамических условий их получения [4, 5, 22]. В настоящей работе исследовано влияние гидродинамических условий (эффектов ионного массопереноса) на скорость осаждения, состав и морфологию покрытий, получаемых из конкретного цитратного электролита, использованного ранее в ряде работ [16, 18, 19, 22]. Предполагается, что наблюдаемые закономерности могут быть важными не только для использованного состава раствора, но и для других процессов получения Co-W покрытий, а также для индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

Методика исследования

Состав электролита и режимы электроосаждения. Использован электролит для получения кобальт-вольфрамовых покрытий следующего состава, моль-л: Na_2WO_4 – 0,2; CoSO_4 – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65 (pH = 6,8). Температура осаждения – 60°C. Электроосаждение проводили на вращающийся цилиндрический электрод (ВЦЭ), форма и геометрические размеры которого приведены в [1]. Скорости вращения ВЦЭ изменяли от 0,3 до 165 об/мин. При указанной выше температуре кинематическая вязкость раствора была равной $0,72 \cdot 10^{-2}$ см²/сек, что позволяло изменять число Re от 1 (0,3 об/мин) до 600 (165 об/мин). Анодом служила графитовая пластина.

Известно, что развитый турбулентный режим на ВЦЭ, для которого известны соотношения, определяющие скорость ионного массопереноса, достигается при числах $Re \geq 200$ [23, 24]. Меньшие скорости вращения позволяли обеспечивать равномерность осажденных слоев, поскольку анод располагался только с одной стороны цилиндра. Так же как и в [1], влияние гидродинамики (на скорость осаждения (плотность тока), выход по току и состав покрытий) наблюдалось только при скоростях вращения ВЦЭ, больших 11 об/мин ($Re > 40$).

Электроосаждение проводили как в гальваностатических, так и потенциостатических условиях. Во всех случаях потенциал измеряли относительно насыщенного хлор-серебряного электрода, который пересчитывали на водородную шкалу. В качестве потенциостата-гальваностата использовали PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research). Электроосаждение осуществляли на образцы из Ст. 3. Непосредственно перед электроосаждением поверхность покрывалась слоем никеля так же, как описано в [1].

Определение выхода по току, состава и морфологии покрытий. Выход по току определяли по увеличению в весе образцов после пропускания определенного количества электричества. Величину прошедшего заряда измеряли на основании интегрирования кривых ток–время при потенциостатическом включении или фиксируя время при гальваностатическом. Измеряемые приращения в весе изменялись от ~30 до ~70 мг.

Выход по току рассчитывали (независимо от состава сплава) с использованием величины электрохимического эквивалента сплава, равного 0,311 мг/Кл [25]. Морфологию покрытий исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, а элементный состав сплава определяли посредством EDX-анализа (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA с приставкой для EDX-анализа). В состав покрытий, помимо Co и W, входили также углерод и кислород (водород не определяется EDX-анализом). В приведенных ниже значениях состава покрытий учитывается только содержание элементов (в атомных процентах) в металлической части сплава (без учета легких элементов). Анализ проводили в трех произвольно выбранных точках поверхности ВЦЭ. Приведены средние значения вместе со стандартными отклонениями от среднего арифметического.

Результаты и их обсуждение

Гальваностатическое электроосаждение. Влияние гидродинамики на скорость процесса, выход по току и состав покрытий

На рис. 2–4 приведены результаты гальваностатических измерений в координатах потенциал–время при различных плотностях тока и постоянной скорости вращения ВЦЭ (рис. 2), зависимость потенциал–скорость вращения (число Рейнольдса) при различных плотностях тока (рис. 3) и зависимость плотность тока – потенциал при различных числах Рейнольдса (рис. 4). Значения потенциалов и плотностей тока, приведенных на рис. 3, 4, соответствуют установившимся значениям полученных величин (см., например, рис. 2).

Наблюдается несколько особенностей полученных зависимостей. Первая из них состоит в том, что влияние гидродинамики имеет место только в определенной области плотностей тока (потенциалов). При низких плотностях тока (до 0,5 А/дм²) подобное влияние отсутствует, так же как и при высоких (рис. 3).

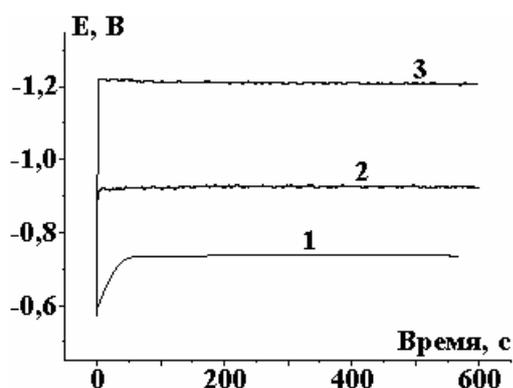


Рис. 2. Зависимость потенциала от времени для различных плотностей тока электроосаждения при скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин ($Re=600$). 1 – 0,03; 2 – 1,0; 3 – 3,0 А/дм²

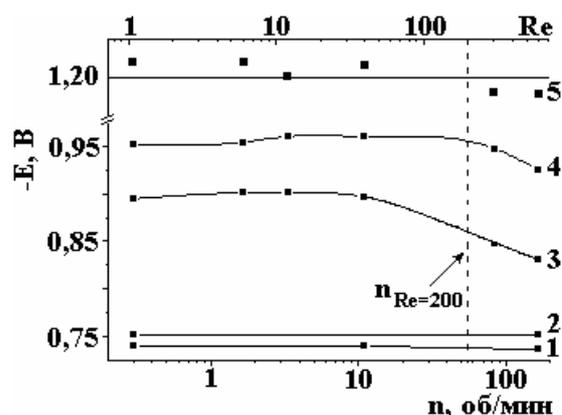


Рис. 3. Зависимость потенциала электроосаждения от скорости вращения ВЦЭ (Re) при плотностях тока, А/дм²: 1 – 0,03; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 3,0

Вторая заключается в том, что влияние гидродинамики наблюдается только при достаточно высоких числах Рейнольдса (при $Re > 40$ или при скоростях вращения, больших 11 об/мин). Причина может быть в том, что согласно [23, 24] выражение для предельной плотности тока, определяемой скоростью ионного массопереноса к ВЦЭ, имеет вид

$$i_{np} = 0,079 nF C_o \omega (\omega r/v)^{-0,3} (v/D)^{-0,644}, \quad (1)$$

где C_o – концентрация электроактивных частиц, ω – частота вращения цилиндра, v – кинематическая вязкость, D – коэффициент диффузии, F – константа Фарадея, n – число переносимых электронов в электрохимической реакции.

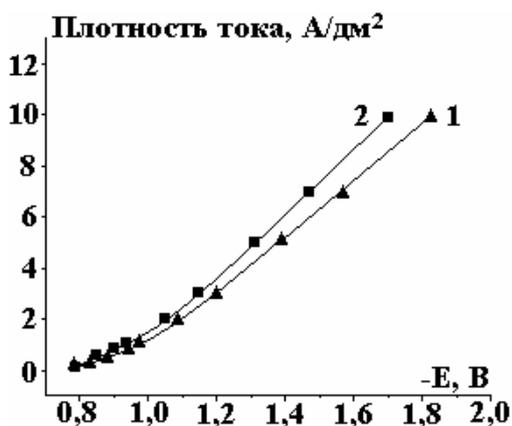


Рис. 4. Зависимость потенциал–плотность тока при гальваностатическом включении и различных числах Рейнольдса: 1 – 40; 2 – 600

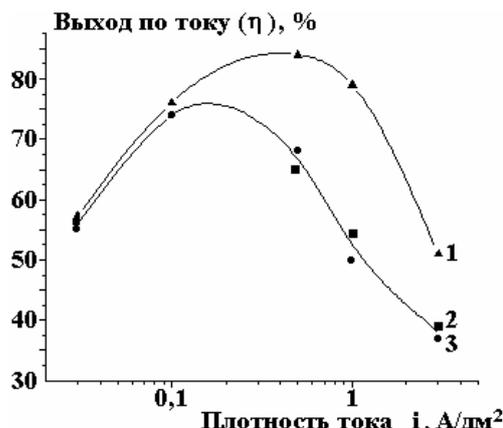


Рис. 5. Зависимость выхода по току от плотности тока при различных скоростях вращения ВЦЭ (Re), об/мин: 1 – 165; 2 – 11; 3 – 0,3

В соответствии с (1) скорость ионного массопереноса (конвективной диффузии) пропорциональна частоте вращения цилиндра в степени 0,7, а сама поверхность ВЦЭ является равнодоступной в отношении процессов массопереноса (отсутствие изменения скорости ионного массопереноса по высоте цилиндра). Однако согласно [23] (1) выполняется только при $Re = \omega r^2/v \geq 200$. Из результатов, приведенных на рис. 3, видно, что экспериментально влияние гидродинамики наблюдается именно при числах Рейнольдса, превышающих 200 (измерения в интервале $40 < Re < 200$ не проводились). При достаточно высокой плотности тока (3 А/дм²) можно полагать, что зависимость от скорости вращения ВЦЭ отсутствует (среднее значение потенциала при всех использованных числах Рейнольдса (рис. 3) было равно $-1,20 \pm 0,01$ В).

Третья особенность полученных зависимостей следующая: при достаточно высоких плотностях тока (именно тогда, когда наблюдается влияние гидродинамики) имеет место прямая пропорциональность между плотностью тока и потенциалом, а следовательно, нелинейность в тафелевских координатах (рис. 4). Такая же зависимость наблюдалась в [1] при осаждении кобальта из этого же раствора (но в отсутствие вольфрамата натрия).

Наличие подобной линейной зависимости – следствие того, что скорость процесса определяется переносом в поверхностной пленке. Причем пленка обладает, видимо, электронным типом проводимости. Однако состав пленки определяется в том числе и условиями ионного массопереноса в растворе, поскольку наклон кривой плотность тока–потенциал зависит от гидродинамических условий (рис. 4).

Подобное влияние гидродинамики характерно и для зависимости выхода по току от плотности тока (рис. 5). При низких скоростях перемешивания (до чисел $Re \leq 40$) подобное влияние отсутствует, а высокие скорости вращения приводят к значительному росту выхода по току.

Известно, что побочной реакцией при получении покрытий Co-W является выделение водорода. Видно, что ее вклад увеличивается при росте плотности тока (увеличении потенциала электроосаждения, находящегося в линейной зависимости от плотности тока). Однако, поскольку при определенных значениях Re , благодаря влиянию гидродинамики, потенциал смещается в область положительных потенциалов (снижается – рис. 3), это в свою очередь приводит к росту выхода по току вследствие уменьшения доли заряда, идущего на реакцию выделения водорода. Таким образом, гидродинамика оказывает двойное воздействие на скорость электроосаждения, увеличивая не только его плотность тока, но и выход по току.

При низких плотностях тока выход по току снижается, а влияние гидродинамики отсутствует (рис. 5). Не исключено, что это происходит из-за роли, которую играют коррозионные процессы в области потенциалов, близких к стационарному потенциалу обесточенного электрода (смешанному, коррозионному потенциалу) в электролите электроосаждения.

Изменение потенциала вследствие влияния гидродинамики приводит к изменению состава покрытий, а именно – к существенному снижению концентрации вольфрама в металлической части сплава (и соответственно к повышению доли кобальта в покрытии) (рис. 6). Сравнение результатов, представленных на рис. 6 и 3, показывает, что определяющим для состава сплава (металлической составляющей) является именно величина электродного потенциала. И когда он смещается в сторону положительных потенциалов, концентрация кобальта возрастает (снижается концентрация вольфрама). Однако для данного состава раствора (и температуры) влияние изменения потенциала (плотности тока) имеет предел – 30 ат. % W. При достижении этого предела скорость вращения ВЦЭ уже не влияет на состав покрытия (рис. 6).

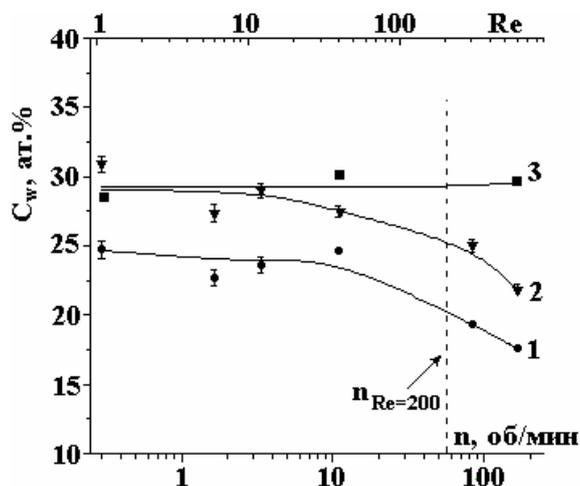


Рис. 6. Влияние скорости вращения ВЦЭ (Re) на концентрацию вольфрама в покрытии при различных плотностях тока, A/dm^2 : 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0

Потенциостатическое осаждение. Влияние гидродинамики. Согласно (1) при наличии ограничений скорости процесса, обусловленных ионным массопереносом в растворе, плотность тока пропорциональна частоте вращения ω в степени 0,7. Именно такая зависимость наблюдается в условиях потенциостатического осаждения при различных потенциалах (рис. 7). При этом следует отметить, что на рис. 7 приведены значения плотностей тока, полученные при ω , соответствующих числам Рейнольдса, превышающим 200. Видно также, что контроль скорости процесса является диффузионно-кинетическим, причем определяющее влияние на плотность тока оказывает изменение потенциала электрода. Однако, в отличие от гальваностатического режима, при тех же числах Рейнольдса, при которых наблюдается влияние гидродинамики на потенциал, выход по току и состав покрытия (рис. 3, 5, 6), при потенциостатическом осаждении подобное влияние отсутствует (рис. 8).

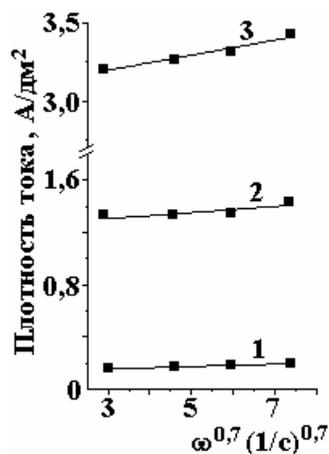


Рис. 7. Влияние частоты вращения ВЦЭ на плотность тока электроосаждения при потенциалах, равных -0,8 (1), -1,0 (2), -1,2 (3)

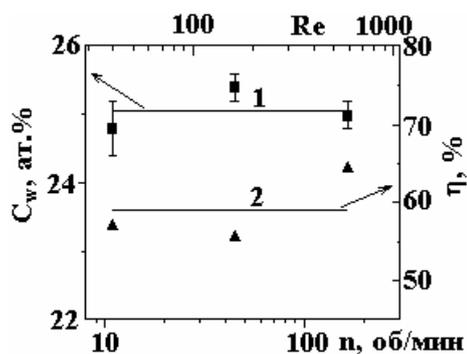


Рис. 8. Влияние скорости вращения ВЦЭ (числа Рейнольдса) на концентрацию вольфрама в покрытии (1) и выход по току сплава (2) при потенциале электроосаждения -1,0 В

Если при оценке роли гидродинамических условий в формировании состава покрытия отсутствие их влияния очевидно (рис. 8), то для выхода по току оно требует пояснений, поскольку небольшая зависимость все-таки наблюдается (рис. 8). Однако она находится в пределах ошибки эксперимента. Действительно, средняя величина выхода по току в интервале чисел Рейнольдса 40 – 600 равна $59 \pm 3\%$ (в качестве интервального значения дано стандартное отклонение от среднего арифметического) при максимальном отклонении от среднего в 5% (рис. 8). Очевидно, что если считать подобное отклонение находящимся в пределах экспериментальных ошибок определения выхода по току в условиях описываемых экспериментов, то можно утверждать об отсутствии подобного влияния не только на состав покрытия, но и на выход по току. Для сравнения, в гальваностатическом эксперименте при плотности тока, например, 1 А/дм^2 в этом же интервале чисел Рейнольдса выход по току увеличивается от ~50 до 80% (рис. 5).

Кажется очевидным, что определяющее влияние и на состав покрытия, и на выход по току оказывает потенциал электрода. И если он смещается в положительном направлении при увеличении скорости вращения ВЦЭ, то только в этом случае происходит изменение состава покрытия (в частности, соотношение вольфрама и кобальта) и выхода по току.

Морфология поверхности. На рис. 9 представлены электронные микрофотографии поверхности, полученные после осаждения покрытий при плотности пропущенного заряда от $4 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$. Видно, что не только состав покрытия, но и морфология его поверхности определяются потенциалом электрода. Только в том случае, когда гидродинамика влияет на потенциал, изменяется морфология поверхности (рис. 9). В наибольшей степени это проявляется при поддержании постоянной плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ (рис. 9, а, б). При увеличении Re от 40 до 600 потенциал при поддержании этой же плотности тока уменьшается на ~75 мВ (рис. 2). И, как следствие, изменяется морфология. При поддержании постоянным потенциала и в гальваностатических условиях при практически том же потенциале морфология поверхности идентична (рис. 9, в, г). Это же характерно и для высокой плотности тока (3 А/дм^2), для которой влияние гидродинамики на потенциал практически отсутствует (рис. 3 и 9, д, е). При этом следует отметить, что при высоких плотностях тока возникает трещиноватость поверхности вследствие возникновения внутренних напряжений в покрытии.

Кинетика электроосаждения, состав и структура покрытий. Из рис. 1 следует, что степень “нанокристалличности” получаемых электролитических осадков в значительной мере зависит от концентрации вольфрама в покрытии, а следовательно, от состава раствора и режимов осаждения, включая и гидродинамические условия. Результаты, представленные в настоящей работе, при их анализе требуют объяснения с единых позиций следующих экспериментальных фактов: а) линейной зависимости плотности тока от потенциала, наклон которой определяется гидродинамическими условиями; б) влияния гидродинамики на состав, морфологию покрытий и выход по току в гальваностатических условиях и отсутствие подобного влияния в потенциостатических.

Совокупность этих экспериментальных фактов можно объяснить, если принять гипотезу, что осаждение происходит через нестехиометрический покрывающий слой, обладающий электронной проводимостью в условиях равновесия между анионами (катионами) раствора и покрывающего слоя

[26, стр. 749–758]. Данная гипотеза позволяет объяснить линейную зависимость между плотностью тока и потенциалом. Наличие же равновесия между катионами слоя и металла приводит к следующей зависимости потенциала на границе пленка–электролит [26,стр. 753]:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}, \quad (2)$$

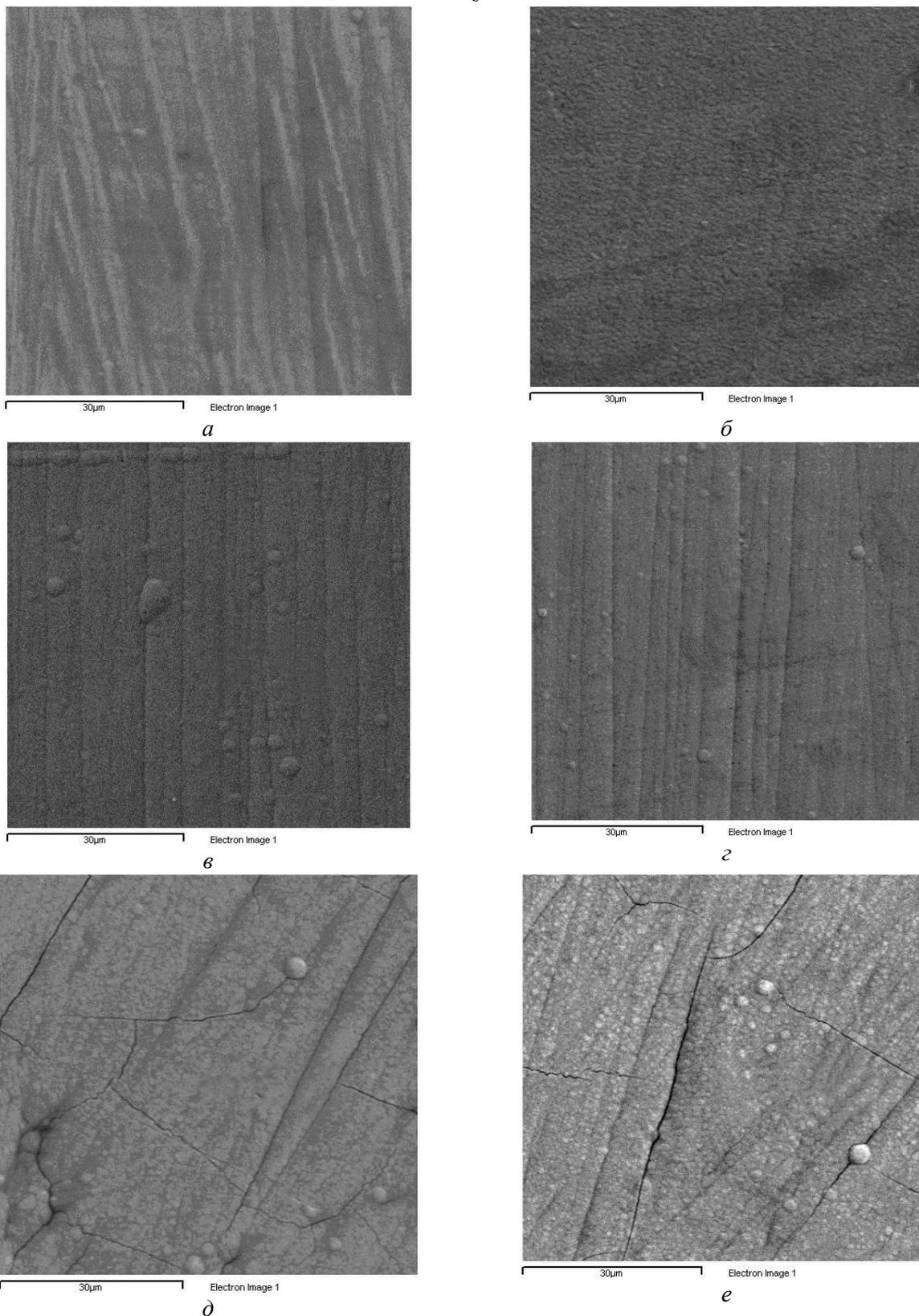
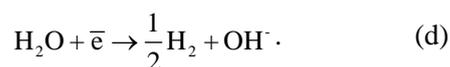


Рис. 9. Электронные микрофотографии поверхности покрытий, полученных в гальваностатических (а,б,в,д,е) и потенциостатических (z) условиях при плотностях тока, A/dm^2 : 0,5 (а,б), 1,0 (в), 3,0 (д,е); потенциале -1,0 В (z) и числе Рейнольдса: 40 (а,в,д), 200 (z), 600 (б,е)



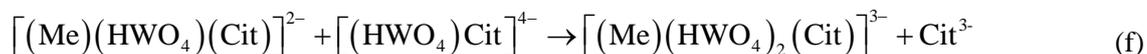
В зависимости от соотношения концентраций компонентов металла группы железа и тугоплавкого металла восстановление комплекса металла группы железа происходит непосредственно до металлического состояния (реакция (a)) или имеет место использование его в качестве восстановителя для комплекса тугоплавкого металла с образованием промежуточного интермедиата типа $[\text{MeCitWO}_2]^-_{\text{алс}}$ (реакция (b)). Этот интермедиат впоследствии восстанавливается до металла (реакция (c)). Реакция (a) может быть диффузионно контролируемой, а реакции (b-c) – кинетическими. При других соотношениях концентраций возможен обратный вариант. Примечательно, что каждая из этих реакций является электрохимической, а зависимость ее скорости от потенциала тафелевской. Соответствующая математическая модель [28] позволяет предсказывать соотношение металлов в покрытии с учетом степени заполнения поверхности интермедиатом. Кинетические константы, используемые с этой целью, берутся из экспериментальных данных. Однако, согласно выводам самих авторов [28], получаемые на основе модели степени заполнения являются аномально низкими, что позволяет сомневаться в адекватности модели.

Однако качественно сама идея электроосаждения по двум маршрутам (реакции (a-c)) в сочетании с реакцией (d) не противоречит экспериментальным результатам настоящей работы, если принять, что реакция (a) является диффузионно контролируемой, а реакции (b-c) – кинетическими. Но при этом рассматриваемая модель должна быть модифицирована с учетом существования нестехиометрического покрывающего поверхностного слоя с электронной проводимостью.

Возможность существенного продвижения в разработке модели индуцированного соосаждения на основе более углубленной оценки состава образующихся комплексов, служащих источниками получения покрытий, содержится в ряде работ [30–32], обобщенных в [5]. Предполагается, что источником для получения покрытий является интермедиат (применительно к осаждению сплава с W); $[(\text{Me})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$, получаемый по реакции (e):



или даже $[(\text{Me})(\text{HWO}_4)_2(\text{Cit})]^{3+}$, получаемый по реакции (f):



с последующим восстановлением этого интермедиата до металлического состояния (например, применительно к никель-вольфрамовым покрытиям до NiW или даже до NiW₂).

Таким образом, в отличие от [4, 28, 29] предполагается, что интермедиат образуется в растворе в результате химических реакций, например (e, f). Очевидно, что в зависимости от соотношения концентраций компонентов: а) состав интермедиата может меняться; б) образование его (в виде комплекса с конкретной стехиометрией) может контролироваться конвективной диффузией какого-либо из компонентов смеси. Кроме того, результаты настоящей работы показывают, что первоначально образующийся интермедиат (по реакциям (b, e, f) или каким-либо другим) впоследствии (при восстановлении) трансформируется в фазовую пленку с электронной проводимостью (вероятно, нестехиометрического состава), через которую и осуществляется процесс индуцированного соосаждения.

Интермедиат, трансформируемый в поверхностный слой с электронной проводимостью, обязательно является гетерокомплексом (гетерополикомплексом). Как показано в [1], линейная зависимость плотности тока от потенциала наблюдается и при осаждении Co из цитратного раствора исследуемого состава. Составу образующихся комплексов (вероятно, полимерной природы) должен быть посвящен отдельный цикл исследований.

Заключение

Результаты проведенного исследования показали, что на состав покрытий Co-W сплавами, получаемыми из цитратных растворов (и определяющими степень его «нанокристалличности»), влияют гидродинамические условия.

Влияние гидродинамических условий на плотность тока, выход по току электроосаждения и морфологию покрытий осуществляется опосредованно, через изменение электродного потенциала. В потенциостатических условиях гидродинамика не влияет ни на состав сплава, ни на выход по току.

Высказана гипотеза, что индуцированное соосаждение происходит через поверхностный покрывающий слой с электронной проводимостью, а состав покрытия определяется поверхностной концентрацией компонентов смеси, находящихся в электрохимическом равновесии с компонентами покрывающего слоя.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба”, “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”, а также молдавского национального проекта для молодых исследователей (№ 09.819.05).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Электроосаждение нанокристаллических Co-W покрытий из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях 1. Электроосаждение Co // Электронная обработка материалов. 2009. № 6. С. 12–21.
2. Brenner A. Electrodeposition of Alloys // New York, Academic Press Inc. 1963.
3. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
4. Podlaha, E. J., Landolt, D. Induced Codeposition. An experimental investigation of Ni-Mo alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 3. P. 885–892.
5. Eliaz, N., Gileadi, E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals // Modern Aspects of Electrochemistry. 2008. V. 42. Springer. New York. PP. 191–301.
6. Yao, S., Zhao, H., Kowaka, M. A New amorphous alloy deposit with high corrosion resistance // Corrosion 1996. V.52(3). PP. 183–186.
7. Donten, M., Stojek, Z. Pulse electroplating of rich- in Tungsten thin films of amorphous Co-W alloys // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 665.
8. Atanasov, N., Gencheva, K., Bratoeva, M. Properties of nickel-tungsten alloys electrodeposited from sulfamate electrolytes // Plating & Surface Finishing. 1997. V. 84(2). PP. 67–71.
9. Donten, M., Bulk and surface composition, amorphous structure and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel and cobalt // J. Solid State Electrochem. 1999. V. 3. PP. 87–96.
10. Cesiulis, H. Baltutiene, A., Donten, M. Donten, L., Stojek, Z. Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous / nanocrystalline Ni-W alloys // J. Solid State Electrochem., 2002. V. 6. PP. 237–244.
11. Ibrahim, M. A. M., El Kerim, S. S., Moussa, S. O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt–Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.
12. Abdel Hamid, Z. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants // Materials Letters. 2003. V. 33. PP. 2558–2564.
13. Huang, Q., Young, D. P., Chan, J. Y., Jiang, J., Podlaha, E. J. Electrodeposition of FeCoNiCu/Cu compositionally modulated multilayers // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149 (6). PP. C349–C354.
14. Donten, M., Cesiulis, H., Stojek, Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and crystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths // Electrochimica Acta. 2005. V. 50 (6). PP. 1405–1412.
15. Santana, R.A.C., Campos, A.R.N., Medeiros, E.A., Oliveira, A.L.M., Silva, L.M.F., Prasad, Sh. Studies on electrodeposition and corrosion behavior of a Ni–W–Co amorphous alloy // J. Mater. Science 2007. V.42 (22). PP. 9137–9144.
16. Tsyntsar, N., Belevsky, S., Dikumar A., and Celis J.-P. Tribological behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten coatings: dependence on current parameters // Trans. Inst. Metal. Finish. 2008. V. 86. PP. 301–307.
17. Tsyntsar, N., Bobanova, J., Ye, X., Cesiulis, H., Dikumar, A., Celis, J.-P. Iron–Tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate – ammonia plating baths // Surf. Coating Technology. 2009. V. 203 (20–21). PP. 3136–3141.
18. Tsyntsar, N., Cesiulis, H., Bobanova, J., Croitoru, D., Dikumar, A., Celis, J.-P. Electrodeposition and tribological characterization of nanostructural Co–W and Fe–W alloys // Proceedings of the Int. Conference Baltrib. 2009. 19–21 november 2009, Kaunas, Lithuania. PP. 259–264.
19. Tsyntsar, N., Belevskii, S. S., Volodina, G. F., Bersirova, O. N., Yapontseva, Yu. S., Kublanovskii, V. S., Dikumar, A. I. Composition, structure and corrosion properties of coatings of CoW alloys electrodeposited under direct current // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43(5). PP. 312–317.

20. Bobanova, Zh. I., Dikusar, A. I., Cesiulis, H., Celis, J.-P., Tsyntsaru, N. I., Prosycevas, I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate–ammonia solutions // Russian J. Electrochem., 2009. V. 45 (8). PP. 895–901.
21. Weston, D. P., Shipway, P. H., Harris, S. J., Cheng, M. K. Friction and Cobalt–Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium // Wear. 2009. V. 267. PP. 934–943.
22. Silkin, S. A., Belevskii, S. S., Tsyntsaru, N. I., Shul'man, A. I., Shchuplyakov, A. N., Dikusar, A.I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology, and stress-strain properties of surfaces produced at deposition of Co–W coatings from citrate solutions // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. 2009. V. 45 (1). PP. 1–12.
23. Eisenberg, M., Tobias, C. W., Wilke, C. R. Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. P. 306.
24. Madore, C., West, A. C., Matlosz, M., Landolt, D. Design considerations for a cylinder Hull cell with forced convection // Electrochim. Acta. 1992. V. 37(1). P. 69.
25. Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W. Роль гидродинамических условий // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 86–91.
26. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.; Л.: Химия, 1967.
27. Gamburg, Yu.D., Zaharov, E.N. The effect of hydrogen on amorfization of iron-tungsten alloys produced by electrochemical sythesis // Russian J. Electrochem. 2008. V. 44 (6). PP. 736–740.
28. Podlaha, E.J., Landolt, D. Induced codeposition. II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. PP. 893–899.
29. Podlaha, E.J., Landolt, D. Induced codeposition. III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144 (5). PP. 1672–1680.
30. Younes, O., Gileadi, E. Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. V. 3(2). PP. 543–545.
31. Younes, O., Gileadi, E. Electroplating of Ni/W alloys // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149(2). PP. C100–C111.
32. Younes-Metzler, O., Zhu, L., Gileadi, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel // Electrochim. Acta. 2003. V. 48(18). PP. 2551–2562.

Поступила 30.06.09

Summary

The influence of ion mass-transfer effects on the deposition rate, current efficiency, composition and morphology of coatings was studied using a rotating cylindrical electrode in citrate electrolyte containing CoSO_4 (0,2 mol/l) and Na_2WO_4 (0,2 mol/l), pH = 6,8, at electrodeposition temperature of 60°C. It was found that lowering of electrodeposition potential, decreasing of tungsten concentration in coatings; increasing current efficiency with rising of Re number, when $\text{Re} \geq 200$ are occurred only in galvanostatic conditions, not in potentiostatic. It was shown that the observed effects are caused by electrodeposition through the non-stoichiometric surface covering layer with the electronic conductivity, the components of which are in electrochemical equilibrium with the components of the solution on the film-solution boundary.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ КОЛЕЦ ИЗ ЧУГУНА ПРИ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ

*Государственное научное учреждение «Физико-технический институт НАН Беларуси»,
ул. Купревича, 10, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, anna-anisovich@yandex.ru

**Государственное научное учреждение «Институт технологии металлов НАН Беларуси»,
ул. Бялыницкого - Бирули, 11, г. Могилев, 212030, Республика Беларусь, sncl@yandex.ru

***Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», пр. Независимости, 68, г. Минск, 220072, Республика Беларусь,
azharonok@imaph.bas-net.by

Введение

Одна из практически важных задач в авто- и тракторостроении – увеличение ресурса работы деталей цилиндропоршневой группы двигателей внутреннего сгорания, в частности поршневых колец. В настоящее время основным материалом, используемым при их изготовлении, является чугун с пластинчатой и шаровидной формой графита. Малый срок службы колец чаще всего связан с несоответствием их структуры требованиям ГОСТа.

Высокое качество обеспечивает разработанный в Институте технологии металлов НАН Беларуси принципиально новый технологический способ литья маслотнозатворных заготовок поршневых колец без применения стержня в водоохлаждаемую форму. В основу метода положен принцип литья намораживанием [1], обеспечивающий изготовление чугунных отливок с плотной мелкодисперсной структурой и повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с традиционными методами литья. Так, например, относительное удлинение отливок, полученных данным способом из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ВЧШГ) ферритного класса, сопоставимо с аналогичным показателем для стальных образцов и составляет 12–15%. Эти отливки также отличаются высокими показателями упругих свойств, сохраняющимися при нагреве до температур 300–4000⁰С. Как следствие, отливки с такими физико-механическими характеристиками нашли широкое применение при изготовлении поршневых и уплотнительных колец различного назначения, но наиболее эффективным оказалось их использование в производстве уплотнительных колец для турбокомпрессоров, работоспособность и долговечность которых напрямую зависят от уплотнения ротора с корпусом и подшипником. Применяемое в качестве уплотнительного элемента упругое разрезанное кольцо устанавливается беспросветно с тепловым зазором в замке 0,01–0,05 мм, и за счет сил упругости оно должно оставаться неподвижным при вращении ротора с частотой до 160000 об/мин. Заданную величину замка колец в свободном состоянии обычно получают путем их термофиксации. Следует, однако, отметить, что с уменьшением размера колец возрастают трудности как с получением отливки, так и с изготовлением самого изделия. Последнее связано с тем, что, например, диаметральная сила сжатия кольца из ВЧШГ диаметром 13 мм должна быть на уровне аналогичной характеристики для верхнего компрессионного кольца диаметром 85 мм двигателя «мерседес-бенц», которое, в отличие от 13 мм кольца, имеет в 4,5 раза большую площадь поперечного сечения [2].

В этой связи исследования, направленные на изыскание способов и технологий, обеспечивающих получение требуемой структуры используемых в отечественном машиностроении чугунных отливок, и на достижение необходимых физико-механических свойств изготавливаемых из них компрессионных колец небольшого диаметра, являются актуальными.

Традиционные методы улучшения структуры и свойств чугунных отливок изучены на сегодняшний день достаточно полно. Получение же нового комплекса их физико-механических свойств возможно лишь путем применения нетрадиционных воздействий на чугун, в частности, с помощью магнитно-импульсной обработки (МИО). Количество работ, посвященных МИО чугуна, относительно невелико [3–6], но имеющиеся данные подтверждают приемлемость этого метода для изме-

нения структуры и свойств железоуглеродистых сплавов. Так, например, авторами [4] исследовано влияние высокочастотного магнитного поля на изменение структуры и свойств чугуна СЧ-25 с вермикулярным графитом, полученного методом непрерывно-циклического литья намораживанием. Установлено, что структурными эффектами высокочастотного магнитно-импульсного воздействия на чугун являются “залечивание” дефектов поверхности, диспергирование перлита, снижение количества феррита в структуре вследствие трансформации феррито-графитного комплекса в перлит, укрупнение и изменение внутренней структуры включений графита, изменение морфологии цементита. Отмечено, что наблюдаемые структурные изменения чугуна сопровождаются повышением твердости изготавливаемых из него автомобильных деталей цилиндропоршневой группы.

В настоящей работе изучена возможность применения высокочастотного магнитно-импульсного воздействия для изменения структуры и повышения упругих характеристик уплотнительных колец из чугуна с шаровидным графитом.

Эксперимент и методики исследований

В качестве экспериментальных образцов использовались комплектующие турбокомпрессоры уплотнительные кольца различного диаметра (рис. 1, табл. 1). Кольца изготовлены из чугуна с шаровидным графитом (табл. 2) по методу литья намораживанием.

Высокочастотная магнитно-импульсная обработка (ВЧМИО) колец проводилась на экспериментальной установке Института физики НАН Беларуси в соответствии с циклограммой воздействия, приведенной в [7]. Схема расположения образцов в рабочей зоне установки (индукторе) представлена на рис. 2.

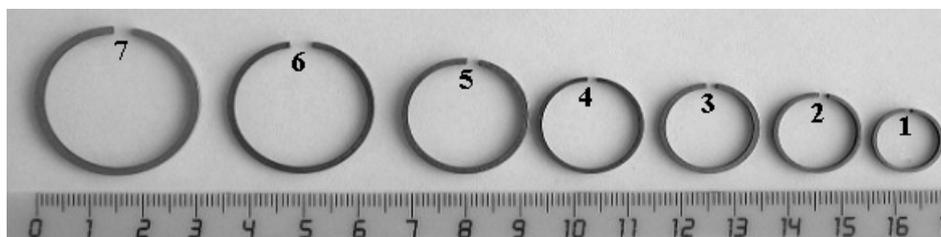


Рис. 1. Уплотнительные кольца

Таблица 1. Параметры колец

№ кольца	Диаметр, мм
1	13,0
2	16,1
3	18,0
4	19,3
5	23,0
6	26,0
7	29,6

Таблица 2. Состав чугуна

Содержание элементов, % масс.							
Fe	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mg	C
Осн.	2,8-3,0	0,4-0,6	0,1-0,2	0,5-0,6	0,7-0,9	0,04-0,06	2,8-3,0

Изменения в структуре чугуна в результате ВЧМИО были изучены методом прицельной металлографии с помощью металлографического комплекса МИКРО-200. При этом исследуемый участок шлифа чугуна предварительно помечался меткой, а затем фотографировался до и после обработки. Химическое травление поверхности шлифа при изучении его микроструктуры осуществ-

ляли 4 % раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Макронапряжения изучали путем рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3М в излучении CuK_α по линии (110) феррита.

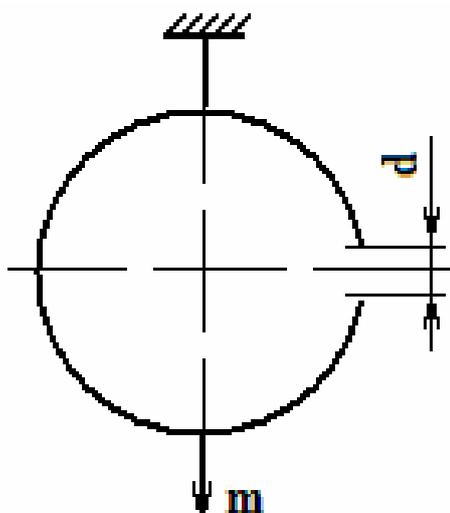
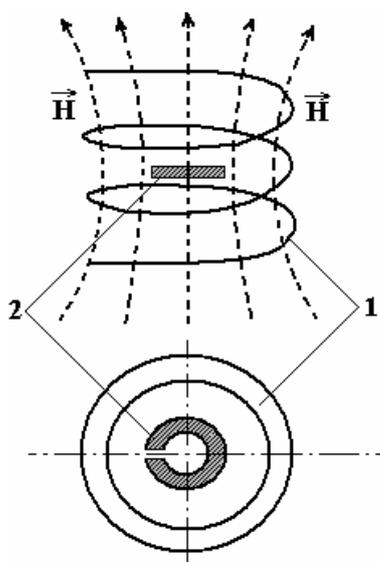


Рис. 2. Схема расположения колец в индукторе: 1 – индуктор; 2 – обрабатываемый образец, \vec{H} – силовые линии магнитного поля напряженностью H

Рис. 3. Схема определения сопротивления колец растягивающей нагрузке с массой m

Способность сопротивления колец растягивающей нагрузке исследовали на инструментальном микроскопе в соответствии со схемой, приведенной на рис. 3. В процессе измерений определяли величину разности $d-d_0$, где d_0 – зазор между краями кольца в ненагруженном состоянии, d – при растягивающей нагрузке с массой m .

Результаты исследований и их обсуждение

В исходном состоянии структура материала колец представлена перлитной матрицей (рис. 4,а) с шаровидными включениями графита (рис. 4,б). В результате ВЧМИО распределение графита в матрице существенно не изменяется, однако наблюдаются изменения размеров включения свободного цементита (рис. 5) и морфологии эвтектоида, которые достаточно хорошо заметны в прямоугольном фрагменте на рис. 6, содержащем участок шлифа в окрестности вершины стрелки на рис. 5.

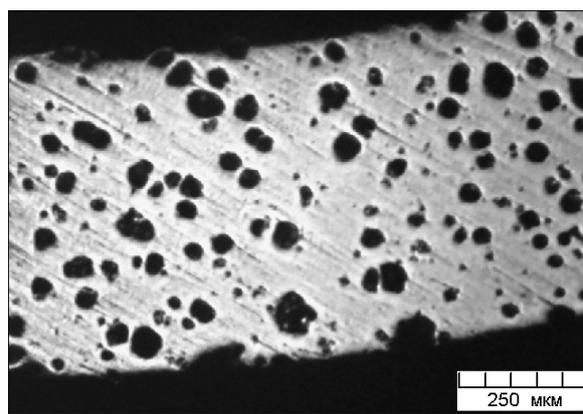
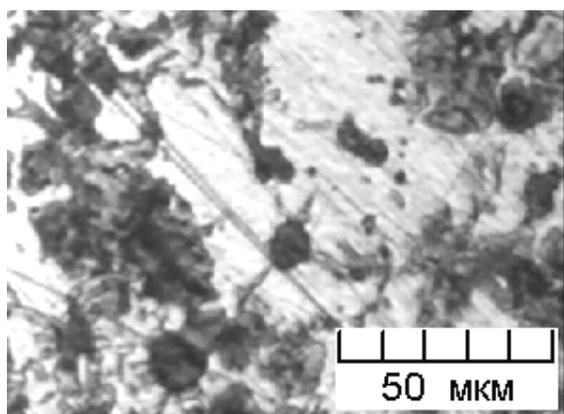
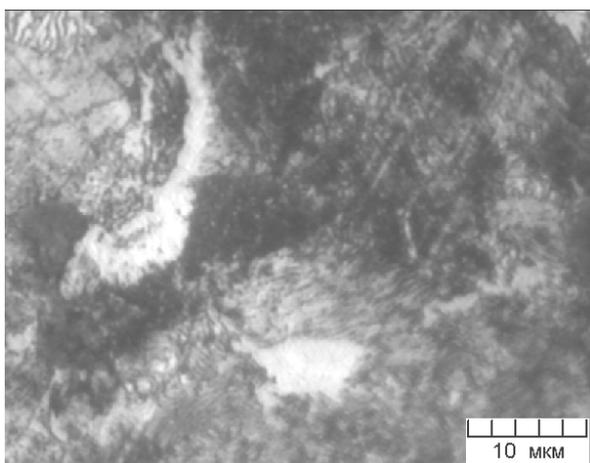
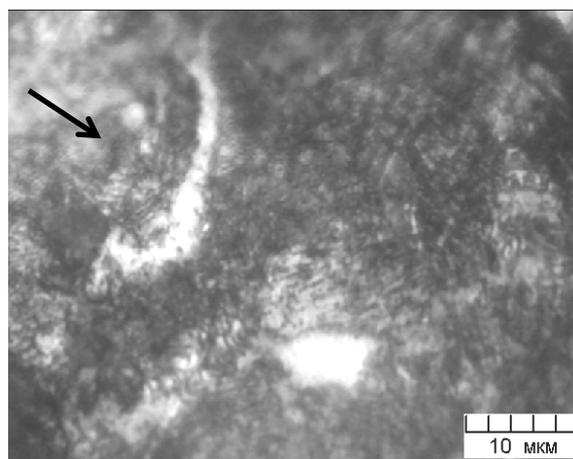


Рис. 4. Структура колец в состоянии поставки: а – перлитная матрица, б – шаровидные включения графита

Одним из следствий изменения структуры перлитной составляющей чугуна является снижение разброса значений микротвердости ΔH_μ (табл. 3), что свидетельствует о повышении однородности его структуры.

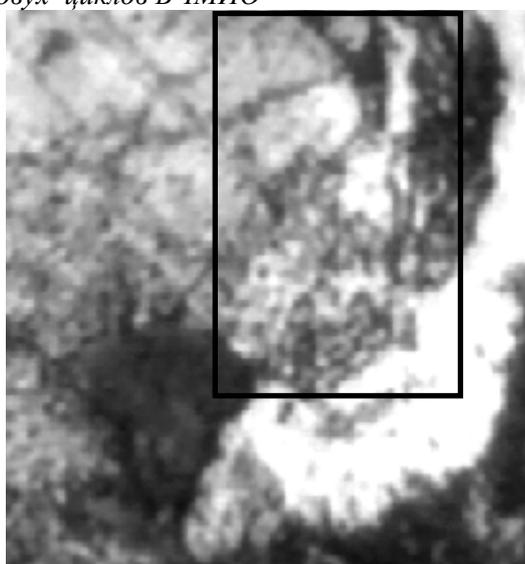


a



б

Рис. 5. Изменение размеров включения свободного цемента: а – состояние поставки, б – после двух циклов ВЧМИО



a



б

Рис. 6. Изменение структуры эвтектоида (увеличенный фрагмент рис. 5): а – исходное состояние, б – после двух циклов ВЧМИО

Таблица 3. Разброс значений микротвердости ΔH_{μ}

Количество циклов ВЧМИО	Номер кольца						
	1	2	3	4	5	6	7
0	1644,0	1098,8	1275,3	1069,3	1644,0	1098,8	1275,3
2	491,5	1903,6	997,9	878,7	491,5	1903,6	997,9
4	1825,8	1273,1	1690,5	1591,4	1825,8	1273,1	1690,5
6	1910,8	1272,4	1270,8	1427,4	1910,8	1272,4	1270,8

Как видно из табл. 3, после ВЧМИО происходит уменьшение разброса значений до интервала 1000 МПа для колец под номером 1 – после двух и шести циклов воздействия, 2 – после четырех и шести циклов, 3 – после двух и четырех циклов, 4 – после двух и четырех циклов, 6 – после шести циклов, 7 – после двух и четырех циклов.

Наблюдаемое уменьшение разброса микротвердости графически проиллюстрировано на рис. 7.



Рис. 7. Значения микротвердости кольца № 7 в исходном состоянии и после циклов ВЧМИО

С изменением структуры перлита и морфологии цементита связано повышение твердости чугуна НРС по Роквеллу (табл. 4). Наиболее существенно увеличивается твердость у колец №№ 5 и 7. При этом наблюдается особенность проявления высокочастотного магнитно-импульсного воздействия периодическое изменение значений НРС колец в зависимости от количества циклов их обработки.

Таблица 4. Изменение твердости колец НРС в результате ВЧМИО

№ кольца	Количество циклов ВЧМИО			
	0	2	4	6
1	63,600	66,450	53,800	65,950
2	73,100	74,650	73,950	75,200
3	71,850	71,350	70,300	71,800
4	73,625	74,450	73,050	74,700
5	73,900	75,350	74,800	76,450
6	74,300	69,780	72,850	74,950
7	73,450	77,550	76,500	76,150

Характерный эффект, осуществляемый ВЧМИО, – изменение внутренней структуры шаровидного графита, подобное ранее установленному авторами [4] для чугуна с пластинчатым графитом.

В соответствии с [8] структурный тип сечения кристалла шаровидного графита определяется положением (рис. 8) секущей плоскости по отношению к центру сферокристалла. При этом имеется «центральное пятно», которое фиксируется в том случае, когда секущая плоскость пролегает выше центра кристалла.

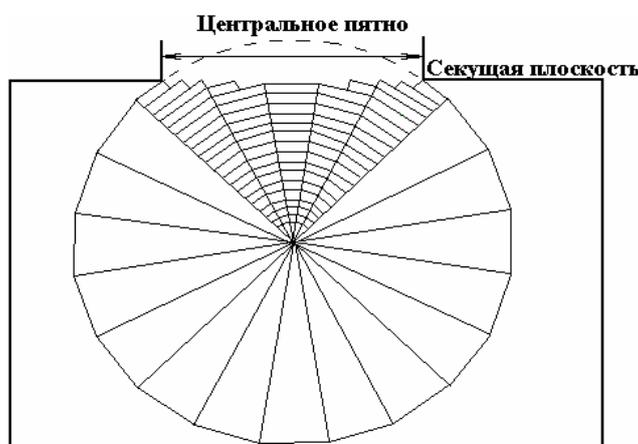


Рис. 8. Схема сечения сферокристалла графита плоскостью шлифа

На рис. 9 (фрагмент □) и 10 представлены микрофотографии включений шаровидного графита. Как видно из приведенных данных, под влиянием ВЧМИО происходит эволюция структуры центральной части включения, сопровождающаяся увеличением размеров «центрального пятна». Изме-

няется также морфология периферийной зоны включения с тенденцией к формированию плоских внешних граней.

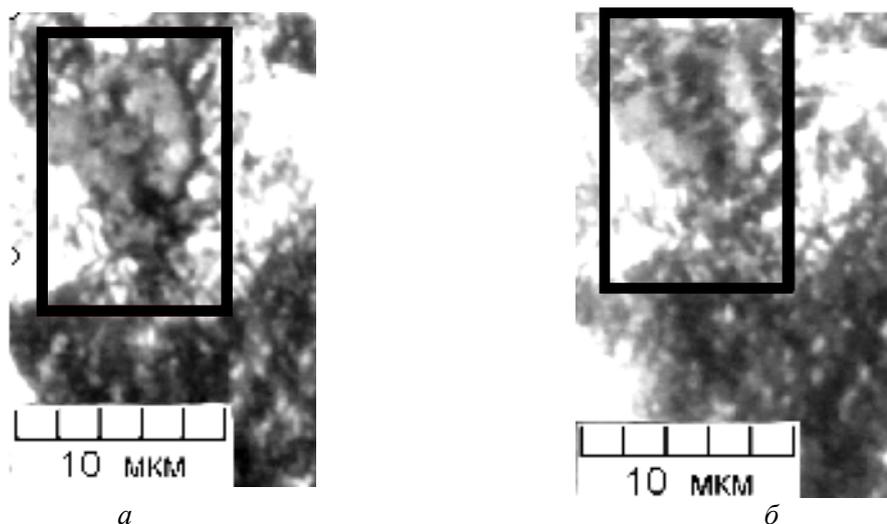


Рис. 9. Структура включения шаровидного графита: а – состояние поставки, б – после двух циклов ВЧМИО

Выявленные изменения структуры включений графита можно объяснить несколькими причинами. Среди них могут быть интенсификация диффузионных процессов, а также возможная диффузия атомов углерода вдоль плоской грани в центральном пятне и изменение ступенчатой структуры периферии сечения. В пользу изменения непосредственно структуры углерода в магнитном поле говорит изменение соотношения интенсивностей его интерференционных линий [4]. Следует также принимать во внимание возможный ферромагнетизм графита чугуна как вследствие большого количества ферромагнитных включений (железо), так и в связи с изменением магнитных свойств графита в магнитном поле [9].

Изменение напряженного состояния феррита в составе чугуна также может оказывать воздействие на вид включения графита, деформируя его аналогично деформированию алмазным индентором микротвердомера [8], когда в сечении появляются концентрические кольца или многоугольники. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что при ВЧМИО в ферритной фазе реализуются в основном макронапряжения сжатия (табл. 5). Значения напряжений являются разницей между напряжением исходного и обработанного образцов. При проведении соответствующих расчетов напряжение первого рода для исходных колец было принято равным нулю.

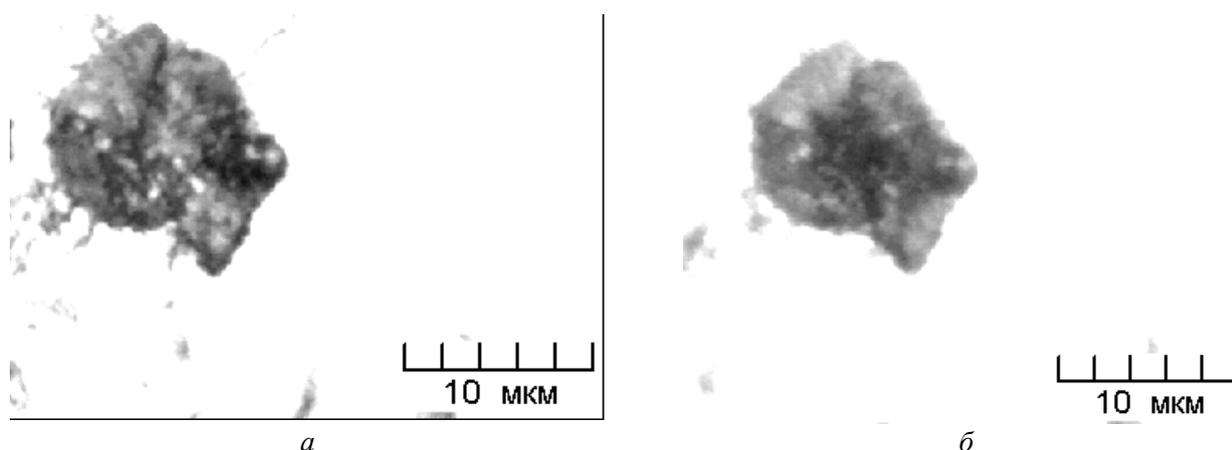


Рис. 10. Изменение внутренней структуры включения графита: а – состояние поставки, б – после двух циклов ВЧМИО

С изменением напряженного состояния связано изменение способности колец сопротивляться растягивающим нагрузкам (табл. 6). Возрастание уровня напряжений сжатия повышает сопротивление при нагружении (снижает, см. табл. 6, величину прогиба $d-d_0$).

Таблица 5. Изменение величины макронапряжений в феррите

№ кольца	$\Delta\sigma$, МПа		
	2 цикла ВЧМИО	4 цикла ВЧМИО	6 циклов ВЧМИО
1	-0,692	0,576	1,614
2	-3,694	-3,636	0,462
3	-2,886	0,346	-2,651
4	-0,573	-0,459	-2,236
5	0,231	-0,115	0,519
6	-0,347	-0,116	-0,463
7	0,231	0,578	-0,346

Таблица 6. Изменение величины прогиба колец $d-d_0$ в зависимости от массы нагрузки m и количества циклов ВЧМИО

№ кольца	Масса нагрузки m , г	Прогиб кольца $d-d_0$, мм			
		0 циклов ВЧМИО	2 цикла ВЧМИО	4 цикла ВЧМИО	6 циклов ВЧМИО
1	150	1,00	2,00	3,25	2,10
2	175	3,75	5,13	4,10	4,25
3	200	3,00	4,75	4,00	2,25
4	225	6,50	12,75	9,80	12,00
5	250	7,00	7,00	6,00	4,80
6	275	11,00	14,25	8,50	11,10
7	300	8,00	4,75	9,50	6,75

Изменение схемы напряженного состояния образца определяется неравномерным распределением давлений в образце при ВЧМИО (рис. 11).

В соответствии с данными [10] по сечению обрабатываемой в магнитном поле детали чередуются зоны растяжения–сжатия. В зоне I давление имеет отрицательное значение и применительно к нашему случаю направлено в стороны индуктора, вызывая фиксируемые рентгеноструктурным анализом изменения макронапряжений.

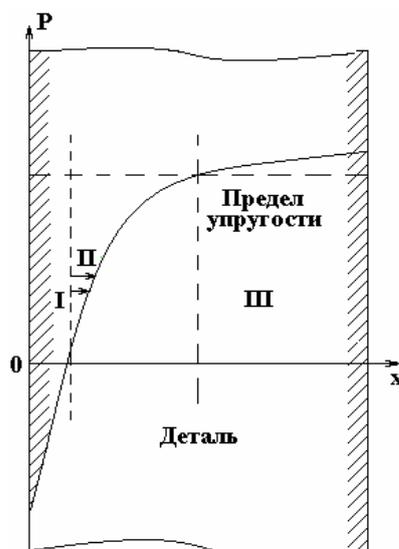


Рис. 11. Распределение давлений в детали при магнитно-импульсном воздействии: II – область растяжения; I, III – область сжатия [10]

Заключение

В результате выполненных исследований:

- установлено, что при ВЧМИО уплотнительных колец из чугуна с шаровидным графитом происходят изменения морфологии эвтектоида, внутренней структуры включений графита, а также размеров включений свободного цементита, что приводит к повышению твердости колец;

- выявлено, что при ВЧМИО в уплотнительных кольцах формируются напряжения сжатия, вызывающие повышение жесткости колец;

- показано, что приобретаемые в результате ВЧМИО физико-механические свойства колец изменяются периодически при варьировании количества циклов обработки. Оптимальный режим соответствует двум циклам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бодяка А.М., Бевза В.Ф., Галагаев С.В. Непрерывно-циклическое литье намораживанием – эффективная технология получения высококачественных заготовок // *Литье и металлургия*. 2005. № 3 (35). С. 20–27.
2. Марукович Е.И., Бевза В.Ф., Груша В.П. Реализация концепции пристеночной кристаллизации для получения высококачественных полых цилиндрических заготовок из чугуна // *Сборник научных трудов «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин»*. Новополюк, 2007. Т. 1. С. 33–35.
3. Фокина Е. А., Калетина Ю. В., Счастливец В.М. Особенности мартенситного превращения деформированного аустенита в сплаве 50Н26 при охлаждении и магнитной обработке // *Физика металлов и металловедение*. 2006. Т. 101. № 4. С. 385–391.
4. Анисович А.Г., Румянцева И.Н., Бевза В.Ф., Ажаронок В.В. Изменение структуры и свойств чугуна СЧ-25 в импульсном магнитном поле // *Сборник трудов XV международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века»*. Севастополь, 2008. Т. 1. С. 65–68.
5. Полетаев В. А., Помельникова А. С., Шипко М. Н., Воробьев В. Ф. Влияние обработки в импульсном магнитном поле и коронном разряде на прочность сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. №4. С. 34–37.
6. Гвоздев А.Г., Бородин И.П., Гвоздева Л.И., Сушкова Т.В., Пахомов А.А. Исследование влияния обработки в импульсном магнитном поле на свойства стали 4Х5МФ1С // *Сборник трудов V международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций»*. Оренбург. 2008. Т. 1. С. 370–373.
7. Анисович А.Г., Румянцева И.Н., Марукович Е.И., Ажаронок В.В., Гончарик С.В. Изменение структуры чугуна СЧ-25 в модулированном по амплитуде высокочастотном электромагнитном поле // *Электронная обработка материалов*. 2009. № 2. С. 47–56.
8. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969. 416 с.
9. Макарова Т.П. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор // *Физика и техника полупроводников*. 2004. Т. 38. № 4. С.641–664.
10. Брон О.Б., Епечурин В.П. Распределение давлений в детали при магнитно-импульсной обработке // *Кузнечно-штамповочное производство*. 1968. № 5. С. 26–29.

Поступила 01.12.09

Summary

The investigation is made of structure and properties of sealing rings made from iron (Si - 2,8-3,0; Mn - 0,4-0,6; Cr - 0,1-0,2; Ni - 0,5-0,6; Cu - 0,7-0,9; Mg - 0,04-0,06; C - 2,8-3,0 mass. %) under their exposure to 5.28-MHz pulsed magnetic field. The changes observed are associated with eutectoid morphology, internal structure of graphite inclusions as well as with free cementite inclusion sizes which result in hardness increase. On their pulse magnetic processing the compressive stresses are initiated in sealing rings. Physicomechanical ring properties are periodically changed with varying the number of processing cycles. The optimum mode corresponds to two cycles.

МИКРОПЛАЗМОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ С УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

*ОХП «Институт сварки и защитных покрытий» ГНУ «Институт порошковой металлургии»,
ул. Платонова, 12Б, г. Минск, 220005, Республика Беларусь, chigrinova@wpc-i.anitex.by*

Введение

При воздействии на материал энергией электроразрядной плазмы в сочетании с механическим ударом различной интенсивности (МПИЛ с УЗМ) происходят: активация обрабатываемой поверхности, увеличение внутренней энергии материала и ускорение процессов взаимодействия в системе анод-катод, формирование при их виброударном контактировании тонкого переходного слоя для последующего диффузионного насыщения, создание и поддержание в контактных зонах необходимого уровня поверхностных и объемных волн, требуемых для релаксации остаточных напряжений [1]. Для установления механизмов и оптимизации режимов комбинированного энергетического воздействия с различной интенсивностью ультразвуковой обработки на основе разработанных физико-математических моделей эрозии электрода в процессе микроплазмоискрового легирования и расчета времени остывания капли расплавленного материала анода [2] решена задача оптимизации параметров МПИЛ и УЗМ с использованием модели малых колебаний системы с ограниченным числом степеней свободы.

Рассматриваются с единых теоретических позиций результаты экспериментов по формированию упрочненных поверхностей, проведенных в трех вариантах микроплазмоискрового легирования [2]:

– вариант 1: микроплазмоискровое легирование (МПИЛ) совместно с низкочастотной (~150 Гц) механической вибрацией анода. В результате создается упрочненная поверхность со стохастическим характером свойств (составом, пористостью, исходным состоянием);

– вариант 2: микроплазмоискровое легирование с последующей ультразвуковой (частота $f > 20$ кГц) модификацией поверхности катода посредством вибрационной обработки анодом (МПИЛ+УЗМ). Прогнозируется формирование поверхности с более однородной микроструктурой, регулируемой пористостью и шероховатостью, пониженным уровнем внутренних напряжений;

– вариант 3: предварительная механическая вибрационная высокочастотная (> 20 кГц) обработка поверхности катода анодом с ее последующим микроплазмоискровым легированием и ультразвуковым модифицированием (УЗМ+МПИЛ+УЗМ). На металлической основе с произвольными структурой и твердостью в исходном состоянии ожидается получение слоев более высокого качества и регулярной структуры со сниженным уровнем внутренних остаточных напряжений.

1. Теоретический анализ

Как следует из анализа разнообразных физических механизмов, вносящих вклад в формирование упрочненной поверхности при различных комбинациях внешних воздействий (МПИЛ, МПИЛ+УЗМ, УЗО+МПИЛ+УЗМ), не представляется возможным построить универсальную теорию, основанную на фундаментальных принципах физики твердого тела, объясняющую и прогнозирующую результаты каждого из рассматриваемых способов обработки поверхности, основой которых является процесс МПИЛ.

В связи с этим предлагается новый интегрированный подход, справедливый как для описания каждого из изучаемых вариантов легирования, так и для сравнительного анализа между ними и, следовательно, пригодный для их параметрической оптимизации [3]. Данный подход основан на физической интерпретации экспериментальных данных по массопереносу в процессе обработки поверхности указанными способами. Неравномерный во времени характер изменения величины $\Delta m/\Delta t$ для каждого из рассматриваемых вариантов легирования свидетельствует об изменении со временем состояния контактирующих поверхностей взаимодействующих электродов, обусловленном различными физическими механизмами и явлениями, включая:

- изменение шероховатостей поверхностей катода и анода, что в соответствии с законом Пашена [1] приводит к изменению со временем условий для наступления электроискрового разряда;
- изменение твердости материалов обоих электродов в приповерхностных областях вследствие явления наклепа;
- изменение микроструктуры приповерхностных областей обоих электродов, объясняющееся явлением наноструктуризации.

Таким образом, в основе предлагаемого подхода для физической интерпретации совокупности экспериментальных данных по массопереносу лежит предположение о том, что при переходе от одного варианта обработки катода к другому, то есть с изменением интенсивности и частоты механического удара, интегрально меняется состояние исходной структуры обрабатываемой поверхности, которое в свою очередь оказывает влияние на последующий ход легирования. В терминологии теории малых колебаний систем с конечным числом степеней свободы совокупность таких состояний можно интерпретировать в форме коэффициентов влияния в дифференциальном уравнении, описывающем свободные колебания механических систем [4, 5]. Эта теория оказывается справедливой для оптимизации режимов изучаемых вариантов микроплазменного искрового обработки и для прогнозирования результирующих свойств формируемой поверхности.

Из общего вида временной зависимости потери массы анода, вытекающего из анализа экспериментальных данных, следует, что совокупность этих результатов в общем виде можно представить как решение стохастического дифференциального уравнения второго порядка. Этот выбор объясняется тем, что класс решений дифференциального уравнения первого порядка слишком узок – решение его имеет вид экспоненциально возрастающей или убывающей функции, что не удовлетворяет соображениям общности решаемой задачи. Использование дифференциального уравнения более высокого порядка не оправдывает достижение более точного решения вследствие возникающих при этом вычислительных сложностей. Кроме того, коэффициенты уравнений более высокого порядка не имеют четкого физического содержания.

В основе идеологии описания поведения системы, совершающей малые колебания, лежит предположение о том, что свободные колебания в ней в реальных условиях затухают, поскольку на ее составляющие элементы действуют некоторые силы сопротивления R_i , вызывающие диссипацию общей механической (кинетической и потенциальной) энергии. Для механической системы со стационарными связями, имеющей одну степень свободы, длина пути r , пройденного точкой системы, является функцией обобщенной координаты q этой системы, зависящей от времени t [5]:

$$r = r(q).$$

Следовательно, скорость каждой точки системы

$$v = \frac{\partial r}{\partial q} \dot{q} \left(\stackrel{\text{def}}{=} \frac{dr}{dt} \right).$$

Допустим, что сила сопротивления R , действующая на отдельные i -тые точки системы, пропорциональна скорости:

$$R = -\mu v,$$

где μ_i – соответствующие коэффициенты пропорциональности.

В общем виде обобщенная сила сопротивления определяется по следующей формуле:

$$Q_R \stackrel{\text{def}}{=} R \frac{\partial r}{\partial q}.$$

Поскольку

$$v = \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial r}{\partial q} \dot{q},$$

то

$$\frac{\partial v}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial r}{\partial q}.$$

Подставляя эти значения в выражение обобщенной силы сопротивления, получаем

$$Q_R = -\mu v \frac{\partial v}{\partial \dot{q}} = -\frac{\partial}{\partial \dot{q}} \left(\frac{\mu v^2}{2} \right).$$

Введем диссипативную функцию (понятие о ней введено Рэлеем в его классическом труде "Теория звука") или функцию рассеивания, которая имеет такую же форму, как и выражение для кинетической энергии:

$$\Phi = \frac{\mu v^2}{2}.$$

Тогда обобщенные силы сопротивления определяются по следующей формуле:

$$Q_R = - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{q}}.$$

Для записи дифференциального уравнения движения системы с одной степенью свободы можно воспользоваться уравнением Лагранжа [220]

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) - \left(\frac{\partial T}{\partial q} \right) = Q_P + Q_R, \quad (1)$$

где $Q_P = - \frac{\partial U}{\partial q}$ – так называемые “восстанавливающие” силы, стремящиеся привести систему в

состояние равновесия, а T и U – кинетическая и потенциальная энергии системы соответственно.

Для системы с одной степенью свободы в обобщенной системе координат выражения для кинетической T , потенциальной U и диссипативной Φ энергий имеют следующий вид [4, 5]:

$$T = \frac{1}{2} a \dot{q}^2, \quad U = \frac{1}{2} c q^2, \quad \Phi = \frac{1}{2} b \dot{q}^2,$$

а соответствующие обобщенные “восстанавливающие” силы Q_P и силы сопротивления Q_R :

$$Q_P = -c q; \quad Q_R = -b \dot{q}^2.$$

Подставляя эти значения в уравнение Лагранжа (1), получаем

$$a \ddot{q} = -c q - b \dot{q}. \quad (2)$$

Введем обозначения

$$c = k^2 / a; \quad b = 2 n / a.$$

Тогда уравнение (2) примет вид

$$\ddot{q} + \frac{2 n}{a} \dot{q} + \frac{k^2}{a} q = 0. \quad (3)$$

Рассмотрим общий случай движения системы с одной степенью свободы около положения равновесия, когда на точки системы действуют восстанавливающие силы Q_P , стремящиеся вернуть систему в равновесное состояние, силы сопротивления Q_R (противодействующие изменению состояния подложки), а также возмущающие силы Q_F (определяющие внешнее воздействие на систему, то есть электрические параметры, управляющие процессом нанесения покрытий). При $Q_F=0$, то есть при нулевом значении правой части уравнения (3), отсутствуют вынужденные колебания системы – в рассматриваемом МПИЛ процессе это состояние соответствует потере массы анода только в начале обработки.

Таким образом, уравнение Лагранжа для рассматриваемой системы с учетом возмущающих сил имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) - \left(\frac{\partial T}{\partial q} \right) = Q_P + Q_R + Q_F.$$

Подставив в это уравнение значения всех указанных величин (см. уравнения (1) и (2)), получим

$$\ddot{q} + \frac{2 n}{a} \dot{q} + \frac{k^2}{a} q = \frac{1}{a} Q_F(t). \quad (4)$$

Уравнение (4) является обобщенным дифференциальным уравнением вынужденных колебаний системы с одной степенью свободы.

Рассматривая правую часть уравнения (4) как описывающую процесс с гауссовым распределением с независимыми приращениями, вычислим коэффициенты k , n и a , которыми приводятся в соответствие силы упругости, силы сопротивления и силы инерции системы. Эти коэффициенты вы-

числяются на основании однородного уравнения (3), определяющего свободные колебания механической системы в реальных условиях при наличии сил сопротивления, вызывающих рассеяние механической энергии системы.

2. Методика вычислений

Ниже приводятся результаты вычисления в среде пакета *Mathematica* коэффициентов a , n , k с использованием экспериментальных данных, полученных методом МПИЛ при средних значениях напряжения $U = 96$ В и тока $I = 0,6$ А, а также средних параметрах УЗМ $U_{УЗМ} = 125$ В и $I = 0,8$ А для изучаемых вариантов процесса легирования: МПИЛ, МПИЛ+УЗМ и УЗМ+МПИЛ+УЗМ. Входные параметры записываются в следующем виде:

МПИЛ:

$$\begin{aligned} & \{ \{0,5, 0,0050\}, \{1., 0,0100\}, \{1,5, 0,0115\}, \{2., 0,0045\}, \{2,5, 0,0175\}, \\ & \{3., 0,0180\}, \{3,5, 0,0190\}, \{4., 0,0200\}, \{4,5, 0,00205\}, \{5., 0,0215\} \}. \end{aligned} \quad (5)$$

МПИЛ+УЗМ:

$$\begin{aligned} & \{ \{0,5, 0,00465\}, \{1., 0,0026\}, \{1,5, 0,00185\}, \{2., 0,00275\}, \{2,5, 0,0027\}, \\ & \{3., 0,00225\}, \{3,5, 0,0021\}, \{4., 0,00205\}, \{4,5, 0,00155\}, \{5., 0,0016\} \}. \end{aligned} \quad (6)$$

УЗМ+МПИЛ+УЗМ:

$$\begin{aligned} & \{ \{0,5, 0,00022\}, \{1., 0,00012\}, \{1,5, 0,00008\}, \{2., 0,00025\}, \{2,5, 0,00005\}, \\ & \{3., 0,00005\}, \{3,5, 0,00022\}, \{4., 0,00024\}, \{4,5, 0,00012\}, \{5., 0,0002\} \}. \end{aligned} \quad (7)$$

По узлам интерполяции выражений (5), (6) и (7) строится интерполяционный сплайн $S_3(x)$ третьего порядка, удовлетворяющий условиям:

- 1) на каждом временном отрезке при фиксации массопереноса материала анода $[t_{k-1}, t_k]$, $k = 1, \dots, 10$, $S_3(x)$ является многочленом 3-й степени;
- 2) во всем изучаемом диапазоне времени легирования – от 0,5 до 5 мин $[0,5, 5]$ $S_3(x)$ – имеют непрерывные производные до 2-го порядка включительно;
- 3) $S_3(t_k) = f(t_k)$ – значения потери массы анода.

На рис. 1 – 2 приведены интерполяционные сплайны для МПИЛ, МПИЛ + УЗМ и УЗМ + МПИЛ + УЗМ процессов соответственно.

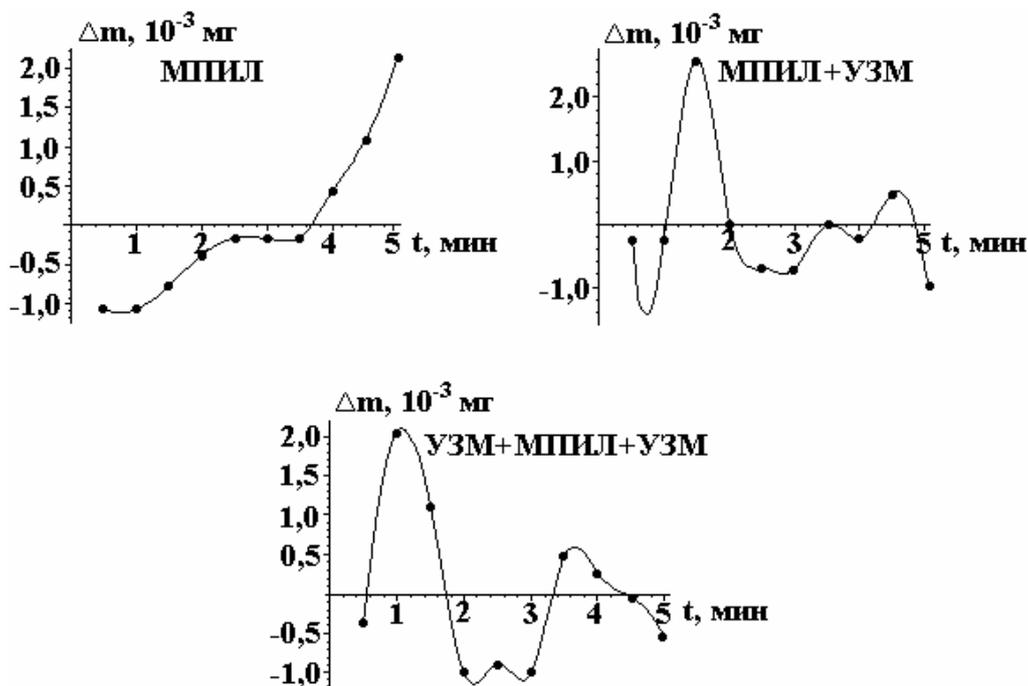


Рис. 1. Интерполяционные сплайны зависимости потери массы анода Δm от времени легирования t

Построенные сплайны используются для перерасчета количества узлов интерполяции (исходные данные по времени приведены с шагом 0,5, а благодаря сплайн-интерполяции появляется возможность рассчитать значения потери массы анода при любом t , поскольку они определены в каждой точке временного отрезка $[0,5, 5,0]$, соответствующего первому моменту времени экспериментального определения потери массы анода (0,5 мин) и последнему (5 мин)). На следующем этапе произво-

дится вычисление коэффициентов a , n , k , входящих в уравнение (3). С этой целью для каждого из технологических вариантов реализации процесса легирования производится численное интегрирование уравнения (3) с начальными условиями

$$y(0,5) = S_3(0,5), \quad y'(0,5) = S_3'(0,5).$$

Данная операция производится с конкретными значениями коэффициентов a , n , k до тех пор, пока на какой-то группе значений a , n , k , выбираемых по определенному правилу, не будет достигнут наиболее оптимальный результат (с точки зрения удовлетворения уравнению (4)). Указанным образом были рассчитаны коэффициенты a , n и k для МПИЛ (5), МПИЛ+УЗМ (6) и УЗМ+МПИЛ+УЗМ (7) при легировании металлической основы в диапазоне режимов МПИЛ: $I=0,6$ А; $U=96$ В; УЗО: $I=0,5$ А, $U=85$ В и УЗМ: $I=0,8$ А, $U=125$ В.

$$\{k = 8,98433, n = 0,04965, a = 0,454860\}, \quad (8)$$

$$\{k = 0,00044, n = 1,56958, a = 0,673953\}, \quad (9)$$

$$\{k = 3,67472, n = 0, a = 0,841726\}. \quad (10)$$

Следующим этапом описываемого алгоритма является вычисление правой части уравнения (4) в соответствии с методологией вычислений коэффициентов a , n и k однородного уравнения (3). В данном случае вместо a , n , k вычисляются коэффициенты c_k в разложении правой части уравнения

$$\frac{1}{a} Q_F(x) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k J_0\left(\frac{z_k}{10-0,5}(x-0,5)\right), \quad (11)$$

где $J_0(x)$ – функция Бесселя первого рода и нулевого порядка, а z_k – корни этой функции.

Ограничиваясь конечным числом слагаемых в правой части (5), находим коэффициенты c_k . Вычисленные правые части уравнения (11) позволяют решить уравнение (4) и дать прогноз эволюции потери массы анода для будущих значений времени при более длительном легировании.

Проанализируем полученные с использованием описанного алгоритма вычисления коэффициентов a , n и k для различных вариантов микроплазмоискрового легирования (табл. 1).

В табл. 1 приведены значения коэффициентов k , n и a , рассчитанных в рамках предложенного алгоритма численного решения уравнения Лагранжа, описывающего малые колебания системы и интерпретирующего состояние контактирующих поверхностей анода и катода для тех же режимов рассматриваемых комбинированных процессов.

Таблица 1. Экспериментальные данные потери массы анода

Время, мин	Потеря массы электрода Δm , г		
	МПИЛ	МПИЛ+УЗМ	УЗМ+МПИЛ+УЗМ
0,5	0,0050	0,00465	0,00022
1,0	0,0100	0,0026	0,00012
1,5	0,0115	0,00185	0,00008
2,0	0,0045	0,00275	0,00025
2,5	0,0175	0,0027	0,00005
3,0	0,0180	0,00225	0,00005
3,5	0,0190	0,0021	0,00022
4,0	0,0200	0,00205	0,00024
4,5	0,0205	0,00155	0,00012
5,0	0,0215	0,0016	0,0002

Из анализа представленных в табл. 2 данных видно, что при тройной обработке УЗМ+МПИЛ+УЗМ коэффициент k , характеризующий упругость системы, меньше, чем при стандартном легировании МПИЛ. В интенсифицированном методе более низкое значение k объясняется снижением шероховатости поверхности катода после предварительной ультразвуковой обработки, что способствует устранению стохастического характера создаваемых условий для наступления ис-

крово́го разря́да. Коэффициент n , определяющий сопротивление системы, при тройном легировании, напротив, выше, что свидетельствует о более быстром затухании колебаний системы. При стандартном МПИЛ это означает более быстрый выход скорости потери массы анода на стационарный режим. Более высокое значение коэффициента a , характеризующего инерционность колебательной системы, при УЗМ+МПИЛ+УЗМ указывает на более плавное замедление стохастического характера искровых разрядов, обусловленное повышением твердости поверхности катода в результате предварительной УЗМ.

Таблица 2. Рассчитанные значения коэффициентов k , n , a и суммарной (кинетической T + потенциальной U) энергии системы ($T+U$)

Коэффициенты	Значения коэффициентов		
	МПИЛ	МПИЛ+УЗМ	УЗМ+МПИЛ+УЗМ
k	8,98433	0,00044	3,67472
n	0,04965	0,56958	0
a	0,45486	0,673953	0,841726
$T+U$	110	9	30

Как следует из выражений (1 – 3), состояние моделируемой системы «анод–катод» характеризуется ее кинетической T и потенциальной U энергиями, а также их суммой ($T+U$). На рис. 2–4 приведены зависимости от времени суммарной энергии исследуемой системы для каждого из сравниваемых вариантов легирования.

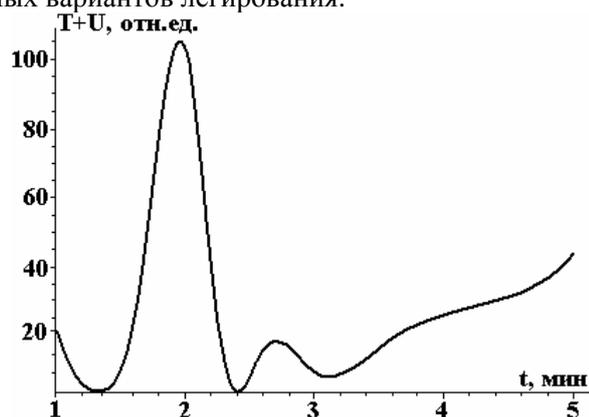


Рис. 2. Зависимость от времени легирования t суммарной энергии системы ($T+U$) при МПИЛ на режиме $I=0,6$ А; $U=96$ В

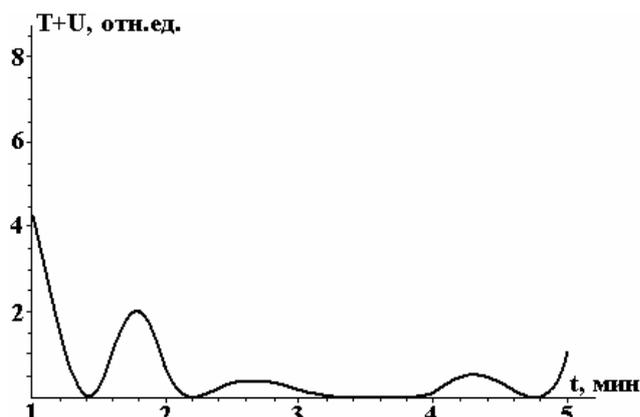


Рис. 3. Зависимость от времени легирования t суммарной энергии системы ($T+U$) при МПИЛ+УЗМ на режимах МПИЛ: $I=0,6$ А; $U=96$ В. УЗМ: $I=0,8$ А; $U=125$ В

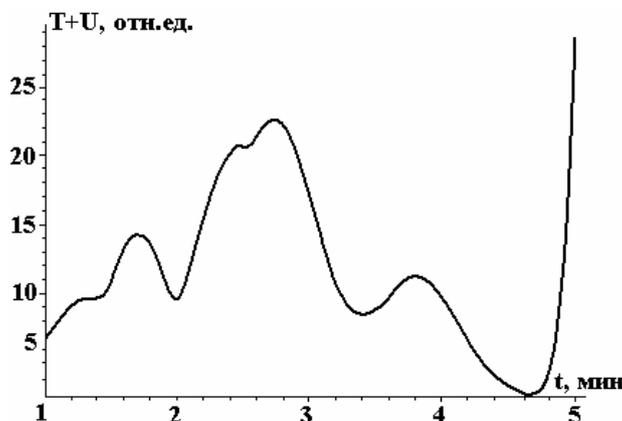


Рис. 4. Зависимость от времени легирования t суммарной энергии системы ($T+U$) при УЗМ+МПИЛ+УЗМ на режимах МПИЛ: $I=0,6$ А; $U=96$ В. УЗМ (до): $I=0,5$ А; $U=85$ В. УЗМ (после): $I=0,8$ А; $U=125$ В

Проверка справедливости выполненных оптимизационных расчетов осуществлялась при проведении экспериментов по фиксации величины деэрозии катода (рис. 5), по состоянию микроструктуры обработанной поверхности (рис. 6) и толщине сформированных покрытий (рис. 7) при обработке поверхности согласно изучаемым вариантам в оптимальном диапазоне электрических режимов МПИЛ и УЗМ.

Из представленных рисунков очевидно преимущество тройной схемы обработки.

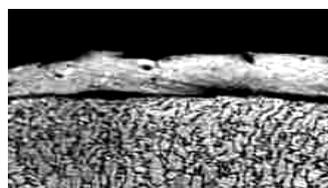
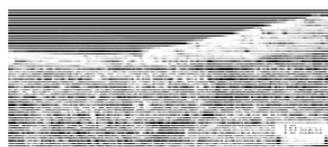
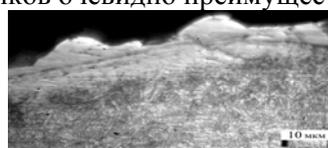
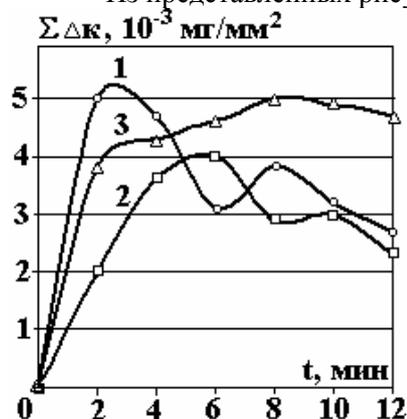


Рис. 5. Влияние интенсивности энергетического воздействия на величину деэрозии катода при легировании стали Р6М5 электродом из ВК на оптимальных режимах комбинированной обработки.

1 – МПИЛ; 2 – МПИЛ+УЗМ; 3 – УЗМ+МПИЛ+УЗМ

Рис. 6. Микроструктура покрытия на стали Р6М5 после ПИЛ(а), МПИЛ+УЗМ(б), УЗМ+МПИЛ+УЗМ(в) в оптимальном диапазоне электрических режимов

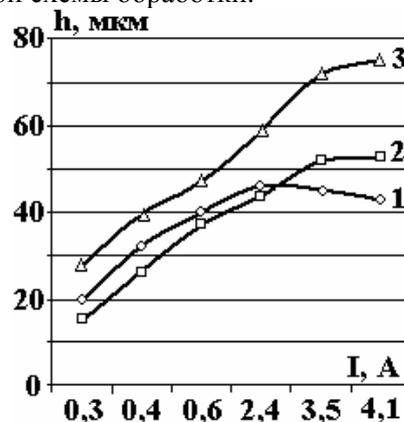


Рис. 7. Влияние способа обработки на толщину формируемого покрытия на поверхности стальной основы из Р6М5 при упрочнении в оптимальном диапазоне электрических режимов. 1 – МПИЛ; 2 – МПИЛ+УЗМ; 3 – УЗМ+МПИЛ+УЗМ

Заключение

На основании проведенного анализа данных отмечается ярко выраженная корреляция между упругими свойствами, силами сопротивления, инерционностью колебательной системы «анод-катод», а также максимальных значений ее механической энергии со свойствами покрытий, формируемых при использовании изучаемых вариантов легирования. Наибольшая упругость системы, определяемая величиной коэффициента k , и минимальное сопротивление энергетическим воздействиям, определяемое величиной коэффициента n , при микроплазменской обработке в сочетании с высокой инерционностью системы «анод-катод» и максимальной суммарной кинетической энергией реализуются при обработке на режимах:

- стандартным методом МПИЛ: $I = 0,3 \text{ А}$; $U = 45 \text{ В}$;
- методом МПИЛ+УЗМ: $I = 0,4 \text{ А}$; $U = 67 \text{ В}$. УЗМ: $I = 0,8 \text{ А}$, $U = 125 \text{ В}$;
- методом УЗМ+МПИЛ+УЗМ: $I = 2,4 \text{ А}$; $U = 67 \text{ В}$. УЗМ (до): $I = 0,5 \text{ А}$, $U = 85 \text{ В}$; УЗМ (после): $I = 1,3 \text{ А}$, $U = 125 \text{ В}$.

Именно для расчетных режимов обработки реализуются оптимальные показатели состояния формируемой поверхности, скорость массопереноса, максимальные толщина и равнотолщинность создаваемых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чигринова Н.М. Совершенствование качества металлических изделий методом микроплазменской обработки с ультразвуковым модифицированием // Труды 12-го Международного симпозиума «Технологии. Оборудование. Качество». 2009. Минск. С. 115–117.
2. Чигринова Н.М. Физическая и математическая модели микроплазменской обработки с дискретным ультразвуковым воздействием // Труды Международной научной конференции «Импульсные процессы в механике сплошных сред». 2009. Николаев, Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины. С. 114–115.

3. *Чигринова Н.М.* Разработка концепции моделирования энергетической интенсификации микроплазменной обработки в газовой среде // Труды 29-й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». 2009. Славполик. С. 124–127.
4. *Владимиров В.С.* Уравнения математической физики // Учебник. 5-е изд., доп. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 512 с.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М.: Наука, 1988. 208 с.

Поступила 07.12.09

Summary

The analysis for physical processes in microplasma spark material processing, as influenced by electrocharge plasma and mechanical different intensity impact: MPA, MPA+UM, UM+MPA+UM, has been carried out. On the basis of the given analysis, impossibility for universal theory construction, describing the peculiarities for the mentioned processes and being founded on the basic solid body physics principles, has been revealed. The novel integrated approach, which is fair for both: the description for each considered combined processing variant and for comparative analysis between them, has been proposed and, logically, it is appropriate for their parameter optimization. The suggestion about the fact, that during the transition from one way of cathode processing to another (from MPA towards MPA+UM and towards UM+MPA+UM), the integral change for the initial structure of the surface being processed- anode, determining in subsequent alloying structure formation peculiarities, occurs, underlies the basis of approach for physical interpretation for total experimental data. The high correlation between elastic properties, resistance forces, vibration system sluggishness, maximum values for mechanical energy with resultant properties of coatings, formed during alloying with different energy and mechanic impact intensity, has been noted.

C. Magaña-Zavala^{*}, M. E. Angeles-San Martín^{**}, F. J. Rodríguez-Gómez^{***}, D. R. Acosta^{*},

R. Avila-Godoy^{****}, A. López-Suárez^{*}

COMPARATIVE STUDY OF THE MORPHOLOGICAL DEGRADATION IN NICKEL THIN FILMS EXPOSED TO H₂S MEDIA AND DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING AND ELECTROLYTIC PROCESS

**Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,*

Ap. Postal 20-364, México, D.F. 01000, México, craul@fisica.unam.mx

*** División de Estudios de Posgrado e Investigación, Departamento de Polímeros, Instituto Tecnológico de Cd. Madero*

**** Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México 04510.México D. F., México*

*****Universidad de los Andes. Mérida Venezuela*

1. Introduction

Corrosion process in H₂S environment has been widely studied [1–3] due to the interest that petrochemical industry have shown to understand the mechanisms involved in corrosion processes. The presence of sulphides compounds in pipelines and tanks that are used to store and transport oil and gas has resulted in economical losses to petrochemical industry because corrosion produces failures in pipelines and equipments due to wet cracking. Many works have been focused on the inhibition corrosion mechanisms in the presence of sulphide species, as well as on the development of protective coatings that guarantee the isolation of this aggressive media to the materials used as storage. Petrochemical industry has been used widespread the carbon steel on pressure vessels, pipelines and other equipments; nevertheless, this material and its welded joints are easily attacked by the sulphur atoms during corrosion events.

Metallic coatings can be used as a protective film in sulfurous media because their properties promote the resistance to oxidation [4, 5]. In the present work we study the properties of a passive nickel film deposited on a steel sheet by two different techniques. This nickel film can be used as a protective film for the metallic substrate because the interaction of the electrolytes will occur with the nickel oxide instead of the nickel metal or the steel. The deposition techniques used in this work were the magnetron sputtering and the electrolytic deposit. Magnetron sputtering [6, 7] has been reported in literature as a promising technique in the deposit of metallic thin films, even in large areas, acting as an anticorrosive barrier [8–10].

2. Experimental

Mild carbon steel AISI 1018 (UNS G 10180) sheets (2×2×0.1cm) were used during the study. Samples were exhaustively cleaned, degreased and washed with a commercial detergent. Afterwards they were ultrasonically cleaned using acetone during 10 minutes. In order to finish the cleaning process, these samples were dried.

Once the steel samples were cleaned, they were coated with nickel using two different techniques in order to obtain different deposit characteristics. The first technique was the electrolytic film deposit, where a typical Watt's bath [11] was employed. The electrolytic solution used during the film deposit was 1.07M NiSO₄, 0.15M NiCl₂ and 2.38M H₃BO₃; the process was galvanostatically carried out with a current density of 0.08 A/cm² and a pH = 4. The steel samples were immersed in the bath at 60°C for 90 s. The second technique carried out during the study was the magnetron sputtering technique using a 99.99% nickel circular target with a 500 mm diameter and a 6 mm thickness. 99.99% purity argon was used as the gas during the plasma process. The sputtering pressure, the potential and the time during the deposit were 34.6 Pa, 1000 V and 15 minutes, respectively. These values were kept constant during all the deposits.

Structural, morphological and topological studies of the samples surfaces were carried out using a scanning electron microscope Jeol 5600-LV. The SEM micrographs were obtained with backscattering electrons at 20 kV. Samples were observed without any special (metallic) recovering in order to study the surface characteristics of the as-deposited films, as well as the ones that were electrochemically attacked during the corrosion processes. Cross fractured sectional samples were also prepared to determine the films thickness from SEM observations.

For this study, the nickel oxide film NiO₂ [12, 13, 14, 15] was electrochemically obtained. The synthesis of nickel oxide thin films procedure was controlled by an ACM Gill AC potentiostat version 4.2.9 used in the polarization mode. An over potential around 1500 mV and a 15 min exposure in a solution of 28% wt NaOH at pH 12 (current density = 6.5 mV/min) was used. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique was employed for the evaluation and characterization of the nickel thin films in order to identify imperfections in the films and to evaluate the protective properties when the metal is put in contact with the acid medium. The typical configuration of three electrodes was the following: platinum wires were used as reference together with auxiliary electrodes, while a coated sample was used as the working electrode. The electrochemical measurements were carried out in an aggressive acid media (saturated, pH=3): H₂O+H₂S. The impedance conditions used during this test were the following: maximum and minimum frequencies 10.000 Hz and 0.01 Hz, respectively; amplitude of 10 mV and the number of integration of 10 cycles.

3. Results and Discussion

3.1 SEM results

From SEM observations, it was found that film thickness was 1300 nm in average. The SEM micrographs show an irregular texture in the surface of the mild steel in all the samples. After applying the different nickel deposits and evaluating them by SEM, difference in texture and morphology has been detected. It was observed that samples made by the electrolytic deposition technique (figures 1,*b* and 1,*d*) show an increase in their surface roughness compared to those made by the sputtering technique (Fig. 1,*a* and 1,*c*). This behavior can be due to the way the samples were made. In the case of the sputtering deposition, the film is deposited in a regular way forming a homogenous film, contrary to the way it is formed when the electrolytic technique is used. The heterogeneity of the sample's surface made by electrolytic deposit is shown as roughness, porosity, unfilled zones and fractures. This heterogeneity was observed on the samples even before their exposure to the corrosive environment, what make us think that the nickel deposit made by the Watt's bath technique is a deficient deposit technique. Actually, nickel deposit coming from the acid bath produces internal stresses in the coating as is explain in references [16–18]. Samples with the nickel oxide layer also show non regular deposits (see figure 1,*d*) and imperfections in the surface that could result in localized corrosion.

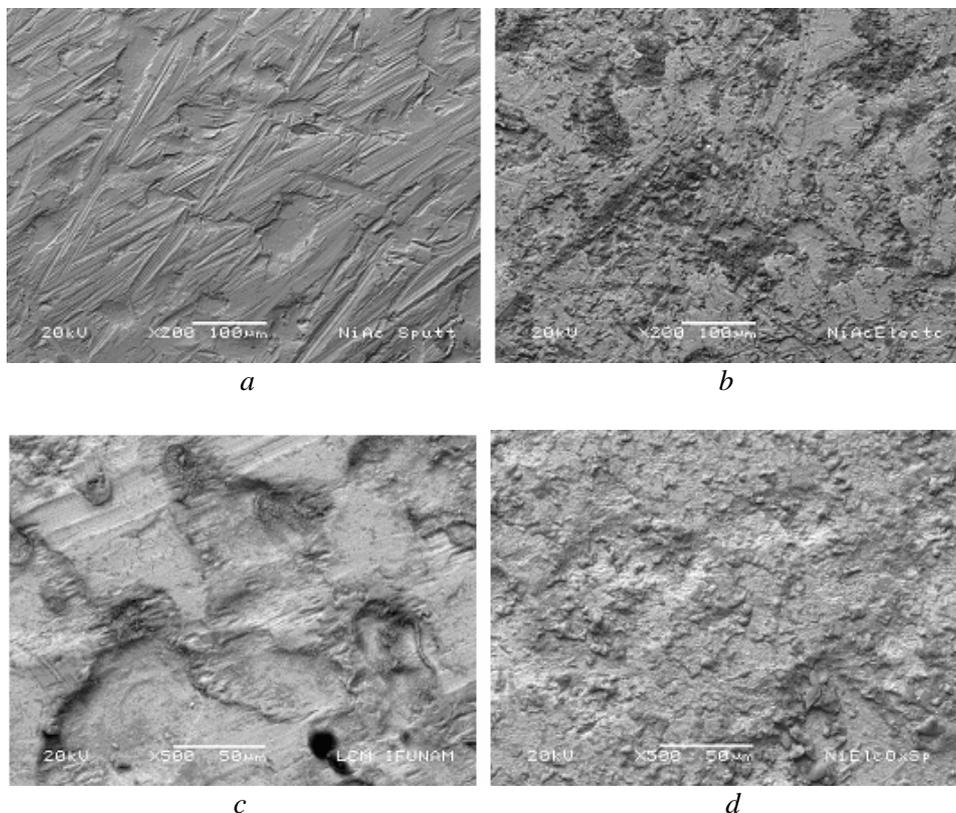


Fig. 1. SEM micrographs of: a) Steel-Nickel made by sputtering process, b) Steel-Nickel made by electrolytic process, c) Steel-Nickel made by sputtering with a nickel oxide film, d) Steel-Nickel made by electrolytic process with a nickel oxide film

On the other hand, the surface of Steel-Nickel coating made by sputtering is shown in figure 1,a. A more regular texture in almost all specimens made by this technique was obtained. The morphology of the coating shows that nickel has grown in the same way as the steel substrate without any pores or pollution.

After oxidation of these non homogenous films a localized damage can be observed. This oxidation is promoted by the defects produced during the electrolytic deposit as can be seen if figure 1,d, and not due to the NaOH electrolyte. This is a clear example that a poor application of a protective coating at a small depth in a material results in localized corrosion and damage, instead of getting a protective layer on the substrate.

Figure 1,c does not show the presence of localized corrosion for the sputtering deposit of nickel followed by the film oxidation. We think that the sputtering process is able to cover the “valleys and peaks” present in the steel surface. Even if this surface seems to be more heterogeneous than the electrolytic nickel one, no defects were observed in the coating.

3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Nyquist and Bode diagrams present the spectra of corrosion process evaluating the different coatings. A noisy signal as well as some disperse points complicated the explanation of the behavior of Nyquist diagrams. In the same way, Bode diagrams show different time mechanism for all the deposits and techniques, which didn't allow making any kind of analysis for the results, even using a Faraday's cell. We continue working on Bode diagram in order to get a better understanding of our results. To explain three different steps during the electrochemical process, Bode values that correspond to three zones with different frequencies (10^0 , 10^1 , 10^2 Hz) were chosen Figure 2 shows the impedance spectroscopy results in presence of H_2O+H_2S (sat) that correspond to the mild steel, the sputtering and the electrolytic techniques, as well as their respective oxides. The aim of this test was to compare both deposit techniques.

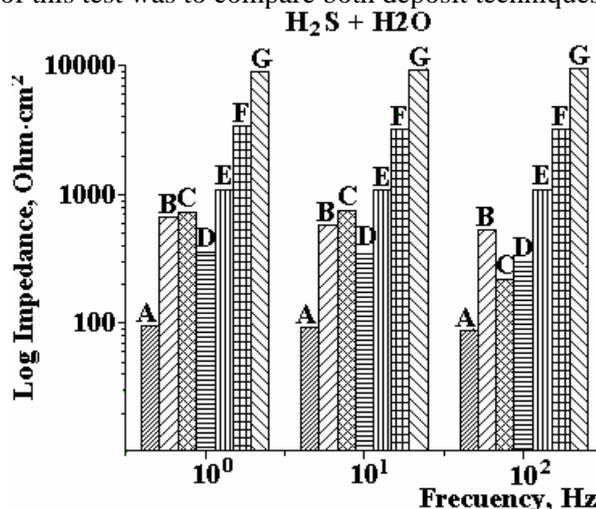


Fig. 2. Behavior of different materials exposed to H_2O+H_2S electrolyte for frequencies of 10^0 , 10^1 and 10^2 Hz with the Bode values, for the following coatings materials: (A) mild steel, (B) Ni bulk, (C) Ni bulk oxide, (D) steel Ni electrolytic, (E) steel Ni electrolytic oxide, (F) steel Ni sputtering, (G) steel Ni sputtering oxide

As can be seen in figure 2 the impedance's value of mild steel exposed to this media is the lower value obtained for all the frequencies used in this work. It means that mild steel behaves as the most corrosive material even though it is compared with the films made by the electrolyte deposit. The corrosion rate can be measured by an indirect way using the impedance values and the Stern and Geary equation. The impedance values indicate an inverse relation with R_p .

The results show that nickel bulk and his oxide layer present a better behavior than mild steel for any frequency. This fact demonstrates that nickel is a good option to be used as an inhibitor barrier for this media. The nickel thin film coating in any configuration presents better impedance values than the one obtained by the naked steel. It was also seen that nickel and nickel oxide deposited by the electrolytic technique show better properties than the mild steel and even than the nickel bulk for all the frequencies studied in this work. The electrolytic depositions showed total protection for this medium.

Nickel and the nickel oxide deposited by sputtering show the higher impedance value compared with other deposits. From another point of view, the corrosion rate is lower in the presence of the steel nickel sputtering oxide when compared to mild steel. These values are those who have the higher anticorrosive properties for this media.

When performing the impedance characterization to the Nickel/Nickel oxide (NiO_2) it shows that its anticorrosive protection is much better than the protective coating formed on other samples. In the presence of saturated water with sulphidric acid, the nickel oxide can act as a protective film that presents the properties of being highly adherent and stable.

Differences between the nickel film textures made by the sputtering process and the electrolytic deposit are shown in figures 3,*a* and 3,*b*, respectively. The coating which presents the worst deterioration in the surface is the electrolytic nickel oxide. However, this was observed before the pre-oxidation process and also after the coating was exposed to the sulphur media.

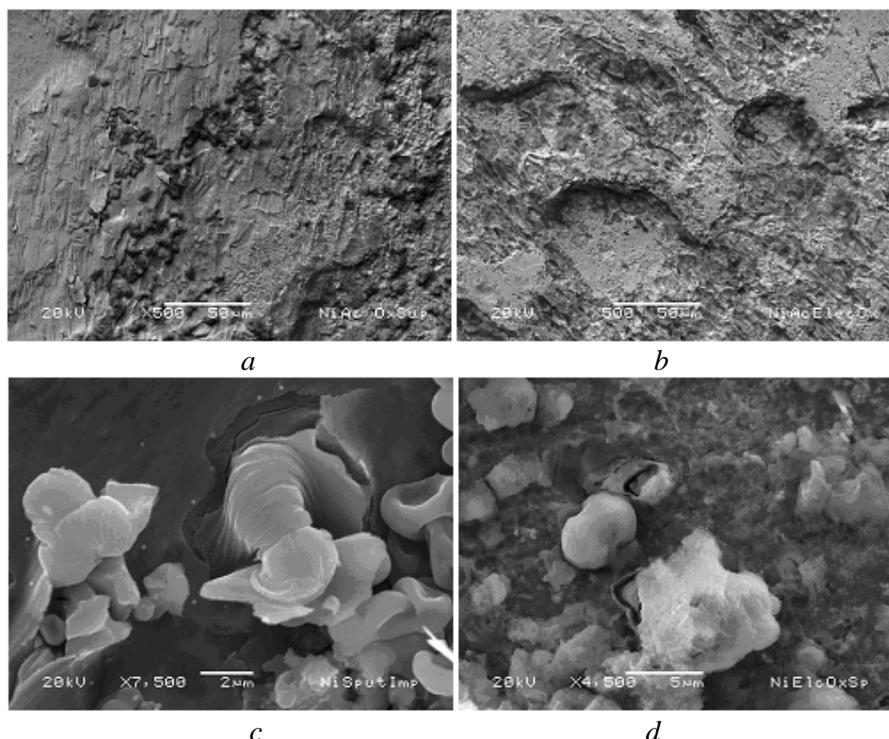


Fig. 3. SEM micrographs of nickel corrosion products in the thin film deposits after Impedance technique with $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (Sat) electrolyte. a, c) Steel- Nickel Sputtering Oxide, b, d) Steel- Nickel electrolytic Oxide

The coatings, after the electrochemical test, present surface corrosion attack. The coating in both cases has been deteriorated, but in the case of the electrochemical coating the destruction of the film was more aggressive than the one presented when it was done by the sputtering coating.

The behavior observed during the impedance test can be related with the SEM micrographs. The best impedance values got from the nickel coatings were obtained by the sputtering technique. In figure 3,*c*, the film brake down in located corrosion type. This micrograph shows that the film is not destroyed completely, but the corrosion product grew from inside the metal to its surface. A devastation of the surface sample in the case of the electrolytic process in shown in figure 3,*d*, where steel nude zones are exhibited and no presence of the nickel film is observed. The best anti-corrosive properties are presented in the case of the steel-nickel sputtering oxide thin film. The presence of the oxide in the film created a dramatic modification of the surface film, which promoted a passive barrier. This effect inhibited the interaction of electrons between the metallic interphase and the electrolyte reducing the corrosion rate.

The corrosion behavior of the coated steel is strongly influenced by the deposit technique. It not only depends on the electrochemical properties of the coating, but also on the surface defects (such as roughness, deposited droplets, porosity, cracks and scratches) present in the coating. This result can be observed in the micrographs showed in this work.

4. Conclusions

The nickel coatings made by sputtering present homogeneity in the entire surface, contrary to the results obtained by the electrolytic deposit, which can be corroborated by the impedance results. Electrochemical characterization shows that work must be done in the electrolytic deposit process in order to form a thicker coating that can be able to protect the steel from the corrosive acid media. We obtained that nickel oxide sputtering thin film supports the corrosive media much better than the other coating techniques do. The EIS technique seems to be suitable to evaluate the optimal thickness in the metallic thin film.

Acknowledgements

The authors wish to thank to J. Genescá, C. Ojeda, G. Rayo, J. Morales, H. Manjarrez, J. Martínez, N. González, C. Ramirez, C. Rodriguez, M. Aguilar and I. Puente, as well as the Laboratorio Central de Microscopía IFUNAM for the performance in this work.

REFERENCES

1. *Albarran J. L., Martínez L. and Lopez H. F.* "Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel". *Corros. Sci.* (1999), 41, 1037–1049.
2. *Tresseder R. S., Staehle R.W., et al.* "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of iron base alloy", NACE, Houston, TX, 1977.
3. *Naki Y., Kurahashi H., Emi T. and Haida O.* "Macroseggregation in steel strands and ingots: Characterisation, formation and consequences". *ISIJ Trans.* (1979), 19, 401–410.
4. *Vacandio F., Massiani Y., et al.* "Influence of various nickel under-layers on the corrosion behaviour of AlN films deposited by reactive sputtering". *Surf. Coat. Technol.* (2001), 137, 284–292.
5. *Franco C. V., Fontana L. C., et al.* "An electrochemical study of magnetron-sputtered Ti- and TiN-coated steel". *Corros. Sci.* (1998), 40, 103–112.
6. *Sanders D. M. and Anders A.* "Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium". *Surf. Coat. Technol.* (2000), 133-134, 78-90.
7. *Ordine A., Achete C.A., Mattos O.R., Margarit I.C.P., S.S. Camargo Jr. and Hirsch T.* "Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels". *Surf. Coat. Technol.* (2000), 133–134, 583–588.
8. *Mankowski J.* "The pitting corrosion of plasma nitrided chromium steels in sulphate solution". *J. Flis, Corros. Sci.* (1993), 35, 111–116.
9. *Morita R., Azuma K., Inoue S., et al.* "Corrosion resistance of TiN coatings produced by various dry processes". *Surf. Coat. Technol.* (2001), 136, 207–210.
10. *Mehmood M., Akiyama E., Habazaki H., et al.* "The effect of heat treatment on the corrosion behavior of sputter-deposited aluminum–chromium alloys". *Corros. Sci.* (1998), 41, 477–499.
11. *A.S.M. Handbook Corrosion, Vol 13, 9 th. Ed. American Society of Metals. International Committee, USA.1992.*
12. *Abdusalam M. I. and Pickering H. W.* "Effect of the applied potential on the potential and current distributions within crevices in pure nickel". *Corros. Sci.* (1999), 41, 351–352.
13. *Cheng X., Ma H., et al.* "Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide". *Corros. Sci.* (2000), 42, 299–311.
14. *Czerwinski F. and Szpuunar J.A.* "Controlling the surface texture of nickel for hightemperature oxidation inhibition". *Corros. Sci.* (1999), 41, 729–740.
15. *De Gromoboy T.S. and Shreir L.L.* "The formation of nickel oxides during the passivation of nickel in relation to the potential/pH diagram". *Electrochim. Acta.* (1996), 11, 895–904.

16. *Perdomo J. J. and Song I.* “Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size”. *Corros. Sci.* (2000), 42, 1389–1415.
17. *Seah K. H. W., Thampuran R. and Teoh S.H.* “The influence of pore morphology on corrosion”. *Corros. Sci.* (1998), 40, 547–556.
18. *Park H. & Szpuunar J.A.* “The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings”. *Corros. Sci.* (1998), 40, 525–545.

Received 07.12.09

Summary

Nickel thin films with regular configuration and similar thickness were deposited on steel AISI 1018 (UNSG 10180) by two different techniques: magnetron sputtering and electrolytic process. The main aim of this work is to compare the surfaces deposited films made by the two techniques using the scanning electronic microscopy and to identify their morphological differences and imperfections. We evaluate the protective coatings properties when the films are in contact with an acid medium. We also study the thin films coatings by the spectroscopy impedance technique. We obtain that the sputtering deposits present a homogeneous thin film coating that is better than the one obtained by the electrolytic technique. It is expected that the thin film coatings made in this work can protect the steel against corrosion when it is in contact with an acid environment.

А.И. Григорьев, В.А. Коромыслов, С.О. Ширяева

О КОРОННОМ РАЗРЯДЕ У ПОВЕРХНОСТИ НЕЛИНЕЙНО-ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ СЛОЯ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТАЮЩЕЙ ГРАДИНЫ

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия, grig@uniyar.ac.ru*

Введение. Исследование возможности зажигания коронного разряда у поверхности тающей градины в грозовом облаке представляет значительный интерес для теории грозового электричества [1–3], так как согласно существующим представлениям именно с него инициируется разряд молнии. Тем не менее многие вопросы, связанные с возможностью зажигания коронного разряда в окрестности крупных капель и тающих градин, до сих пор исследованы мало. В этой связи и предпринята настоящая работа.

1. Постановка задачи. Будем решать задачу о нахождении напряженности электрического поля вблизи поверхности нелинейно-осциллирующего сферического слоя идеально проводящей несжимаемой жидкости радиуса R , находящейся на поверхности твердого сферического ядра R_0 . Примем, что жидкость имеет плотность ρ и коэффициент поверхностного натяжения σ , а вся градина находится в однородном электростатическом поле с напряженностью E_0 . Все рассмотрение проведем в безразмерных переменных, в которых $R = \sigma/\rho = 1$, в сферической системе координат с началом в центре масс системы. Тогда уравнение свободной поверхности жидкости запишется в виде

$$F(r, \vartheta, t) = r - 1 - \xi(\vartheta, t) = 0, \quad |\xi| \ll 1.$$

Течение жидкости будем полагать потенциальным, то есть примем, что поле скоростей $V(r, t)$ волнового движения в жидком слое полностью определяется функцией потенциала скорости $\psi(r, t)$ известным соотношением: $V(r, t) \equiv \nabla\psi(r, t)$.

Математическая формулировка задачи расчета нелинейных осцилляций жидкого слоя на поверхности твердого сферического ядра состоит из уравнений Лапласа для потенциала поля скоростей $\psi(r, t)$ и электростатического потенциала $\Phi(r, t)$:

$$\Delta\psi(r, t) = 0; \quad \Delta\Phi(r, t) = 0$$

и граничных условий к ним:

$$r = 1 + \xi: \quad \Phi(r, t) = 0; \quad \frac{\partial\xi}{\partial t} = \frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} \frac{\partial\xi}{\partial\vartheta},$$

$$-\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 + \frac{(\nabla\Phi)^2}{8\pi} - \text{div } n = 0;$$

$$r \rightarrow \infty: \quad -\nabla\Phi(r, t) \rightarrow E_0; \quad r = R_0: \quad \partial\psi(r, t)/\partial r = 0.$$

В выписанных соотношениях Δp – перепад постоянных давлений внутри и вне жидкости в состоянии равновесия; $n \equiv \nabla F(r, \vartheta, t)/|\nabla F(r, \vartheta, t)|$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности капли.

Следует учесть также следующие условия: отсутствие в начальный момент времени собственного электрического заряда градины

$$-\frac{1}{4\pi} \oint_S (\mathbf{n} \cdot \nabla \Phi) dS = 0; \quad S = \begin{cases} r = 1 + \xi(\vartheta, t); \\ 0 \leq \vartheta \leq \pi; \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \end{cases}$$

неизменность объема слоя жидкости:

$$\int_{V_1} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{4}{3} \pi (1 - R_0^3); \quad V_1 = \begin{cases} R_0 \leq r \leq 1 + \xi(\vartheta, t); \\ 0 \leq \vartheta \leq \pi; \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \end{cases}$$

неподвижность центра масс градины:

$$\frac{\int_{V_1} r dV_1 + \rho_* \int_{V_2} r dV_2}{\int_{V_1} dV_1 + \rho_* \int_{V_2} dV_2} = 0; \quad V_2 = \begin{cases} 0 \leq r \leq R_0; \\ 0 \leq \vartheta \leq \pi; \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \end{cases}$$

ρ_* – безразмерная плотность твердого ядра.

Начальные условия к поставленной задаче сформулируем в виде задания начальной осесимметричной деформации равновесной сферической формы свободной поверхности жидкого слоя и равенства нулю начальной скорости движения свободной поверхности:

$$t = 0: \xi(\vartheta, t) = \xi_0 \cdot P_0(\mu) + \xi_1 \cdot P_1(\mu) + \varepsilon \cdot P_k(\mu); \quad (k \geq 2); \quad \mu \equiv \cos \vartheta; \quad \frac{\partial \xi(\vartheta, t)}{\partial t} = 0.$$

Здесь ε – безразмерная амплитуда начальной деформации, являющаяся малым параметром задачи; $P_k(\mu)$ – полином Лежандра k -го порядка; ξ_0 и ξ_1 – константы, определяемые условиями неизменности объема капли и неподвижности центра масс системы в виде

$$\xi_0 = -\varepsilon^2 \frac{1}{(2k+1)} + O(\varepsilon^3); \quad \xi_1 = 0 + O(\varepsilon^3).$$

2. Процедура разложения задачи на порядки малости. Сформулированную задачу в квадратичном по ε приближении будем решать методом многих временных масштабов, как это проделано в [4–6]. Для этого искомые функции $\xi(\vartheta, t)$, $\psi(r, t)$, $\Phi(r, t)$ представим в виде асимптотических разложений по степеням малого параметра ε и будем считать зависящими не просто от времени t , но от разных его масштабов T_m , определенных соотношением $T_m \equiv \varepsilon^m \cdot t$:

$$\xi(\vartheta, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \xi^{(m)}(\vartheta, T_0, T_1, \dots); \quad \psi(r, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \psi^{(m)}(r, \vartheta, T_0, T_1, \dots);$$

$$\Phi(r, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \Phi^{(m)}(r, \vartheta, T_0, T_1, \dots). \quad (1)$$

Подставляя разложения (1) в исходную систему уравнений и граничные условия к ней и приравнявая в каждом из соотношений слагаемые одного порядка малости, несложно получить набор краевых задач для последовательного определения неизвестных функций $\xi^{(m)}$, $\psi^{(m)}$, $\Phi^{(m)}$, которые для $m \geq 1$ будем искать в виде рядов по полиномам Лежандра:

$$\begin{aligned}\xi^{(m)}(\mathcal{G}, T_0, T_1, \dots) &= \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) P_n(\mu). \\ \Psi^{(m)}(\mathcal{G}, T_0, T_1, \dots) &= \sum_{n=0}^{\infty} (H_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) r^n + G_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) r^{-n-1}) P_n(\mu); \\ \Phi^{(m)}(r, \mathcal{G}, T_0, T_1, \dots) &= \sum_{n=0}^{\infty} F_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) r^{-n-1} P_n(\mu).\end{aligned}\quad (2)$$

3. Отыскание решения. В нулевом порядке малости по амплитуде волн возмущения свободной поверхности жидкого слоя отсутствуют, поэтому решение задачи имеет простой вид:

$$\Phi^{(0)} \equiv -E_0 \mu (r - r^{-2}); \quad M_n^{(0)} = E_n^{(0)} = H_n^{(0)} \equiv 0. \quad (3)$$

В расчетах первого порядка малости получим бесконечную систему связанных дифференциальных уравнений для отыскания коэффициентов $F_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots)$, $H_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots)$,

$$\begin{aligned}G_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots), M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots): \\ M_0^{(1)}(T_0, T_1, \dots) \equiv 0; \quad M_1^{(1)}(T_0, T_1, \dots) \equiv 0; \\ A_n M_{n-2}^{(1)}(T_0, T_1, \dots) + \frac{\partial^2 M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0^2} + \\ + \omega_n^2 M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots) + D_n M_{n+2}^{(1)}(T_0, T_1, \dots) = 0; \quad n \geq 2; \\ A_n = -w \chi_n \frac{n(n-1)(n-2)}{(2n-3)(2n-1)}; \quad D_n = -w \chi_n \frac{n(n+1)(n+2)}{(2n+3)(2n+5)}; \\ \omega_n^2 = \chi_n \left[(n-1)[(n+2)] - w \frac{n(4n^3 + 2n^2 - 6n - 1)}{(2n-1)(2n+1)(2n+3)} \right]; \\ \chi_n = \frac{n(n+1)(1 - R_0^{2n+1})}{n+1 + n R_0^{2n+1}};\end{aligned}\quad (4)$$

$$H_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots) = \frac{1}{n(1 - R_0^{2n+1})} \frac{\partial M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0}; \quad (n \geq 2);$$

$$G_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots) = \frac{R_0^{2n+1}}{(n+1)(1 - R_0^{2n+1})} \frac{\partial M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0}; \quad (n \geq 2);$$

$$F_0^{(1)}(T_0, T_1, \dots) \equiv 0; \quad F_1^{(1)}(T_0, T_1, \dots) \equiv 0;$$

$$F_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots) = 3E_0 \mu M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots); \quad n \geq 2.$$

В расчетах второго порядка малости также получим систему неоднородных дифференциальных уравнений для нахождения неизвестных коэффициентов $M_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots)$:

$$M_0^{(2)}(T_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \left(M_n^{(1)}(T_0) \right)^2;$$

$$A_n M_{n-2}^{(2)}(T_0, T_1, \dots) + \frac{\partial^2 M_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0^2} + \omega_n^2 M_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots) + D_n M_{n+2}^{(2)}(T_0, T_1, \dots) = f_n(T_0); \quad n \geq 1; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} f_n(T_0) = & \chi_n \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{l=2}^{\infty} \left\{ \frac{\partial^2 M_m^{(1)}(T_0)}{\partial T_0^2} M_l^{(1)}(T_0) \left[K_{m,l,n} \left(\frac{\nu_m}{\chi_n} - 1 \right) - \frac{\alpha_{m,l,n}}{\chi_n \chi_m} \right] + \right. \\ & + \frac{\partial M_m^{(1)}(T_0)}{\partial T_0} \frac{\partial M_l^{(1)}(T_0)}{\partial T_0} \left[K_{m,l,n} \left(\frac{\nu_m}{\chi_n} - \frac{1}{2} \right) - \frac{\alpha_{m,l,n}}{\chi_m} \left(\frac{1}{\chi_n} + \frac{1}{2\chi_l} \right) \right] + \\ & + M_m^{(1)}(T_0) M_l^{(1)}(T_0) \left\{ K_{m,l,n} \left(2 \left[l(l+1) - 1 \right] + w \frac{(13m(m+1) - 7)}{(2m-1)(2m+3)} \right) + \right. \\ & + \frac{11w}{2(2m+1)} \left[\frac{m(m-1)}{(2m-1)} K_{m-2,l,n} + \frac{(m+1)(m+2)}{(2m+3)} K_{m+2,l,n} \right] + \\ & + \left(\frac{m}{(2m-1)} M_{m-1}^{(1)}(T_0) + \frac{(m+1)}{(2m+3)} M_{m+1}^{(1)}(T_0) \right) M_l^{(1)}(T_0) \times \\ & \times \left\{ m w \left[\frac{n^2}{2n-1} K_{m,l,n-1} + \frac{(n+1)(n+2)}{2n+3} K_{m,l,n+1} \right] - \right. \\ & \left. - w \frac{m+1}{2m+3} \left[(m+2)^2 K_{m+1,l,n} + m(m+5) K_{m-1,l,n} \right] \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \left[(m+1)(l+1) K_{m,l,n} + \alpha_{m,l,n} \right] \left(\frac{l M_{l-1}^{(1)}(T_0)}{(2l-1)} + \frac{(l+1) M_{l+1}^{(1)}(T_0)}{(2l+3)} \right) \times \\ & \times \left\{ w \left(\frac{m M_{m-1}^{(1)}(T_0)}{2m-1} + \frac{(m+1) M_{m+1}^{(1)}(T_0)}{2m+3} \right) \right\} \Bigg\}; \end{aligned}$$

$$\nu_m = \frac{m-1 + (m+2)R_0^{2m+1}}{1 - R_0^{2m+1}};$$

$$K_{m,l,n} \equiv \left[C_{m0l0}^{n0} \right]^2; \quad \alpha_{m,l,n} \equiv -\sqrt{m(m+1)l(l+1)} C_{m0l0}^{n0} \cdot C_{m-1l0}^{n0};$$

C_{m0l0}^{n0} и C_{m-1l0}^{n0} – коэффициенты Клебша-Гордана [7].

Рассмотрение задачи в квадратичном по ε приближении позволяет определить зависимость коэффициентов $M_n^{(2)}(T_0, T_1)$ только от временного масштаба $T_0 \equiv t$. При этом $M_n^{(2)}(T_0, T_1) \approx M_n^{(2)}(t) + O(T_1)$, а для возмущения поверхности получается следующая оценка:

$$\xi(\mathcal{G}, t) = \varepsilon \cdot \xi^{(1)}(\mathcal{G}, t) + \varepsilon^2 \cdot \xi^{(2)}(\mathcal{G}, t) + O(\varepsilon^3 t) =$$

$$= \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(1)}(t) P_n(\mu) + \varepsilon^2 \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(2)}(t) P_n(\mu) + O(\varepsilon^3 t). \quad (6)$$

Неизвестные коэффициенты $M_n^{(1)}$ и $M_n^{(2)}$ получаются в результате численного решения методом последовательных приближений систем (4) и (5). Тогда коэффициенты $F_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots)$, $H_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots)$ и $G_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots)$ с учетом (6) можно определить следующим образом:

$$\begin{aligned} H_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots) &\equiv H_n^{(2)}(t) = \frac{1}{n(1 - R_0^{2n+1})} \left\{ \frac{\partial M_n^{(2)}(t)}{\partial t} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{l=2}^{\infty} \left[v_m K_{m,l,n} - \frac{\alpha_{m,l,n}}{\chi_m} \right] \frac{\partial M_m^{(1)}(t)}{\partial t} M_l^{(1)}(t) \right\}; \\ G_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots) &\equiv G_n^{(2)}(t) = \frac{R_0^{2n+1}}{(n+1)(1 - R_0^{2n+1})} \left\{ \frac{\partial M_n^{(2)}(t)}{\partial t} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{l=2}^{\infty} \left[v_m K_{m,l,n} - \frac{\alpha_{m,l,n}}{\chi_m} \right] \frac{\partial M_m^{(1)}(t)}{\partial t} M_l^{(1)}(t) \right\}; \quad F_0^{(2)}(t) = 0; \\ F_n^{(2)}(t) &\equiv 3E_0 \left[M_n^{(2)}(t) + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} m M_m^{(2)}(t) M_l^{(2)}(t) \right]; \quad n \geq 1. \end{aligned}$$

Таким образом, выражение для потенциала электрического поля с точностью до константы, зависящей только от времени, имеет вид:

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \varepsilon \Phi^{(1)} + \varepsilon^2 \Phi^{(2)} = -E_0 \mu (r - r^{-2}) + \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} (F_n^{(1)}(t) + \varepsilon F_n^{(2)}(t)) r^{-(n+1)} P_n(\mu).$$

4. Вывод аналитического выражения для напряженности электрического поля у поверхности заряженной градины. Выражение для напряженности электростатического поля $E(r, t) \equiv -\nabla \Phi(r, t)$ в окрестности свободной поверхности нелинейно-осциллирующего жидкого слоя имеет вид:

$$\begin{aligned} r \geq 1 + \xi(\vartheta, t): \quad E &= E^{(0)} + \varepsilon E^{(1)} + \varepsilon^2 E^{(2)}; \\ E^{(0)} &= e_r \left(E_0 \cos \vartheta \left(1 + \frac{2}{r^3} \right) \right) - e_\vartheta \left(E_0 \sin \vartheta \left(1 - \frac{1}{r^3} \right) \right); \\ E^{(1)} &= e_r 3E_0 \mu \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) M_n^{(1)} r^{-(n+2)} P_n(\mu) - e_\vartheta 3E_0 \mu \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(1)} r^{-(n+2)} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \vartheta}; \\ E^{(2)} &= e_r \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) F_n^{(2)}(t) r^{-(n+2)} P_n(\mu) - e_\vartheta \sum_{n=0}^{\infty} F_n^{(2)}(t) r^{-(n+2)} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \vartheta}, \quad (7) \end{aligned}$$

где e_r и e_ϑ – орты сферической системы координат. Из выражения (7) найдем напряженность электрического поля на невозмущенной сферической поверхности свободной поверхности капли. Для

этого разложим (7) в окрестности равновесной сферической формы по амплитуде деформации и умножим на выражение для вектора нормали у свободной поверхности жидкости:

$$n \equiv \nabla F(r, \mathcal{G}, t) / |\nabla F(r, \mathcal{G}, t)| = n_r \cdot e_r + n_g \cdot e_g.$$

$$r = l: \quad n_r = 1 - \varepsilon^2 \frac{1}{2} \left(\partial_g \xi^{(1)} \right)^2 = 1 - \varepsilon^2 \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} M_m^{(1)} M_l^{(1)} \frac{\partial P_m(\mu)}{\partial \mathcal{G}} \frac{\partial P_l(\mu)}{\partial \mathcal{G}};$$

$$n_g = -\varepsilon \partial_g \xi^{(1)} + \varepsilon^2 \left(\xi^{(1)} \partial_g \xi^{(1)} + \partial_g \xi^{(2)} \right) = -\varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(1)} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mathcal{G}} +$$

$$+ \varepsilon^2 \left(\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} M_m^{(1)}(t) M_l^{(1)}(t) P_m(\mu) \frac{\partial P_l(\mu)}{\partial \mathcal{G}} + \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(2)}(t) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mathcal{G}} \right).$$

В итоге получим аналитическое выражение для нормальной компоненты напряженности электрического поля на поверхности градины:

$$E_n = 3E_0\mu + \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (1+n)F_n^{(1)} - 2(3E_0\mu)M_n^{(1)} \right\} P_n(\mu) +$$

$$+ \varepsilon^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (1+n)F_n^{(2)} - 6E_0\mu M_n^{(2)} + \right.$$

$$+ \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ \left[3(4E_0\mu)M_m^{(1)}M_l^{(2)} - (m+1)(m+2)M_m^{(1)}F_l^{(1)} \right] K_{m,l,n} + \right.$$

$$\left. + \frac{3m(m+1)}{2m+1} E_0 M_m^{(1)} M_l^{(1)} \left[K_{m+1,l,n} - K_{m-1,l,n} \right] \right\} P_n(\mu). \quad (8)$$

5. Анализ полученных результатов. Прежде чем исследовать выражение для напряженности электрического поля (8), необходимо получить решения систем уравнений (4) и (5) для отыскания коэффициентов $M_n^{(1)}(t)$ и $M_n^{(2)}(t)$. Предварительные расчеты показали, что при начальном возбуждении k -й моды заметный вклад в спектр капиллярных мод вносят только моды, близкие по номеру к изначально возбужденной. Причем амплитуда ближайших мод с номерами $n+1$ и $n-1$ меньше амплитуды k -й моды примерно на порядок; мод с номерами $n+2$ и $n-2$ меньше k -й моды примерно на два порядка и т.д. Таким образом, в нижеследующих расчетах в первом порядке малости учитывались только пять мод ($n, n \pm 1, n \pm 2$). В расчетах второго порядка учитывались моды с номерами от 0 до $2n+4$. Здесь учтено, что при одномодовой начальной деформации в расчетах второго порядка малости за счет нелинейного взаимодействия возбуждаются все четные моды с номерами от 0 до $2n$ [3–6].

На рис. 1 – 4 приведены результаты расчетов по (8), когда начальная деформация равновесной сферической формы слоя воды на поверхности градины определена одной из мод осцилляций с номером $n \gg 2$. На рис. 1 приведены зависимости от полярного угла \mathcal{G} величины безразмерной напряженности электрического поля в окрестности свободной поверхности заряженного слоя жидкости на поверхности обводненной градины, рассчитанные для начального момента времени. Несложно видеть, что распределение напряженности поля в зависимости от угла \mathcal{G} имеет симметричный вид и что напряженность поля достигает величины, при которой зажигается коронный разряд, только в окрестностях вершин $\mathcal{G} \approx 0$ и $\mathcal{G} \approx \pi$.

На рис. 2 – 4 приведены зависимости от безразмерного времени величины безразмерной напряженности электрического поля на поверхности обводненной градины на оси симметрии системы для различных толщин слоя жидкости в ситуациях, когда начальная деформация определена различными высокими модами. Из приведенных рисунков видно, что напряженность поля на вершинах гра-

дины увеличивается с ростом номера моды и с уменьшением толщины слоя воды на поверхности градины.

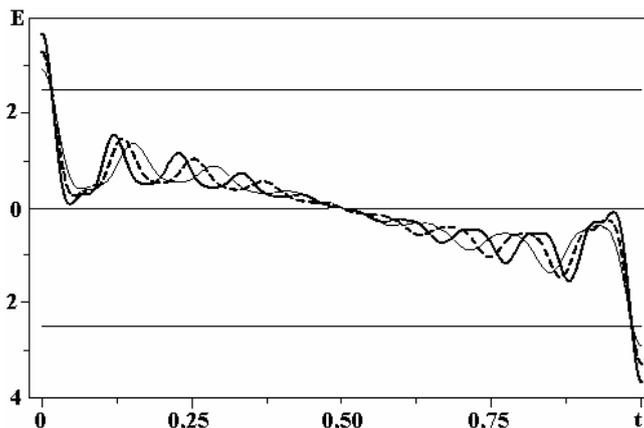
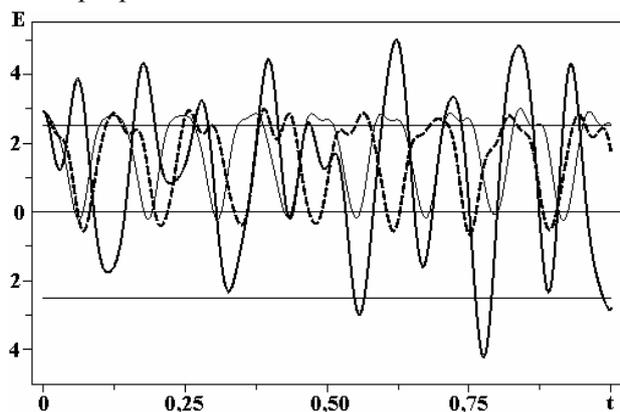
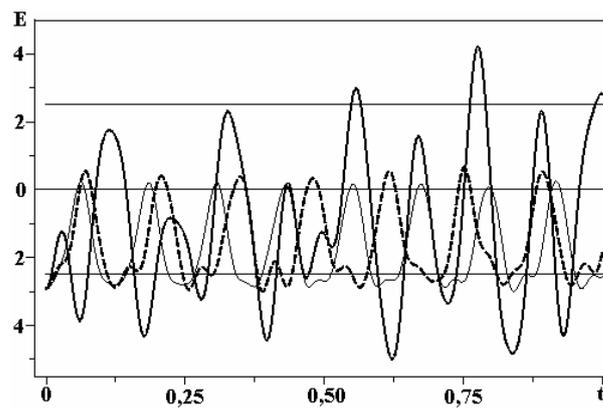


Рис. 1. Зависимости от полярного угла \mathcal{G} величины безразмерной напряжённости электрического поля в окрестности свободной поверхности заряженного слоя жидкости на поверхности обводненной градины, когда начальная деформация определяется модой с номером $k = 14$ (тонкая кривая), $k=16$ (штриховая кривая), $k=18$ (толстая кривая) при $t = 0$; $W = 0,1$, $w = 0,1$, $\varepsilon = 0,1$; $R_0 = 0,98$. Здесь и на остальных рисунках прямая линия $E = 2,5$, параллельная оси абсцисс, соответствует безразмерной напряжённости электростатического поля 20 кВ/см , критической для зажигания коронного разряда в облаке на высоте $4 - 5 \text{ км}$

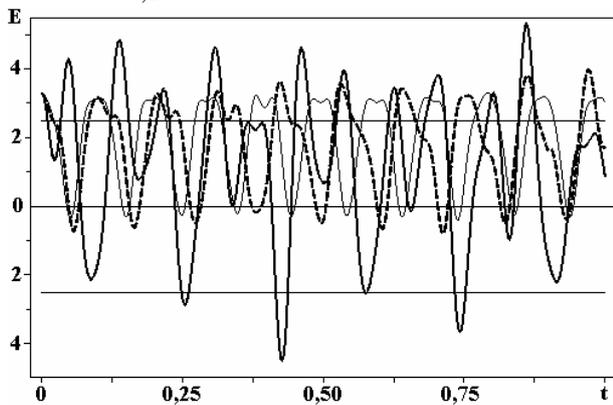


a

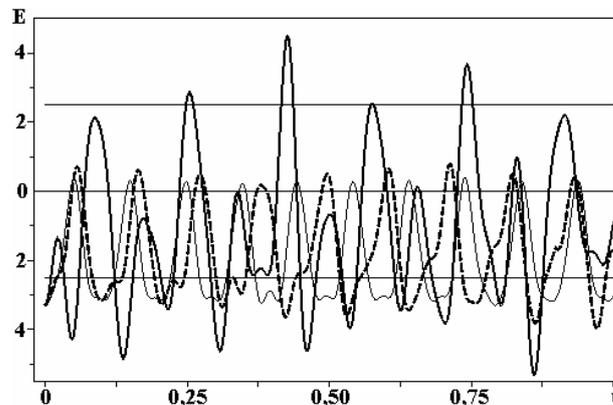


b

Рис. 2. Зависимость от времени величины безразмерной напряжённости электрического поля на поверхности обводненной градины на оси симметрии системы $\mathcal{G} = 0$ (a), $\mathcal{G} = \pi$ (b) для различных значений толщины жидкого слоя $R_0 = 0,9$ (тонкая кривая), $R_0 = 0,94$ (штриховая кривая), $R_0 = 0,98$ (толстая кривая), когда начальная деформация определяется четырнадцатой модой ($n = 14$) при $W = 0$, $w = 0,1$, $\varepsilon = 0,1$



a



b

Рис. 3. То же, что на рис.2, но для шестнадцатой моды ($n = 16$)

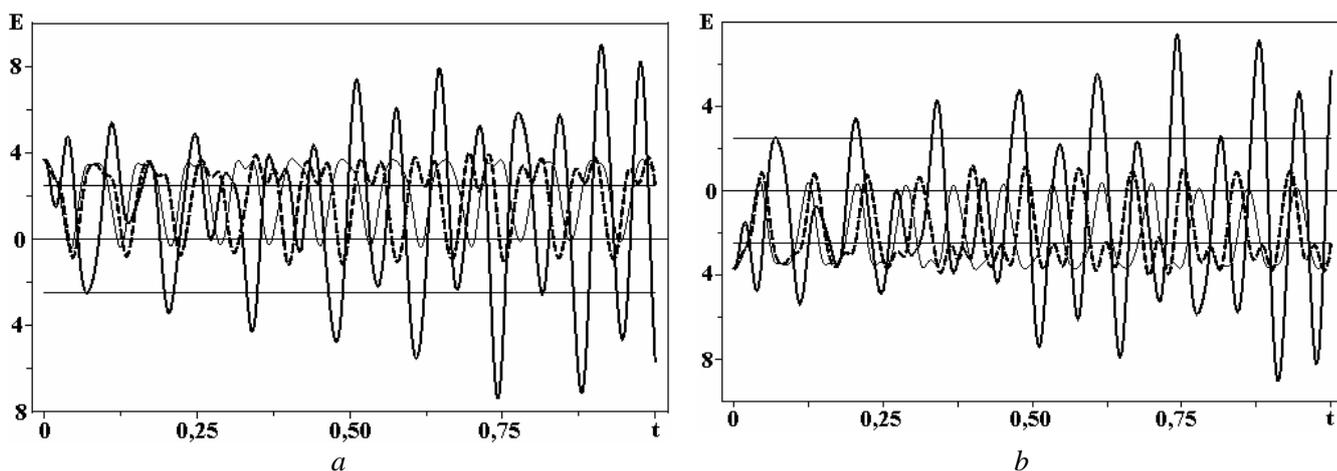


Рис. 4. То же, что на рис.2, но для восемнадцатой моды ($n = 18$)

В завершение следует отметить, что приведенные выше иллюстрации к аналитическому выражению (8) для величины напряженности поля на вершинах градины имеют качественный характер и демонстрируют лишь тенденции изменения напряженности при изменении физических параметров, поскольку рассчитаны с нарушением асимптотичности.

Заключение. В квадратичном приближении по амплитуде осцилляций слоя воды на поверхности обводненной градины в однородном внешнем электростатическом поле получено и проанализировано выражение для напряженности электрического поля в ее окрестности. Выяснилось, что даже при малых значениях напряженности внешнего электрического поля напряженность электростатического поля у гребней капиллярных волн в слое воды на поверхности градины в окрестности ее вершин достаточно велика для зажигания коронного заряда.

Работа выполнена при поддержке грантов: Рособразования №2.1.1/3776 и РФФИ № 09-01-00084.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячук В.А., Мучник В.А. Коронный разряд с обводненной градины, основной механизм инициирования молнии // ДАН СССР. 1979. Т.248. № 1. С. 60–63.
2. Grigor'ev A. I., Shiryayeva S. O. The possible physical mechanism of initiation and growth of lightning // Physica Scripta. 1996. V.54. P. 660–666.
3. Ширяева С.О., Григорьев А.И. Заряженная капля в грозовом облаке. Ярославль: изд. ЯрГУ им. П.Г. Демидова. 2008. 535 с.
4. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О., Волкова М.В. О нелинейных осцилляциях заряженной капли в аэродинамическом потоке // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 25–31.
5. Коромыслов В.А., Григорьев А.И. Нелинейные осцилляции заряженного слоя электропроводной жидкости на поверхности твердого сферического ядра // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 42–50.
6. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. О возможности зажигания коронного разряда у поверхности нелинейно-осциллирующего жидкого слоя на поверхности заряженной градины // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып.11. С. 10–19.
7. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 436 с.

Поступила 10.11.09

Summary

It is found the solution of a problem of nonlinear oscillation of a water layer on a surface of melting hailstone in external uniform electrostatic field calculation. It is found the electric field intensity near the hailstone surface. It is found that the value of the electric field intensity near the hailstone surface is sufficient for corona discharge ignition.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЛИГНИНА ПЕНЬКОВОГО ВОЛОКНА

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru, vgs@isc-ras.ru*

Введение

В работах [1, 2] было показано, что плазменно-растворная активация инициирует процессы делигнификации лубяных волокон, существенно повышая степень растворения лигнина на стадии последующей щелочной обработки по сравнению с известными приемами, основанными на использовании специальных химических реагентов. Установлено, что при обработке лубяного волокна, в частности пенькового, получаемого из безканнабиноидных сортов конопли, газовым разрядом в объеме электролита, имеют место «скрытые» деструкционные процессы в лигноуглеродном комплексе. Это приводит к ослаблению химических связей в макромолекулах лигнина, обуславливающему его деструкцию и интенсивное растворение при дальнейшем воздействии щелочных растворов. Степень удаления лигнина из пенькового волокна достигла 64%, тогда как в условиях химических обработок удалось добиться значения 38% [3, 4].

Высокая износоустойчивость, малоусадочность, прочность, хорошие гигиенические свойства, способность поглощать до 95% УФ-лучей – таковы основные и, несомненно, привлекательные свойства текстильных изделий из пеньковых волокон. Однако существенный недостаток последних – их грубость и жесткость. Секрет получения мягких тканей принадлежит двум странам – Франции и Австралии. Длительный и сложный процесс придания волокнам и текстильным материалам на их основе приятной на ощупь фактуры и обуславливает высокую цену готовых *hemp*-изделий, делает их элитарными и малодоступными.

Нам представляется весьма перспективным и экономически выгодным получение химически модифицированного пенькового волокна, обладающего целым комплексом как технологических, так и эксплуатационных свойств.

Разработка оптимальных условий процесса химической модификации волокон и получения сырья с физико-механическими свойствами, необходимыми для дальнейшей переработки в текстильные материалы, должна основываться на четких представлениях о свойствах этих волокон, о составе основных примесей и особенностях их поведения при различных видах химических обработок.

Цель данной работы – исследовать влияния обработки газовым разрядом атмосферного давления, инициируемым внутри объема электролита, на свойства лигнина пенькового волокна.

Методика эксперимента

Объектом исследования в данной работе был препарат лигнина, полученный из пенькового волокна сернохлорным методом [5]. Выход составил 5,4% по массе.

Образцы лигнина подвергали щелочной варке в условиях, аналогичных применявшимся при химической модификации волокон: концентрация гидроксида натрия – 5–20 г/л, температура – 100⁰С, длительность – до 120 мин [1–4]. Обработка в плазменно-растворной системе проводилась в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,4 г/л при токе разряда ~ 1 А. Объем системы составлял 0,8 л, навеска лигнина – 2 г, время обработки – 20 мин. Схема реактора, электрическая схема, описание разряда приводятся в [2, 6, 7]. Степень растворения лигнина определяли гравиметрическим методом по разнице массы образца до и после обработки. Для исследования химического строения лигнина использовали метод ИК-спектроскопии. ИК спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v в области 4000–600 см⁻¹ в таблетках с КВг.

Результаты и их обсуждение

Лигнин представляет собой природный полимер чрезвычайно сложного строения, основу которого составляют фенилпропановые структуры, соединенные между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями. В лигнине пенькового волокна присутствуют *l*-гидроксифенилпропановые (рис. 1) и гваяцильные структуры (рис. 2). Образуя жесткие связи с цел-

люлозной составляющей, лигнин «армирует» элементарные волокна, скрепляя их в длинные и прочные комплексные пучки.

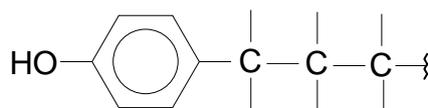


Рис. 1. *n*-Гидроксифенилпропановая структура лигнина

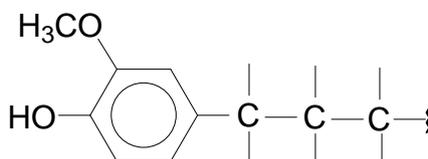


Рис. 2. Гваяцильная структура лигнина

Данные, полученные при обработке лигнина, извлеченного из пенькового волокна по традиционной технологии, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Растворимость лигнина лубяных волокон в процессе щелочных и плазменно-растворной обработок

Время обработки щелочью, мин	Степень растворения лигнина (масс.% от исх.) при различных концентрациях NaOH (г/л)		
	5	10	20
30	10,1	13,0	17,0
60	14,0	17,0	21,0
120	16,9	21,0	24,4
Плазменно-растворная обработка (20 мин) + химическая обработка (60 мин)	44,0	57,0	56,4

Можно видеть, что даже при высокой концентрации щелочи (20 г/л) степень растворения лигнина не превышает 25%, хотя для получения волокна со свойствами, необходимыми для дальнейшей переработки, степень делигнификации волокна должна быть не менее 50% [3, 4].

Здесь же (нижняя строка) приводятся данные по растворимости лигнина в результате двухстадийной обработки: 1-я стадия – обработка в плазменно-растворной системе, когда газовый разряд атмосферного давления инициируется в объеме электролита (NaOH, 0,4 г/л) в течение 20 мин; 2-я стадия – варка в щелочной среде в течение 60 мин при различных концентрациях щелочи.

При таком способе обработки даже при самой малой концентрации щелочи растворимость лигнина повышается практически втрое. Влияние плазменно-растворной обработки на лигнин исследовалось методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК спектры препарата лигнина, полученного из пенькового волокна, а на рис. 4 – его ИК спектр после плазменно-растворной обработки. Характеристические полосы поглощения препаратов лигнина приведены в табл. 2.

Анализируя изменения в ИК спектрах препаратов лигнина пенькового волокна (1, 2), имеющие место под действием плазменно-растворной обработки, необходимо отметить следующее. В спектрах 2 пропадают слабые полосы 955–967 и 1650 см⁻¹, соответствующие различным типам колебаний этиленовых связей. Следовательно, взаимодействие первичных (ОН[•], Н, *e_{solv.}*) и вторичных активных частиц, генерируемых в плазменно-растворной системе в щелочной среде (О⁻, НО₂, О₂⁻, Н₂О₂ и др.) [9, 10], с лигнином протекает, в частности, по двойным связям, в небольшом количестве присутствующим в его составе. Полоса 1210 см⁻¹ в 1 и 2 сдвигается в сторону меньших волновых чисел, и интенсивность поглощения возрастает, что свидетельствует скорее всего о появлении новых С-О связей при образовании новых ОН-групп в макромолекуле лигнина. Сдвиг этой полосы, видимо, обусловливается изменением строения заместителей в фенолпропановых и гваяцильных структурах лигнина. Положение и форма полос ароматических колец в 1 и 2 не изменяются, интенсивность погло-

щения в 2 несколько выше, чем в 1, что связано, вероятнее всего, с отщеплением относительно низкомолекулярных фрагментов от пропановых цепочек при взаимодействии их с активными частицами, генерируемыми в плазменно-растворной системе, и с переходом их в раствор.

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК спектрах препаратов лигнина [8]

Максимум полосы поглощения, см ⁻¹		Отнесение полосы поглощения
Исходный препарат лигнина пеньки (1)	Препарат лигнина пеньки после плазменно-растворной обработки (2)	
3400	3415	Валентные колебания О-Н
2920	2920	Валентные колебания
1850	1850	С-Н в -СН ₃ и -СН ₂
1715	1730	Валентные колебания С=О
1650	-	Этиленовые α,β двойные связи
1610	1610	Скелетные колебания ароматического кольца
1510	1510	
1464	1464	Деформационные колебания С-Н-связи в группах -СН ₃ и -СН ₂
1400-1415	1400	Деформационные колебания ОН-групп в фенолах
1263	1263	Скелетные колебания гваяцильных структур
1210	1190	Деформационные колебания ОН- групп в фенолах и валентные колебания С-О ⁻ связей
1110	1110	Симметричные и асимметричные С-О-С простые эфирные связи в алифатических эфирах
1045	1045	
970	-	Деформационные колебания С-Н связей при этиленовой двойной связи
955	-	

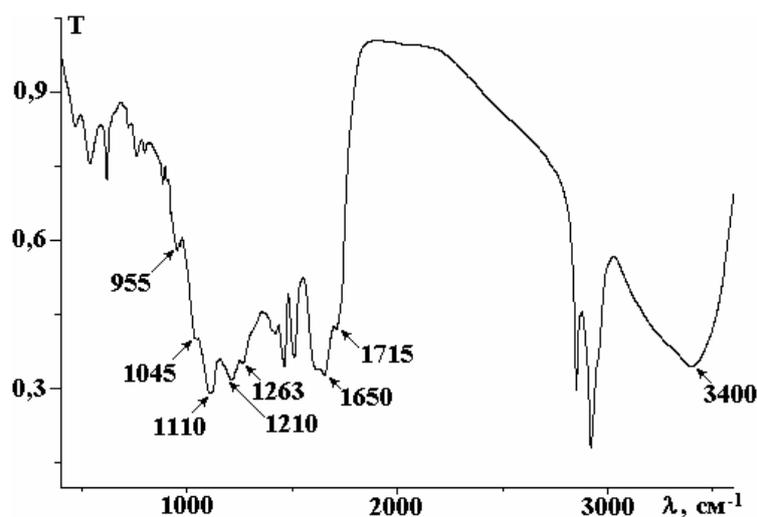


Рис. 3. ИК спектр лигнина пенькового волокна

Повышение растворимости препарата лигнина после плазменно-растворного воздействия при последующей щелочной химической обработке можно объяснить как введением дополнительных гидроксильных групп в алифатическую часть макромолекулы, так и тем, что изменение структуры пропановых составляющих макромолекулы лигнина препятствует протеканию реакции конденсации, затрудняющей переход лигнина в водорастворимую форму в щелочной среде [11].

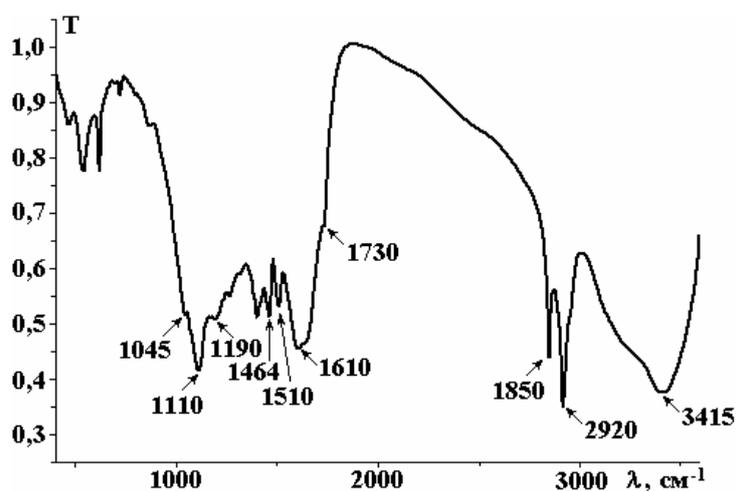


Рис. 4. ИК спектр лигнина пенькового волокна после плазменно-растворной обработки

Кроме того, фенольные звенья макромолекулы лигнина также вступают во взаимодействие с активными частицами в растворе с образованием различных продуктов. При окислении этих группировок могут образовываться ароматические альдегиды и кетоны различного состава, в частности ванилин, *n*-гидроксibenзальдегид и пр. [12], о чем свидетельствует изменение интенсивности и формы полосы, соответствующей деформационным колебаниям ОН-групп в фенолах. Не исключены и более глубокие процессы, приводящие к размыканию ароматических колец и образованию относительно низкомолекулярных карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Титова Ю. В., Воронова М. И., Стокозенко В. Г., Коньчева М. В., Ермолаева Н. А., Максимов А. И. Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозных материалов // Сб. трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. 3–8 сентября 2008 г. Иваново. Т.2. С. 470–473.
2. Титова Ю. В., Стокозенко В. Г., Максимов А. И. Использование плазменно-растворной обработки для модифицирования лубяных волокон // Электронная обработка материалов. 2009. № 1. С. 20–24.
3. Губина С. М., Стокозенко В. Г. Теоретические и технологические аспекты химической котонизации // Текстильная промышленность. 2006. № 1 С. 18–20.
4. Неманова Ю. В., Стокозенко В. Г., Губина С. М., Ермолаева Н. А. Влияние щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных обработок на растворимость лигнина пеньки // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2007. № 5. С. 35–38.
5. Хабаров Ю. Г., Песьякова Л. А. Аналитическая химия лигнина. Архангельск. Арх. гос. техн. ун-т. 2008. 172 с.
6. Maximov A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions // Contr. Plasma Phys. 2007. V. 46. № 1–2. P. 1–8.
7. Титова Ю. В., Воронова М. И., Максимов А. И. Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 5. С. 817–820.
8. Базарнова Н. Г. и др. Методы исследования древесины. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
9. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. Химия высоких энергий. Т.41. № 6. 2007. С. 513–519.
10. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М: Наука, 2004. 496 с.
11. Оболенская А. В. Химия лигнина. С.- Петербург: ЛТА, 1993. 78 с.
12. Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5–25.

Поступила 10.11.09

Summary

The effect of atmospheric pressure gas discharge generated inside electrolyte solution towards hemp lignin was under study by methods of IR spectroscopy. Lignin solubility was shown to be increased after gas-discharge activation in three times at further chemical treatment. Feasible processes of the interaction of active particles generated in electrolyte solution under discharge action with lignin macromolecule were under the consideration.

ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Часть III. ПРОТЯЖЕННЫЙ ПЛАЗМЕННЫЙ ПОРШЕНЬ

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

Введение. Предложенная в первой и второй частях данной статьи [1, 2] инженерная методика расчета характеристик импульсного коронного разряда (ИКР) в сильно проводящих жидкостях, когда разветвленная корона превращается в сплошное плазменное образование (СПО), была опробована для случая одноострийной и многоострийной электродной системы. Выбранные по данной методике регулируемые параметры генератора импульсов и геометрические размеры электродов в зависимости от параметров среды и требований к параметрам технологического процесса показали надежное соответствие с известными экспериментальными результатами.

Использование ИКР в технологических приложениях позволяет формировать в жидкости поля давлений заданной конфигурации за счет использования большого количества полусферических острий со СПО, распределенных в пространстве [3, 4]. С другой стороны, ИКР со СПО может покрывать протяженные острия произвольной формы [5–7]. Это свойство ИКР позволяет создавать плазменные области практически любой, наперед заданной конфигурации и соответствующие им поля давлений. На рис.1 представлены фотографии, иллюстрирующие зажигание ИКР с плазменными областями различной конфигурации – линейный полуцилиндр, ограниченный диэлектриком, покрывающим металлическую кромку, и полукруг с внешним расширением на дисковом электроде. Кроме создания сложных профилей импульсных давлений в традиционных технологических приложениях таких импульсных разрядов, протяженные плазменные поршни позволяют обрабатывать жидкие среды в плазмохимических реакторах, вовлекая в процесс обработки гораздо большие объемы жидкости, чем при обычном искровом разряде.

Третья часть статьи посвящена разработке инженерной методики расчета технологических параметров ИКР при выбранных параметрах импульсного энергоузла для протяженных плазменных поршней на примере линейного полуцилиндра и внешнего полукруга, формируемых соответствующими электродными системами. Одна из особенностей таких протяженных ИКР со СПО в отличие от рассмотренных ранее – при начальной электропроводности электролита выше 2,2 См/м (проводимость воды Черного моря) разряд из критического может переходить в колебательный при достаточной величине линейного размера протяженного поршня.

Зажигание ИКР, формирующего протяженный плазменный поршень. При разработке инженерной методики расчета ИКР в этом случае появляется условие, связанное с одновременным зажиганием разряда по всей длине острия. Аналогично, как и для одновременного зажигания на многоострийной электродной системе [2], для протяженного острия время формирования плазменного слоя характеризуется временем развития перегретой неустойчивости вдоль всего острия t_n и его сравнением с временем разряда емкостного накопителя C [8]:

$$t_n \ll R_{np} C. \quad (1)$$

Начальное сопротивление промежутка в случае модели полуцилиндрических слоев будет определяться как

$$R_{np} = \frac{1}{\pi \cdot l \sigma_0} \int_{r_{эл}}^h \frac{dr}{r} = \frac{1}{\pi \cdot l \sigma_0} \ln \frac{h}{r_{эл}}, \quad (2)$$

где l и $r_{эл}$ – линейный размер и радиус закругления острия соответственно, h – расстояние до катода (обрабатываемое изделие либо стенка разрядной камеры), σ_0 – начальная электропроводность электролита.

Время развития перегретой неустойчивости согласно [8] и рассматриваемой геометрии определяется как

$$t_n = \frac{\rho_0 c_p}{\alpha} \frac{1}{\sigma_0 E_0^2} = \frac{\rho_0 c_p}{\alpha} \frac{r_{эл}^2 \left(\ln \frac{h}{r_{эл}} \right)^2}{\sigma_0 U_0^2}, \quad (3)$$

где ρ_0 – плотность жидкости, c_p – теплоемкость, α – температурный коэффициент электропроводности жидкости, E_0 – напряженность электрического поля на острие, U_0 – начальное напряжение на емкостном накопителе.

Таким образом, из сравнения этих величин по условию (1) получим максимальный линейный размер острия l_m , на котором гарантированно зажжется ИКР по всей его длине:

$$l_m = \frac{0,1\alpha}{\rho_0 c_p} \frac{U_0^2 C}{\pi \cdot r_{эл}^2 \ln \frac{h}{r_{эл}}}. \quad (4)$$

Оценки максимальной величины l_m для часто встречаемых на практике параметров импульсных энергоисточников ($U_0 = 5 \div 50$ кВ, $C = 1 \div 100$ мкФ, $r_{эл} = 0,5 \div 2$ мм) лежат в диапазоне от 0,01 до 0,6 м, что соответствует экспериментальным данным [5, 7].

По аналогии для зажигания плазменного поршня на дисковом электроде с радиусом R можно получить величину максимального радиуса диска:

$$R_m = \frac{0,1\alpha}{\rho_0 c_p} \frac{U_0^2 C}{2\pi^2 \cdot r_{эл}^2 \ln \frac{h}{r_{эл}}}. \quad (5)$$

Порог перехода разветвленной импульсной короны в разряд со СПО, как и ранее [1,2], контролируется безразмерным критерием [9]:

$$\beta = \frac{\sigma_0 U_0^2 (LC)^{\frac{2}{3}}}{\rho_0 r_{эл}^4}, \quad (6)$$

где L – индуктивность разрядного контура. Критерий β является мерой отношения плотностей потока энергии электрического поля и энергии динамического напора жидкой среды на единицу длины как линейного размера острия, так и длины окружности дискового электрода. Как и для ранее рассмотренных случаев об ИКР со СПО, можно говорить при $\beta > 0,2$.

Расчет гидродинамических параметров ИКР с протяженными плазменными поршнями.

После зажигания ИКР со СПО внутри него резко возрастает давление и плазменная область, расширяясь, вытесняет окружающую жидкость. Уравнение энергетического баланса с учетом модели СПО

в виде расширяющегося полуцилиндра радиусом $a(t)$, объемом $V(t) = \frac{\pi \cdot l}{2} (a(t)^2 - r_{эл}^2)$ и принятыми в [1] допущениями приведено к следующему виду:

$$\frac{\pi \cdot l a(t)}{2(\gamma - 1)} \left[\gamma P_a(t) \frac{da(t)}{dt} + \frac{a(t)}{2} \frac{dP_a(t)}{dt} \right] = N_a(t), \quad (7)$$

где γ – эффективный показатель адиабаты разрядной плазмы, $P_a(t)$ – давление на стенке поршня, а выделяемая в СПО мощность $N_a(t) = I^2 R_a$ выражается через протекающий в разрядной цепи ток I и сопротивление плазмы R_a .

Разрядный ток задается уравнением цепи:

$$L \frac{dI}{dt} + \frac{1}{C} \int_0^t I dt + I(R_a + R_l) = U_0, \quad (8)$$

где R_l – сопротивление слоя электролита, а сопротивление R_a в приближении однородности свойств плазмы по радиусу и длине линейного поршня СПО выражается:

$$R_a = \frac{1}{\pi \cdot l \sigma_a} \ln \left(\frac{a(t)}{r_{эл}} \right). \quad (9)$$

При этом для плазменного образования справедливо искровое приближение, связывающее давление P_a и электропроводность σ_a через искровую постоянную A_s , которая соответствует подводному искровому разряду [10]:

$$P_a = A_s (\gamma - 1) \sigma_a. \quad (10)$$

При достижении максимума мощности, который соответствует для ИКР максимуму давления [5], к моменту времени t_m параметры примут следующие значения: $a(t)=a_m$; $P_a(t)=P_{am}$; $N_a(t)=N_{am}$; $d_{am}/d_{tm}=v_{am}$, и из (7) получим

$$P_{am} = \frac{2(\gamma - 1)}{\gamma} \frac{N_{am}}{\pi \cdot l a_m v_{am}}. \quad (11)$$

Для расчета максимальной мощности при нелинейном характере нагрузки примем, как и в [1], что максимальный ток соответствует максимуму мощности и определяется по характеру электрического разряда емкостного накопителя на нагрузку. Декремент затухания колебаний разряда для симметрии полуцилиндра равен:

$$\delta = \frac{\ln\left(\frac{h}{r_{эл}}\right)}{2\pi\sigma_0 l} \sqrt{\frac{C}{L}}. \quad (12)$$

В этом случае максимальная мощность с учетом (9) и (10) примет вид:

$$N_{am} = \frac{A_s (\gamma - 1) U_0^2 C k}{\pi \cdot l L P_{am}} \ln\left(\frac{a_m}{r_{эл}}\right), \quad (13)$$

где $k = e^{-2}$ для критического разряда ($\delta \approx 1$), $k = B^{\frac{-2\delta}{\sqrt{\delta^2 - 1}}}$ при $B = \delta + \sqrt{\delta^2 - 1}$ для аperiodического разряда ($\delta > 1$) или $k = \exp\left(-\frac{\delta}{\sqrt{1 - \delta^2}} \arcsin \sqrt{1 - \delta^2}\right)$ для колебательного разряда ($\delta < 1$) [11].

С учетом (13) выражение (11) примет вид

$$P_{am} = \frac{(\gamma - 1)}{\pi \cdot l} \left[\frac{A_s U_0^2 C k k^* \sigma_0 \ln\left(\frac{a_m}{r_{эл}}\right)}{\gamma L a_m v_{am}} \right]^{1/2}. \quad (14)$$

Коэффициент k^* связи максимума давления с электропроводностью рассчитан в [1] по данным [12] и принят равным 0,126 м/См.

Проделав аналогичные выкладки для геометрии плазменного поршня в виде полутора, с учетом декремента затухания

$$\delta = \frac{\ln\left(\frac{h}{r_{эл}}\right)}{4\pi^2 \sigma_0 R} \sqrt{\frac{C}{L}}, \quad (15)$$

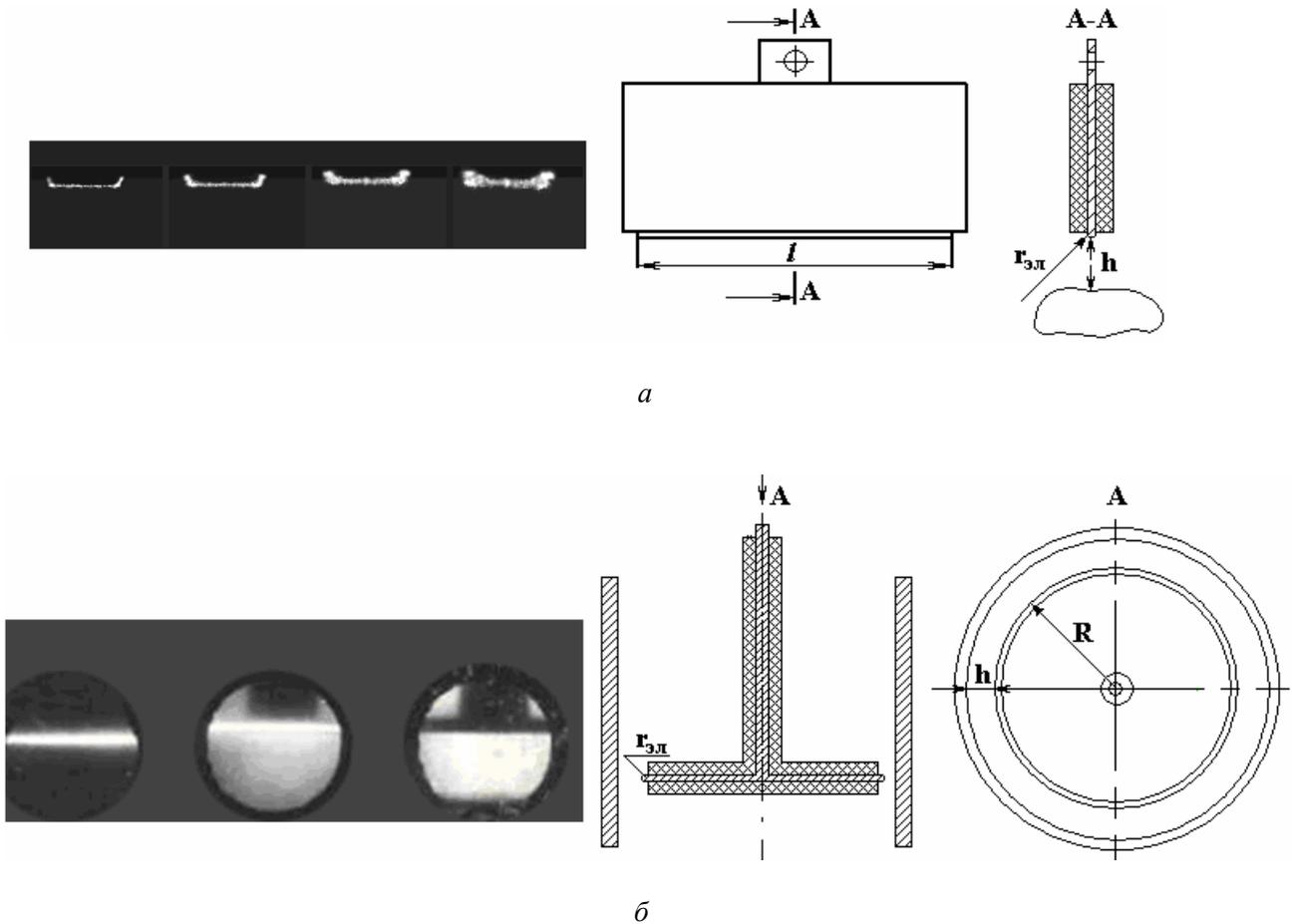
получим

$$P_{am} = \frac{(\gamma - 1)}{\pi^2 R} \left(\frac{(\gamma - 1)^2 A_s U_0^2 C k k^* \sigma_0 \ln\left(\frac{a_m}{r_{эл}}\right)}{\pi^4 \gamma R^2 L a_m v_{am}} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

Параметры волны сжатия, рассчитанные по параметрам плазменного поршня в акустическом приближении [13] на расстоянии r от оси цилиндрической симметрии, имеют распределение вида

$$P_m = \frac{P_{am}}{\sqrt{r}}, \quad (17)$$

где $\bar{r} = \frac{r}{a_m}$, r – текущий радиус цилиндра меняется от a_m до h .



б

Рис. 1. Фоторазвертка процесса динамики протяженного плазменного поршня на линейном (а) и дисковом электродах (б). Время между кадрами 8 мкс (а) и 25 мкс (б)

Тогда при запасаемой энергии в емкостном накопителе $W_0 = \frac{CU_0^2}{2}$ и в приближении линейного закона расширения плазменного поршня до момента достижения максимума мощности получим следующее выражение распределения давления в момент достижения максимума мощности для цилиндрической симметрии:

$$P_m = \frac{(\gamma - 1)}{\pi \cdot l \sqrt{r}} \left(\frac{2A_s W_0 k k^* \sigma_0 \ln(b)}{\gamma v_{am} L} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

и для тора –

$$P_m = \frac{(\gamma - 1)}{\pi^2 R \sqrt{r}} \left(\frac{2A_s W_0 k k^* \sigma_0 \ln(b)}{\gamma v_{am} L} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

где $b = 1 + \frac{v_{am} k l \sqrt{LC}}{r_{эл}}$, $k_1 = 1$ при $\delta \approx 1$, $k_1 = \frac{\ln B}{\sqrt{\delta^2 - 1}}$ при $\delta > 1$ или $k_1 = \frac{1}{\sqrt{1 - \delta^2}} \arcsin \sqrt{1 - \delta^2}$ при $\delta < 1$.

Параметр δ рассчитывается с учетом симметрии плазменного поршня (12) или (15). Неопределенный параметр v_{am} в протяженных поршнях, по экспериментальным данным [7], принимает значение в диапазоне 100–180 м/с, что на порядок меньше, чем для полусферической симметрии развития плазменного поршня [12].

Электроакустический КПД ИКР, показывающий долю энергии, переведенную в акустическую W_{ax} (волну сжатия), определяется как [14]:

$$\eta = \frac{W_{ax}}{W_0}. \quad (20)$$

Зависимость для акустической энергии от P_m для времени, когда давление уменьшается в 10 раз, в цилиндрической симметрии имеет вид [13]:

$$W_{ax} = \frac{2\pi \cdot lr}{\rho_0 c_0} \frac{P_m^2 0,74 \sqrt{LC}^4 \sqrt{f}}{2 \ln(10)}, \quad (21)$$

где τ – время выделения энергии, c_0 – скорость звука в жидкости. Тогда для электроакустического кпд ИКР с линейным плазменным поршнем получим

$$\eta = \frac{1,64(\gamma-1)^2 A_s k k^* \sigma_0 (r_{эл}/b)^{1/4} \ln b}{\gamma \rho_0 c_0 l v_{ам} r^{3/4} \sqrt{\frac{L}{C}}} \quad (22)$$

и соответственно для тора –

$$\eta = \frac{0,26(\gamma-1)^2 A_s k k^* \sigma_0 (r_{эл}/b)^{1/4} \ln b}{\gamma \rho_0 c_0 R v_{ам} r^{3/4} \sqrt{\frac{L}{C}}}. \quad (23)$$

Инженерная методика расчета. Начальными параметрами, определяющими режим ИКР, выступают: U_0 – напряжение заряда емкостного накопителя, C – емкость накопителя, W_0 – запасенная энергия накопителя, L – индуктивность разрядного контура, σ_0 – электропроводность электролита, $r_{эл}$ – радиус закругления острия электрода, h – расстояние от острия до места обработки, ρ_0 – плотность электролита, тип острия электрода – линейный или дисковый.

Константы и физические параметры, используемые в расчете: $A_s = 105 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$ – искровая постоянная; $c_0 = 1400 \text{ м}/\text{с}$ – скорость звука в воде; $\gamma = 1,26$ – показатель ударной адиабаты; $k^* = 0,126 \text{ м}/\text{См}$ – коэффициент, учитывающий влияние электропроводности электролита; $v_{ам} = 102 \text{ м}/\text{с}$ – скорость расширения СПО к моменту максимума тока.

Расчет характеристик ИКР

Шаг I. Расчет условия получения ИКР со СПО на единицу длины электрода (5):

$$\beta = \frac{\sigma_0 U_0^2 (LC)^{\frac{2}{3}}}{\rho_0 r_{эл}^4}.$$

Если $\beta > 0,2$, будет получен ИКР со СПО, если $\beta < 0,2$, необходимо изменить внешние регулируемые параметры U_0 , C , $r_{эл}$ для получения ИКР со СПО.

Шаг II. Расчет максимального линейного размера острия (4):

$$l_m = \frac{0,1\alpha}{\rho_0 c_p} \frac{U_0^2 C}{\pi \cdot r_{эл}^2 \ln \frac{h}{r_{эл}}}$$

или максимального радиуса дискового электрода (5):

$$R_m = \frac{0,1\alpha}{\rho_0 c_p} \frac{U_0^2 C}{2\pi^2 \cdot r_{эл}^2 \ln \frac{h}{r_{эл}}}.$$

Размер электрода необходимо выбрать величиной менее l_m либо R_m . Если он выбран заранее и превышает максимальную величину, то необходимо увеличить параметры U_0 , C или уменьшить $r_{эл}$. После этого необходимо вернуться к шагу I и проверить величину критерия β .

Шаг III. Расчет режима электрического разряда для линейного острия (12):

$$\delta = \frac{\ln \left(\frac{h}{r_{эл}} \right)}{2\pi \sigma_0 l} \sqrt{\frac{C}{L}}$$

или для диска (15):

$$\delta = \frac{\ln \left(\frac{h}{r_{эл}} \right)}{4\pi^2 \sigma_0 R} \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Если $\delta \approx 1$, то следует выбрать коэффициент $k = e^{-2}$, $k_1 = 1$, если $\delta > 1$, то следует выбрать коэффициент $k = B^{\frac{-\delta}{\sqrt{\delta^2-1}}}$, $k_1 = \frac{\ln B}{\sqrt{\delta^2-1}}$, где $B = \delta + \sqrt{\delta^2-1}$, если $\delta < 1$, то следует выбрать коэффициент $k = \exp\left(-\frac{\delta}{\sqrt{1-\delta^2}} \arcsin \sqrt{1-\delta^2}\right)$, $k_1 = \frac{1}{\sqrt{1-\delta^2}} \arcsin \sqrt{1-\delta^2}$.

Шаг IV. Расчет максимального давления на фронте волны сжатия для цилиндрической симметрии поршня (18):

$$P_m = \frac{(\gamma-1)}{\pi \cdot l \sqrt{h}} \left(\frac{2A_s W_0 k k^* \sigma_0 \ln(b)}{\gamma v_{am} L} \right)^{1/2},$$

или для тора (19):

$$P_m = \frac{(\gamma-1)}{\pi^2 R \sqrt{h}} \left(\frac{2A_s W_0 k k^* \sigma_0 \ln(b)}{\gamma v_{am} L} \right)^{1/2},$$

где $b = 1 + \frac{v_{am} k l \sqrt{LC}}{r_{эл}}$.

Шаг V. Расчет электроакустического КПД ИКР с линейным плазменным поршнем (22):

$$\eta = \frac{1,64(\gamma-1)^2 A_s k k^* \sigma_0 (r_{эл}/b)^{1/4} \ln b}{\gamma \rho_0 c_0 l v_{am} r^{3/4} \sqrt{\frac{L}{C}}}$$

или для тора (23):

$$\eta = \frac{0,26(\gamma-1)^2 A_s k k^* \sigma_0 (r_{эл}/b)^{1/4} \ln b}{\gamma \rho_0 c_0 R v_{am} r^{3/4} \sqrt{\frac{L}{C}}}.$$

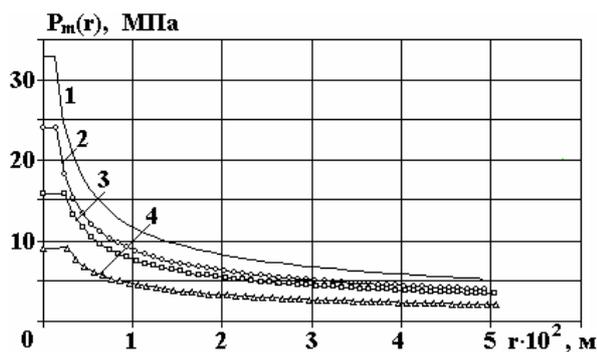


Рис. 2. Расчетные максимальные давления на стенке цилиндрического плазменного поршня и на фронте волны сжатия в зависимости от расстояния до СПО для $C = 3$ мкФ, $U_0 = 50$ кВ, $L = 6$ мкГ, $\sigma_0 = 10$ См/м, $h = 0,1$ м и $r_{эл} = 0,001$ м при различных длинах l (м) линейного электрода ($l_m = 0,247$ м): 1 – 0,02, 2 – 0,04, 3 – 0,1, 4 – 0,2

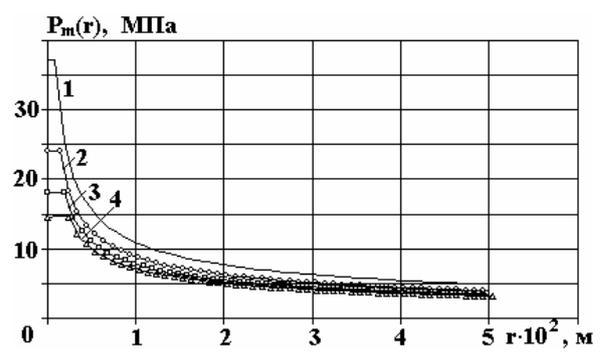


Рис. 3. Влияние радиуса $r_{эл}$ (м) электрода на максимальные давления в зависимости от расстояния до СПО для $C = 3$ мкФ, $U_0 = 50$ кВ, $L = 6$ мкГ, $\sigma_0 = 10$ См/м, $h = 0,1$ м и $l = 0,04$ м: 1 – 0,0005 ($l_m = 0,85$ м), 2 – 0,001 ($l_m = 0,247$ м), 3 – 0,0015 ($l_m = 0,12$ м), 4 – 0,002 ($l_m = 0,073$ м). В скобках указана соответствующая максимальная длина линейного электрода

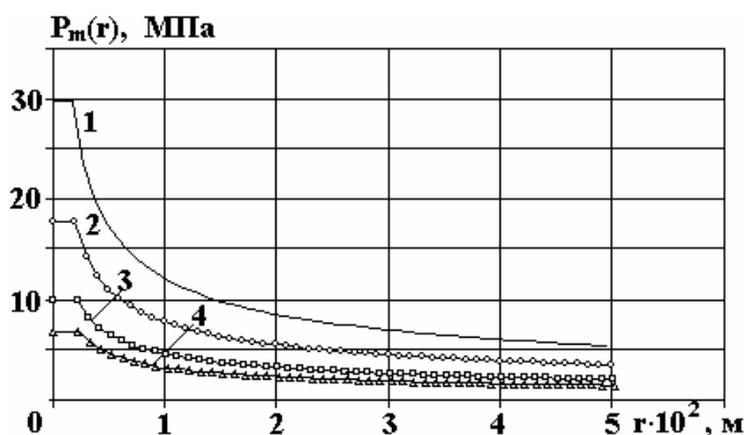


Рис. 4. Расчетные максимальные давления на стенке тороидального плазменного поршня и на фронте волны сжатия в зависимости от расстояния до СПО для $C = 3 \text{ мкФ}$, $U_0 = 50 \text{ кВ}$, $L = 6 \text{ мкГ}$, $\sigma_0 = 10 \text{ См/м}$, $h = 0,1 \text{ м}$ и $r_{\text{эл}} = 0,0005 \text{ м}$ при различных радиусах R (м) дискового электрода ($R_m = 0,137 \text{ м}$): 1–0,01; 2–0,02; 3–0,04; 4–0,6

Результаты расчетов по предложенной методике максимума давлений на стенке протяженных плазменных поршней и давлений на фронте волны сжатия приведены на рис. 2–4 для поршней с цилиндрической и тороидальной симметрией при различных длинах линейного и радиусах дискового электрода, а также от радиуса закругления острия ($r_{\text{эл}}$). Палочки на графиках показывают давления в плазменном поршне. В скобках в подрисуночных подписях приведены максимальные величины l_m и R_m для соответствующих параметров генератора импульсов, рабочей среды и геометрических параметров электродной системы. Анализ результатов показывает, что максимум давления на стенке протяженного поршня примерно в 3 раза меньше по сравнению с ИКР с симметрией полусферы [1]. Однако при удалении примерно на 4–5 см от границы поршня давление фронта волны сжатия почти выравнивается для различных симметрий. Последнее говорит о высоком потенциале возможных технологических приложений ИКР с протяженными плазменными поршнями. Однако электроакустический КПД таких разрядов, рассчитанный по выражениям (22) и (23), составляет менее 1% в отличие от полусферических разрядов с КПД, достигающим при определенных параметрах 8% [1]. В целом характер изменения полученных расчетных параметров соответствует известным экспериментальным данным [5, 7].

Выводы. Представленная инженерная методика расчета характеристик ИКР с протяженными плазменными поршнями позволяет по внешним регулируемым параметрам импульсного генератора в составе технологической электроразрядной установки, с учетом параметров рабочей среды и геометрии электродной системы провести прогнозную оценку давлений на фронте волны сжатия вблизи объекта обработки. Аналогично предложенной методике для рассмотренных в работе цилиндрической и тороидальной геометрии протяженных плазменных поршней могут быть проведены расчеты для произвольной геометрии протяженных острий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский Л.З. Инженерная методика расчета технологических параметров импульсного коронного разряда в сильных электролитах. Часть 1. Одноострийная электродная система // Электронная обработка материалов. 2009. № 5. С. 48–56.
2. Богуславский Л.З. Инженерная методика расчета технологических параметров импульсного коронного разряда в сильных электролитах. Часть 2. Многоострийная электродная система // Электронная обработка материалов. 2009. № 6.
3. Богуславский Л.З., Бристецкий Е.В., Кривицкий Е.В., Петриченко В.Н. Исследование зажигания многофакельного коронного разряда в слабопроводящих электролитах // Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. 2002. Вып. 4. С. 7–15.
4. Ризун А.Р., Богуславский Л.З., Голень Ю.В., Денисюк Т.Д. Разработка и внедрение технологического процесса электроразрядной очистки морских платформ от биологического обрастания // Наука та інновації. 2008. Т. 4. № 6. С. 66–70.

5. *Богуславский Л.З., Кучеренко В.В., Кривицкий Е.В.* Динамика импульсного коронного разряда в водных электролитах. Николаев, 1993. 41с.(Препринт НАН Украины, ИИПТ №22).
6. Деклараційний патент на винахід № 50528А, Україна. Спосіб здійснення електричного розряду в електроліті. Петриченко С.В., Богуславський Л.З., Купрін Д.Є., Петриченко В.М. Опубл. 15.10.2002. Бюл. № 10, 2002.
7. *Петриченко С.В.* Протяженный коронный разряд в сильных водных электролитах // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 58–63.
8. *Жекул В.Г., Раковский Г.Б.* К теории формирования электрического разряда в проводящей жидкости // Журнал технической физики. 1983. Т. 53. Вып. 1. С. 8–14.
9. *Шамко В.В., Кривицкий Е.В., Кучеренко В.В.* Приближенное подобие электрофизических и кинематических процессов при импульсном коронном разряде в сильных водных электролитах// Журнал технической физики. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 30–34.
10. *Кривицкий Е.В.* Динамика электровзрыва в жидкости. К.: Наукова думка, 1986. 206 с.
11. Техніка та електрофізика високих напруг / За ред. В.О. Бржезицького, В.М. Михайлова. Харків: НТУ "ХП" - Торнадо, 2005. 930 с.
12. *Хайнацкий С.А., Шамко В.В., Богуславский Л.З.* Определение скорости прорастания импульсной короны в сильных электролитах // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 42–47.
13. *Шамко В.В., Кучеренко В.В.* Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. Николаев, 1991. 51с. (Препринт НАН Украины, ИИПТ №18).
14. *Калинин А.В., Калинин В.В., Пивоваров Б.Л.* Сейсмоакустические исследования на акваториях. М.: Недра, 1983. 204 с.

Поступила 07.12.09

Summary

It is offered an engineering calculation method of technological parameters of pulse corona discharge with extensive plasma pistons, formed on a linear and disk electrode. A calculation is conducted for maximal pressure on the wall of continuous extensive plasma piston, radial distributing of maximal pressure at the compression wave-front and discharge electroacoustic efficiency for the selectable external adjustable parameters of pulse generator in composition the technological electrical discharge equipment parameters of impulsive generator in composition the technological electro-bit setting, parameters of working environment and working electrode. The parameters calculation for the extensive plasma pistons in symmetry of cylinder and torus is resulted in the third part of work.

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ПЛЕНКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ КИСЛОРОДА С АЗОТОМ

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

Введение

При плазмохимическом травлении полимерных материалов (тканей и пленок) наблюдается эффект загрузки – уменьшение удельной скорости травления материала с увеличением его количества. Эффект загрузки связан с образованием газообразных продуктов гетерогенных реакций и изменением граничных условий для активных частиц [1, 2]. В результате меняются физические параметры плазмы, скорости генерации активных частиц и, как следствие, скорость целевого процесса. Особенности проявления этого эффекта определяются многими факторами, в том числе составом плазмообразующего газа, химическим составом и геометрической структурой полимера. Исследования, проведенные при плазмолизе ткани из волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в воздухе [3] и в кислороде [4], показали следующее. При прочих равных условиях кислородная плазма оказывается более устойчивой к загрузочному эффекту, чем плазма воздуха, – в кислороде при увеличении площади ткани снижение скорости убыли массы и скоростей образования газообразных продуктов травления происходит относительно медленнее. В обоих случаях уменьшаются скорости генерации активных частиц в разряде. В плазме воздуха, кроме того, меняется соотношение потоков активных частиц на образец, в частности, уменьшается относительная доля атомов $O(^3P)$ и соответственно меняется соотношение каналов гетерогенных реакций.

Полученные данные позволили предположить, что эффект загрузки в любом случае должен сопровождаться непропорциональными размерам площади, изменениями содержания различных функциональных групп на поверхности полимера. Действительно, установлено, что при действии плазмы кислорода на поверхность пленки полипропилена (ПП) концентрации всех анализируемых групп увеличиваются в условиях большой загрузки [5].

Целью настоящей работы было исследование влияния эффекта загрузки на кинетику травления и содержание различных функциональных групп при действии плазмы смеси кислорода с азотом на поверхность пленок ПП.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [5]. Детали проведения и параметры экспериментальных исследований те же. Плазмообразующий газ готовили в емкости смешением азота и кислорода, соотношение которых контролировали путем измерения их давления. Более точно состав определяли непосредственно в реакторе по данным масс-спектральных измерений без включения разряда. Давление газа в реакторе составляло 100 Па, ток разряда – 80 мА, линейная скорость потока – 30 см/с в пересчете на нормальные условия, время обработки – 10 мин. За это время оптические плотности кислородсодержащих функциональных групп достигали стационарных значений. Образцы промышленных пленок изотактического ПП (ГОСТ 26996–86) толщиной 70 мкм размещали в виде цилиндра на термостатируемой стенке реактора ($T = 333$ К) в области положительного столба. Длину образующей полимерного цилиндра изменяли в пределах от 1 до 12 см. При этом положение левого края образца оставалось неизменным, а доля поверхности реактора, закрытая полимером, увеличивалась от 2,5 до 30%.

Убыль массы образцов определяли взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла 1×10^{-4} г.

Состав поверхностного слоя ПП исследовали методом Фурье–ИК–спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Использовался спектрометр фирмы Nicolet типа “Avatar-360” (США). Элементом МНПВО служил кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением. Применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см^{-1} . Опорной полосой была полоса валентных симметричных колебаний C–H в $-\text{CH}_2$ -группе основной цепи полимера с максимумом, соответствующим волновому числу 2915 см^{-1} . Результаты измерений оптических плотностей полос усредняли по данным, полученным

не менее чем на пяти образцах, обработанных в плазме в идентичных условиях. Время между извлечением образца из реактора и измерением не превышало 10 минут.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены средние удельные скорости убыли массы пленки W , обработанной в разряде воздуха и кислорода, в зависимости от степени загрузки реактора, а на рис. 2 – их отношение. В воздухе, как и в кислороде, загрузка явно влияет на кинетику процесса деструкции при малых количествах обрабатываемого материала - доле поверхности реактора, занятой образцом, менее 10%. Далее изменения в скорости становятся менее существенными. Данные рис. 2 свидетельствуют, что эффект загрузки реактора материалом проявляется для воздушной плазмы в большей мере, чем для кислородной. Это качественно аналогично тому, что было получено ранее для ткани из волокон ПЭТФ.

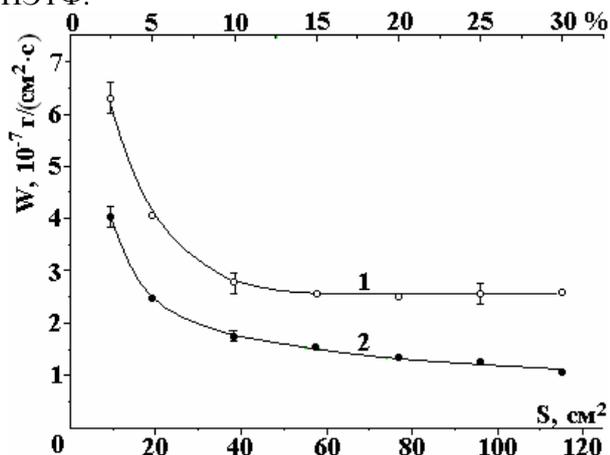


Рис. 1. Скорость убыли массы ПП в плазме кислорода (1) и воздуха (2) в зависимости от степени загрузки реактора

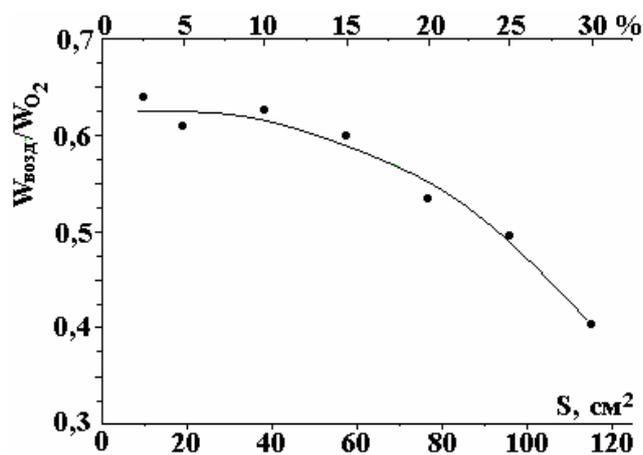


Рис. 2. Отношение скоростей убыли массы ПП в плазме воздуха и кислорода в зависимости от степени загрузки реактора

Дальнейшие исследования проводились в широкой области соотношения $\text{O}_2:\text{N}_2$ в плазмообразующем газе. На основе полученных выше результатов детально были проанализированы образцы с образующей полимерного цилиндра 2 см (доля поверхности реактора, занятой образцом, 5%) и 12 см (доля поверхности реактора, занятой образцом, 30%). Обозначим их как малая загрузка (МЗ) и большая загрузка (БЗ).

Данные о скоростях травления малого и большого образцов при переходе от O_2 к N_2 приведены на рис. 3 ($W_{\text{МЗ}}$ и $W_{\text{БЗ}}$ – удельные скорости потери массы соответствующих образцов), отношение скоростей $W_{\text{МЗ}}/W_{\text{БЗ}}$ – на рис. 4. Как видно, эффект загрузки имеет место во всем диапазоне составов плазмообразующего газа и выражен он тем сильнее, чем ниже содержание кислорода в смеси. С точки зрения интенсивности влияния состава плазмообразующего газа на эффект загрузки в диапазоне составов $\text{O}_2:\text{N}_2$ можно выделить 2 участка.

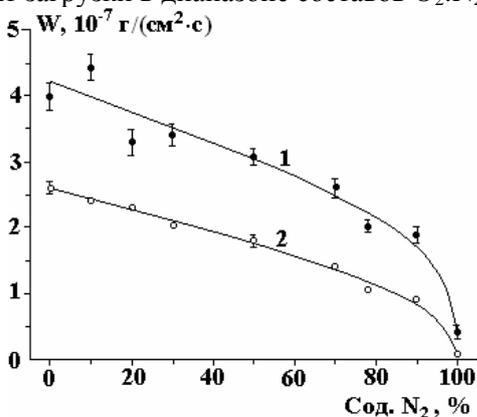


Рис. 3. Скорость убыли массы образцов ПП в зависимости от состава исходного газа: 1 – МЗ, 2 – БЗ

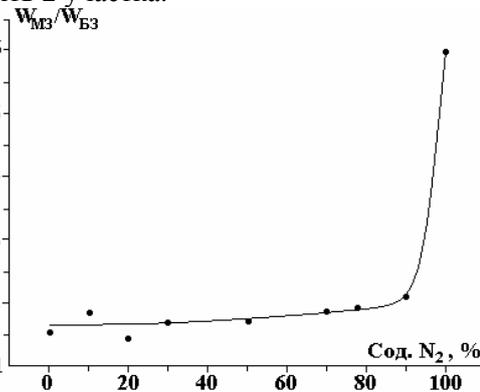


Рис. 4. Отношение скоростей убыли массы образцов ПП, отвечающих МЗ и БЗ, в зависимости от состава исходного газа

На первом участке (содержание O_2 в плазмообразующем газе меняется от 100 до 10%) скорости убыли массы и МЗ, и БЗ уменьшаются почти линейно и относительно медленно – при

снижении доли молекул O_2 в 10 раз скорость травления падает в среднем в 2,5 раза. Как было показано ранее [6], в плазме кислорода окисление поверхности ПП достигается при совместном действии молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и молекул кислорода в основном состоянии, тогда как атомы $O(^3P)$ участвуют как в процессах окисления, так и процессах разрушения кислородсодержащих групп, приводящих к образованию газообразных продуктов. Очевидно, кинетика деструкции полимера на первом участке в значительной мере определяется конкуренцией процессов с участием молекулярного и атомарного кислорода. Действительно, по данным работы [7], полученным для плазмы воздуха, в смеси $O_2:N_2$ наряду с каналом диссоциации O_2 прямым электронным ударом появляются новые каналы диссоциации кислорода - это реакции с участием возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $N_2(B^3\Pi_g)$. В результате поток атомов $O(^3P)$ на стенку реактора уменьшается существенно меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из уменьшения концентрации молекул O_2 в исходном плазмообразующем газе. Метастабильное состояние $O_2(a^1\Delta_g)$ дезактивируется в объеме плазмы при столкновениях с молекулами NO . Появляется большое количество новых частиц, обладающих запасом энергии и способных диссипировать эту энергию, в первую очередь – это колебательно возбужденные молекулы (КВМ) азота. Как следствие, должно расти количество поверхностно-активных центров на поверхности обрабатываемого материала, а значит, и вероятность взаимодействия кислорода с полимером. В итоге, при снижении содержания кислорода в исходном газе становится выше доля газообразных продуктов травления полимера по отношению к реагенту (кислороду), то есть сильнее сказывается эффект загрузки. Разница между скоростями W_{M3} и W_{B3} на этом участке растет медленно ~ от 1,5 до 2 (см. рис. 4), то есть влияние состава исходного газа на эффект загрузки ПП невелико. Для тканого материала при прочих равных условиях взаимное влияние состава газа и площади поверхности полимера проявляется сильнее, поскольку эффективная (реальная) поверхность ткани, подвергаемой действию активных частиц, больше геометрической [4].

На втором участке (содержание N_2 в смеси 90–100%) скорости травления резко падают, отношение W_{M3}/W_{B3} увеличивается ~ от 2 до 6, то есть влияние степени загрузки существенно возрастает. Скорости каналов диссоциации кислорода должны экстремально зависеть от состава газовой смеси как из-за изменения соотношения концентраций N_2 и O_2 , так и из-за изменения электрофизических параметров плазмы. Очевидно, все каналы образования атомарного кислорода при содержании O_2 в смеси ниже 10% начинают закрываться. По данным работы [8], в этих условиях в газовой фазе значительно увеличивается доля продуктов, образование которых требует меньше кислорода (CO и H_2), выход их нелинейно растет, вода из продуктов реакции становится реагентом, при доле N_2 выше 0,95 среди продуктов деструкции ПП появляются молекулы NH_3 , гораздо более интенсивно происходит расходование кислорода в реакциях травления. Усиливающееся взаимное влияние гетерогенных и объемных процессов способствует быстрому нарастанию влияния эффекта загрузки.

При идентификации ИК-спектров образцов необработанного и обработанного ПП использовались данные работ [9–12]. Было установлено, что воздействие плазмы на поверхность ПП приводит к образованию концевых двойных связей винильного (В) и винилиденового (ВД) типа вне зависимости от состава смеси и размеров образца пленки. Об этом свидетельствует появление полос деформационных колебаний групп $C-H$ (910 и 889 см^{-1}) соответственно.

Двойные связи образуются под действием физических факторов плазмы (квантов УФ-излучения, ионной бомбардировки), основной вклад в процессы их гибели вносят молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и отчасти атомы $O(^3P)$ [6]. В плазме смеси O_2 с N_2 по отношению к кислородной плазме уменьшается поток квантов УФ-излучения, связанного с возбужденными состояниями атомарного кислорода. Однако появляется более длинноволновое УФ-излучение ($\lambda=215-350\text{ нм}$), обусловленное преимущественно высвечиванием возбужденных состояний молекулы $NO(A^2\Sigma)$ [7]. Следствием загрузочного эффекта является снижение потока атомов $O(^3P)$ на образец. Из-за изменения соотношения скоростей процессов образования и гибели двойных связей их концентрации на поверхности ПП увеличиваются как с ростом доли N_2 в смеси, так и с ростом степени загрузки (рис. 5). Отношение концентраций двойных связей в условиях БЗ и МЗ практически не зависит от состава газа.

При всех составах плазмообразующего газа, в том числе и в азоте, на поверхности ПП образуются кислородсодержащие группы. В ИК-спектрах обработанных образцов регистрируется увеличение интенсивности поглощения в области $1600-1800\text{ см}^{-1}$, связанного с валентными колебаниями карбонильной группы в различном окружении – в области $1000-1350\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы валентных колебаний связи $C-O$ и деформационных колебаний связи $O-H$ кислот, спиртов и эфиров, и в области $3100-3400\text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям связи

О–Н в спиртах. Наличие кислородсодержащих групп на поверхности, модифицированной в азоте, объясняется следующим образом. Понятие "чистого" азоте является условным, поскольку, по данным масс-спектрального анализа, в нем содержится не менее 0,2% кислорода и примерно столько же паров воды. Кроме того, при зажигании разряда некоторое количество примесей (в основном паров воды) выделяется со стенок реактора, а в результате жестчения электродов в газе может появиться небольшая добавка кислорода.

Образование аммиака в реакциях деструкции ПП в смесях, богатых азотом, свидетельствует о наличии на поверхности, обработанной в этих условиях, азотсодержащих групп. Из них были надежно идентифицированы имины ($\nu=1550 \text{ см}^{-1}$ и $3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ – деформационные и валентные колебания N–Н группы соответственно, 1660 см^{-1} – валентные колебания C=N группы). Возможно также появление первичных аминов ($\nu=1620 \text{ см}^{-1}$ и $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ – деформационные и валентные колебания N–Н группы соответственно). Как видно, полосы поглощения кислородсодержащих и азотсодержащих групп могут перекрываться, что создает трудности в интерпретации результатов.

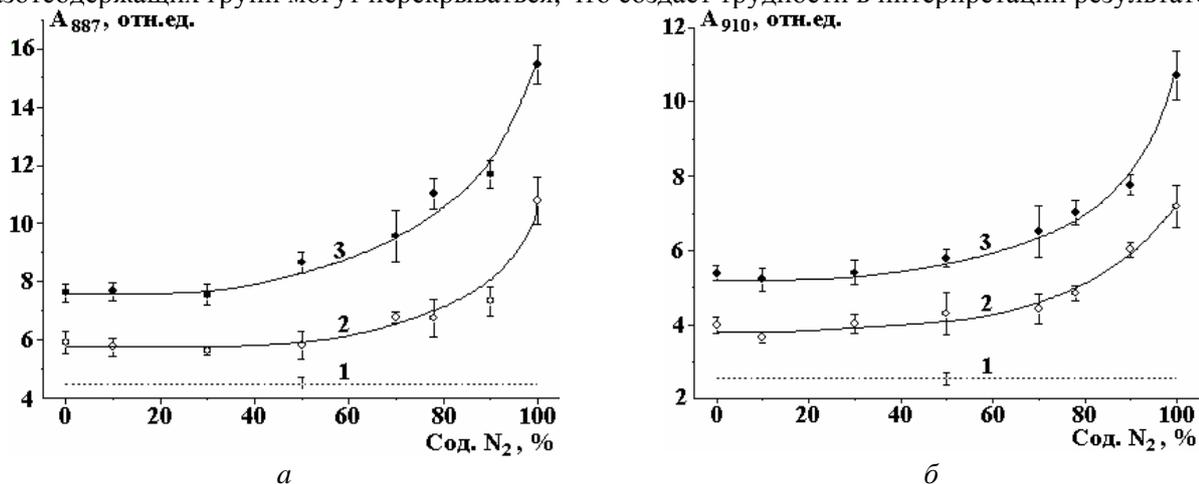


Рис.5. Оптическая плотность полос поглощения деформационных колебаний двойных связей ВД типа A₈₈₇ (а) и В типа A₉₁₀ (б) на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

Данные о характере изменений оптических плотностей ряда полос приведены на рис. 6–8. Из набора карбонильных полос мы рассматривали те, которые не попадают в область поглощения двойных связей ($\nu=1640\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связей C=C) и азотсодержащих групп. Это полоса валентных колебаний карбонильной группы в составе γ -лактонов ($\nu\sim 1766 \text{ см}^{-1}$), сложных эфиров ($\nu\sim 1743 \text{ см}^{-1}$) и кетонов ($\nu\sim 1718 \text{ см}^{-1}$). Широкие полосы валентных колебаний ОН и NH-групп находятся на одном участке спектра. Поглощение, отвечающее $\nu=3340 \text{ см}^{-1}$, качественно отражает картину изменения интегральной полосы. Величина оптической плотности полосы $\nu=1550 \text{ см}^{-1}$ позволяет судить об относительном содержании иминных групп на поверхности.

Анализ полученных результатов показал следующее.

В интервале составов O₂:N₂ выделяются те же 2 участка, что и при исследовании кинетики травления. Это согласуется с тем, что баланс процессов образования и разрушения кислородсодержащих групп определяет в значительной мере скорость травления полимера, с одной стороны, и содержание этих групп на поверхности, с другой. На первом участке (доля O₂ в смеси 100–10%) концентрации соединений, содержащих кислородсодержащие группы, в целом слабо зависят от состава смеси. Увеличение загрузки приводит к смещению баланса в сторону образования этих групп, а значит, и росту их количества в модифицированном слое (см. рис. 6, 7). Азотсодержащие группы на поверхности либо отсутствуют, либо их концентрация относительно мала.

На втором участке (доля O₂ в смеси ниже 10%) концентрации кислородсодержащих групп в той или иной мере быстро снижаются, иногда вплоть до исходных значений (см. рис. 6). Происходит перераспределение этих групп, влияние загрузки на их содержание частично либо полностью пропадает. Наряду с окислением регистрируется азотирование поверхности. Судя по данным рис. 8, концентрация иминов увеличивается быстрее, чем линейно, как с ростом содержания N₂ в смеси, так и с ростом загрузки. В связи с этим можно считать, что в интегральной полосе, отвечающей $\nu=3340 \text{ см}^{-1}$, преобладающим становится поглощение колебаний связи N–Н (см. рис. 7). Если

предположить, что взаимодействие химически активных частиц кислорода, паров воды и азота с полимером происходит по одним и тем же поверхностно-активным центрам, то существует конкуренция процессов окисления и азотирования поверхности полимера. Эта конкуренция особенно явно проявляется при увеличении степени загрузки реактора.

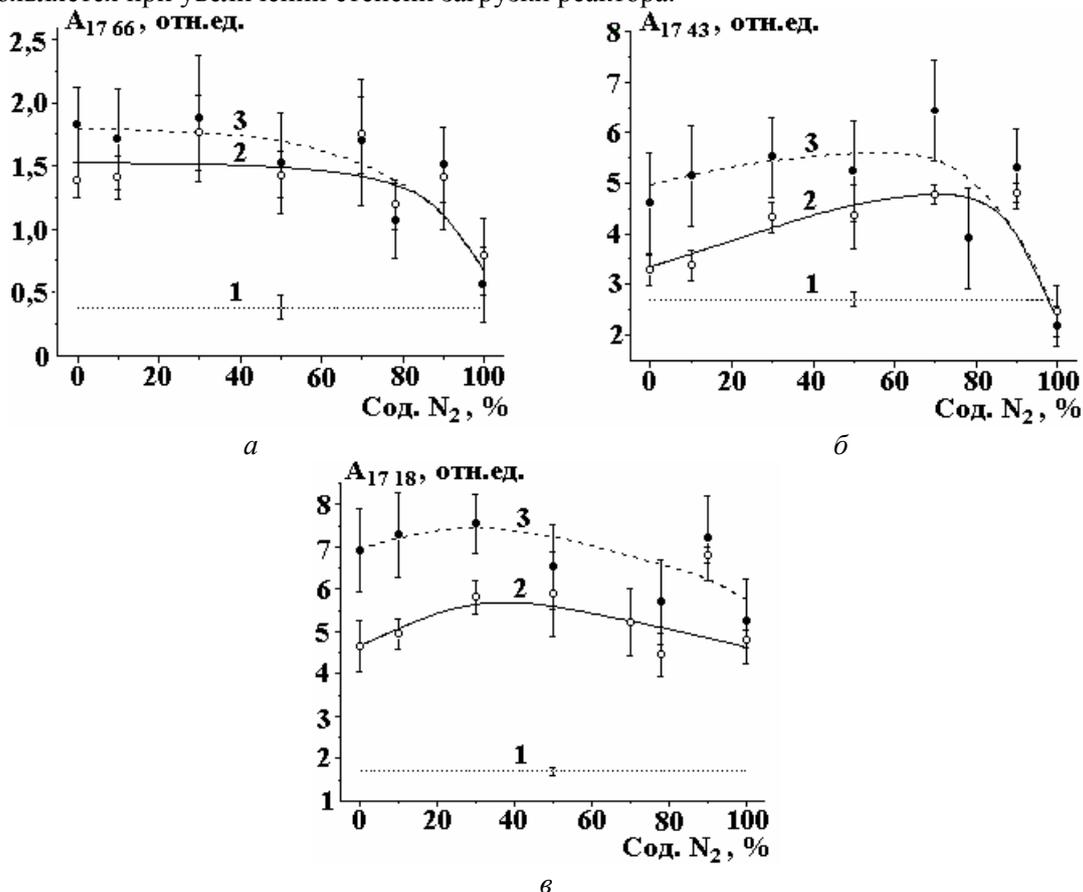


Рис. 6. Оптическая плотность полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп A₁₇₆₆ (а), A₁₇₄₃ (б) и A₁₇₁₈ (в) на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

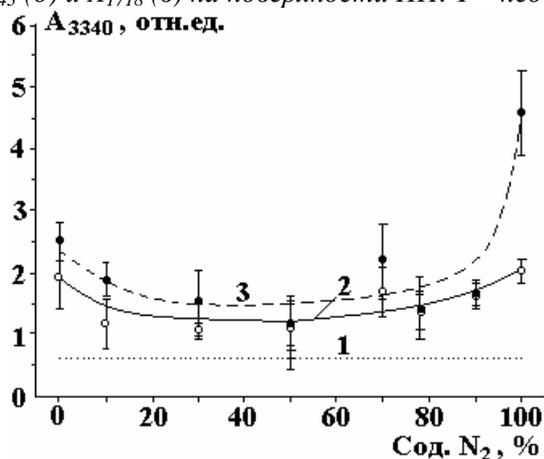


Рис. 7. Оптическая плотность полосы интегрального поглощения валентных колебаний O-H и N-H групп A₃₃₄₀ на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

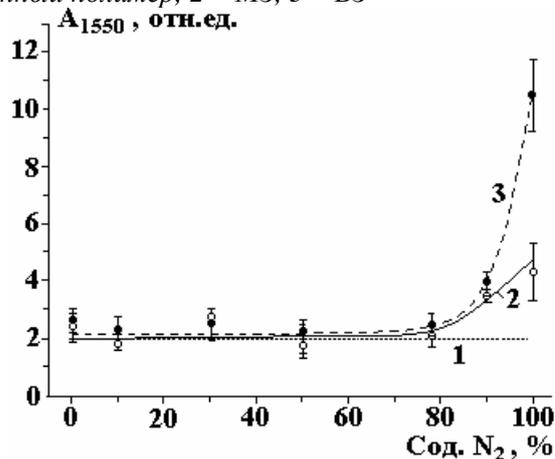


Рис. 8. Оптическая плотность полосы поглощения деформационных колебаний N-H группы в иминах A₁₅₅₀ на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

Выводы

При плазмохимическом травлении пленки ПП в смеси кислорода с азотом во всей области составов исходного газа проявляется эффект загрузки – с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости травления и одновременно растут концентрации функциональных групп (двойных связей – в любом случае кислородсодержащих либо азотсодержащих – определяется составом смеси) на поверхности полимера. Загрузочный эффект в общем случае более выражен тогда, когда исходный газ содержит меньшее количество кислорода. По

степени влияния состава смеси на эффект загрузки весь диапазон соотношений $O_2:N_2$ можно разделить на 2 части. При доле O_2 в смеси от 100 до 10% влияние состава газа на эффект загрузки относительно невелико, кинетика процесса деструкции полимера определяется в основном конкуренцией процессов с участием молекулярного и атомарного кислорода. Увеличение загрузки приводит к росту концентрации кислородсодержащих групп на поверхности ПП, азотсодержащие группы не регистрируются. При доле O_2 в смеси ниже 10% взаимное влияние объемных и гетерогенных процессов значительно возрастает. Из-за дефицита кислорода в реакции травления вступают пары воды, наряду с окислением происходит азотирование поверхности полимера. Имеет место конкуренция процессов окисления и азотирования, которая проявляется тем сильнее, чем больше степень загрузки реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха // Электронная обработка материалов. 2008. № 2. С. 60–66.
4. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из монофиломентных нитей полиэтилентерефталата в плазме кислорода // Электронная обработка материалов. 2009. № 1. С. 48–53.
5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Проявление эффекта загрузки в процессах плазмоокислительной деградации полипропилена // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 2. С. 155–158.
6. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Взаимодействие активных частиц плазмы кислорода с полипропиленом // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 64–68.
7. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер.Б. Т.УШ-1. Химия низкотемпературной плазмы. Москва, 2005. С. 130–170.
8. 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.
9. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Мир. 1966.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Издательство иностранной литературы. 1961.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1957.

Поступила 10.12.09

Summary

The study results of loading effect when acting a low temperature plasma of oxygen – nitrogen mixtures on the surface of polypropylene (PP) film are resulted. Gravimetric technique for research of etching process kinetics was used. The surface properties of PP were characterized by Fourier Transform Infrared by Attenuated Total Reflectance (FT-IR/ATR). Loading effect was appeared in all range of gas compounds. It accompanied by growth of functional groups content in the modified layer. In the general case loading effect is more expressed if the initial gas contents less of oxygen. A degree of this dependence differs strongly in different intervals of $O_2:N_2$ relation owing to extreme kind of changes of active particles flows from plasma in the sample PP. Influence of gas composition on loading effect is relatively small when O_2 portion in mixture constitutes 100-10%. Load extent increase results in growth of concentration of oxygen-containing groups, nitrogen-containing groups were not registered. Interference of heterogeneous and volumetric processes enhances considerably if O_2 portion in mixture is lower then 10%. Water vapors enter into a reactions of etching because of the oxygen deficit. Nitriding of the surface occurs along with oxidation of it. Competition of this processes exhibits more strongly when load extent is increased.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОН-АНИОН- ДЕФИЦИТНЫХ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$ ($x = 0,45$) ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

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

Несмотря на то что соединениям NdSrMnO_3 посвящено много работ [1–5] и составлена диаграмма их состояний [3], интерес к ним остается значительным. Хорошо известно, что магнитные и электрические свойства этих соединений сильно зависят не только от состава, но и от степени кристалличности, от типа подложки и, как следствие, от напряжений, возникающих на интерфейсе [6], от наличия вакансий, имеющих в исследуемом образце, от толщины пленки [7]. Цель настоящей работы – изучение влияния толщины, а также метода напыления (РФ магнетронное [5] и DC магнетронное напыление) на магнитные и проводящие свойства полудопированных NdSrMnO пленок различной толщины с дефицитом ионов марганца и кислорода.

Пленки получили с помощью DC магнетронного распыления с керамической подложки. Мишень изготавливалась по обычной керамической технологии с небольшим дефицитом марганца. Предполагаемая химическая формула мишени (по закладке окислов) $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-y}$. Согласно рентгенографическим исследованиям мишени, она имеет орторомбическую симметрию с параметрами решетки $a=5,4302$, $b=7,6177$ и $c=5,4860$ ангстрем (Å). Дополнительные исследования мишени методом растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализатора на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) показали, что химический состав мишени ближе к формуле $\text{Nd}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{1-y}$ (с x , меньшим 0,1). Пленки напылялись на подложку SrTiO_3 (100). Температура подложки составляла 650°C . По данным рентгеновской дифракции, пленки оказались однофазными с эпитаксиальным ростом «куб на куб» и параметром $a=3,774$ Å. Параметр подложки $a=3,896$ Å, то есть она «сжимает» пленку (параметр $2a$ пленки на 0,9% меньше параметра b мишени). Отжиг полученных пленок проводился при 900°C в течение двух часов на воздухе с последующим медленным охлаждением. Было выращено три пленки: НС-1 (толщиной 60 нм), НС-2 (120 нм) и НС-3 (240 нм). Толщина пленок определялась временем напыления. Толщина пленки НС-2 была измерена интерференционным микроскопом МИИ-4 и равнялась 120 ± 20 нм.

Исследования магнитного момента проводились на SQUID магнетометре, сопротивление измерялось обычным четырехзондовым методом. Рентгенограммы снимались на установке ДРОН.

На рис. 1 приведены полевые зависимости магнитного момента трех пленок, измеренные при различных температурах, а на рис. 2 – температурные зависимости сопротивления этих же пленок. Из рис. 1 видно, что при низких температурах кривые $m(H)$ представляют собой сумму некоторой спонтанной величины магнитного момента и практически линейной по полю зависимости $m(H)$, характерной для антиферромагнетика или для парамагнетика. С помощью экстраполяции этой части магнитного момента к нулевому полю при температуре $T=10$ К получены значения спонтанного момента m_0 , рассчитанного затем в единицах μ_B на формульную единицу (f.unit). Эти величины равны: для НС-1 – 0,96, НС-2 – 1,83 и для НС-3 – 2,31, что меньше значения 3,6, соответствующего полному ферромагнитному упорядочению спинов ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} . Из приведенных данных можно сделать вывод, что при низких температурах состояние пленок является магнитно-двухфазным (МДФ). В антиферромагнитной (АФ) (или парамагнитной) матрице существуют ферромагнитные (ФМ) кластеры, причем размер последних с увеличением толщины пленки также увеличивается. На рис. 3 показаны температурные зависимости m_0 для всех трех пленок. Точку Кюри T_c определяли путем экстраполяции наиболее крутой части зависимости $m_0(T)$ к нулевому значению магнитного момента. Значение температуры Кюри T_c для пленки НС-1 равно 230 К, для НС-2 – 200 К и для НС-3 – 175 К. Таким образом, видим, что с увеличением толщины пленки их T_c уменьшается.

Как видно из рис. 2, все пленки при комнатной температуре имеют низкое сопротивление, которое при понижении температуры увеличивается. За исключением пленки НС-1, в которой максимума $R(T)$ не наблюдается даже при 77 К, в более толстых пленках существует температура максимума T_{\max} сопротивления пленки (порядка 118 К), ниже которой снова наблюдается падение сопротивления. С понижением температуры от 300 К до T_{\max} $R(T)$ носит полупроводниковый характер, а ниже T_{\max} – металлический. Отношение $R_{\max}/R(300 \text{ К})$ для пленки НС-1 больше 2000, НС-2 = 68 и НС-3 = 48, то есть с увеличением толщины пленки это отношение существенно уменьшается, особенно в диапазоне толщин от 60 нм до 120 нм. Обычно величины T_C и T_{\max} близки друг к другу. В нашем случае они существенно различаются. Огромное значение $R_{\max}/R(300 \text{ К})$ для пленки толщиной 60 нм нельзя объяснить возможным “островковым” характером напыления, так как при 300 К их сопротивления отличаются незначительно. Источник, на котором происходит столь сильное рассеяние носителей заряда в тонкой пленке, пока не выяснен.

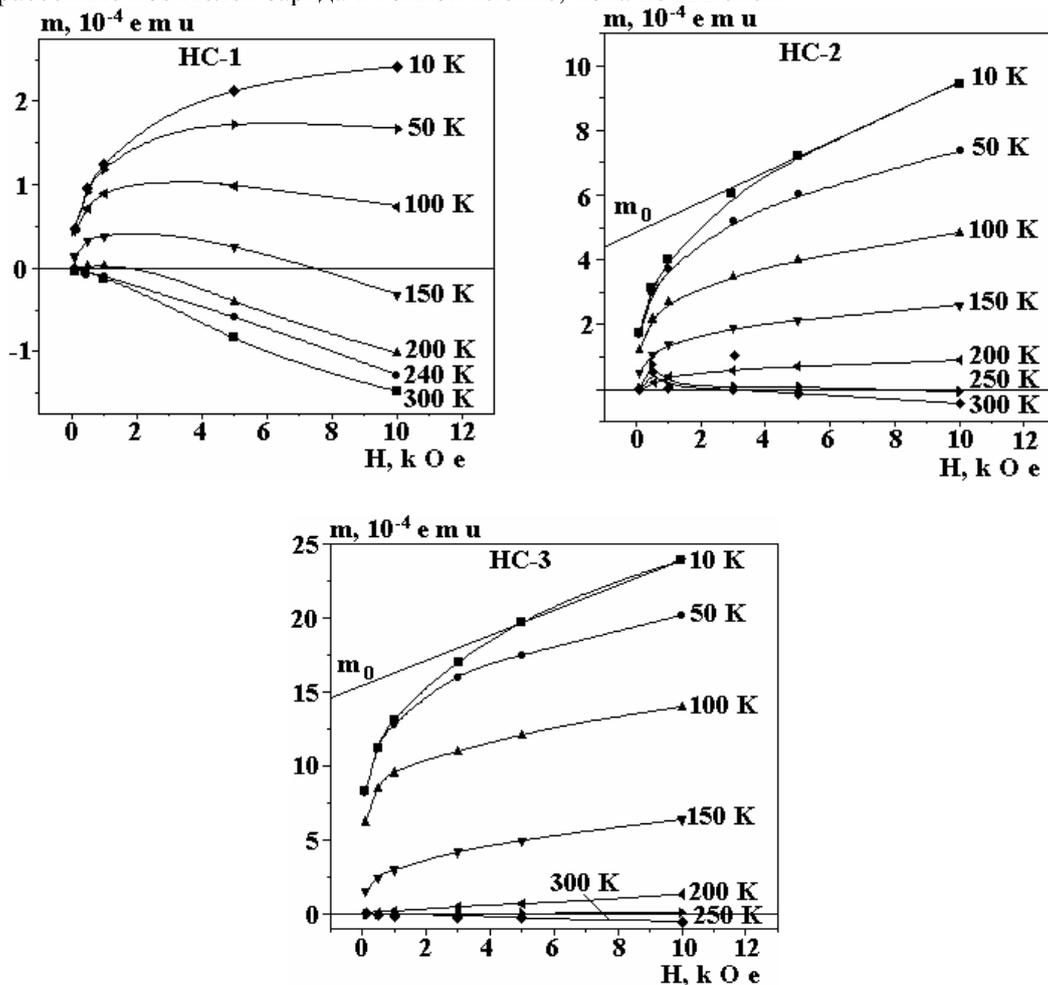


Рис. 1. Полевые зависимости магнитного момента пленок СН-1, СН-2 и СН-3, снятые при различных температурах

Таким образом, магнитные и электрические свойства исследованных пленок указывают на то, что химический состав пленок действительно такой, что при низких температурах должен описываться левой частью фазовой диаграммы (3), то есть областью ферромагнитного металла. При высоких же температурах все образцы имели низкое сопротивление, то есть они не переходили в парамагнитную изолирующую фазу, как показано на фазовой диаграмме (3), а магнитный момент носил диамагнитный характер.

Наиболее интересным результатом проведенных магнитных измерений пленок является обнаружение в них диамагнитных свойств при высоких температурах. Температурные зависимости восприимчивости χ , определенной как отношение $\Delta m/\Delta H$, приведены на рис. 4. При 300 К, наибольшее значение χ в единицах 10^{-8} emu/Oe составляет для пленки НС-1 $-1,48$, для НС-2 $-0,629$ и для НС $-0,45$. Видно, что с увеличением толщины пленки в 4 раза диамагнитная восприимчивость уменьшилась более чем в 3 раза.

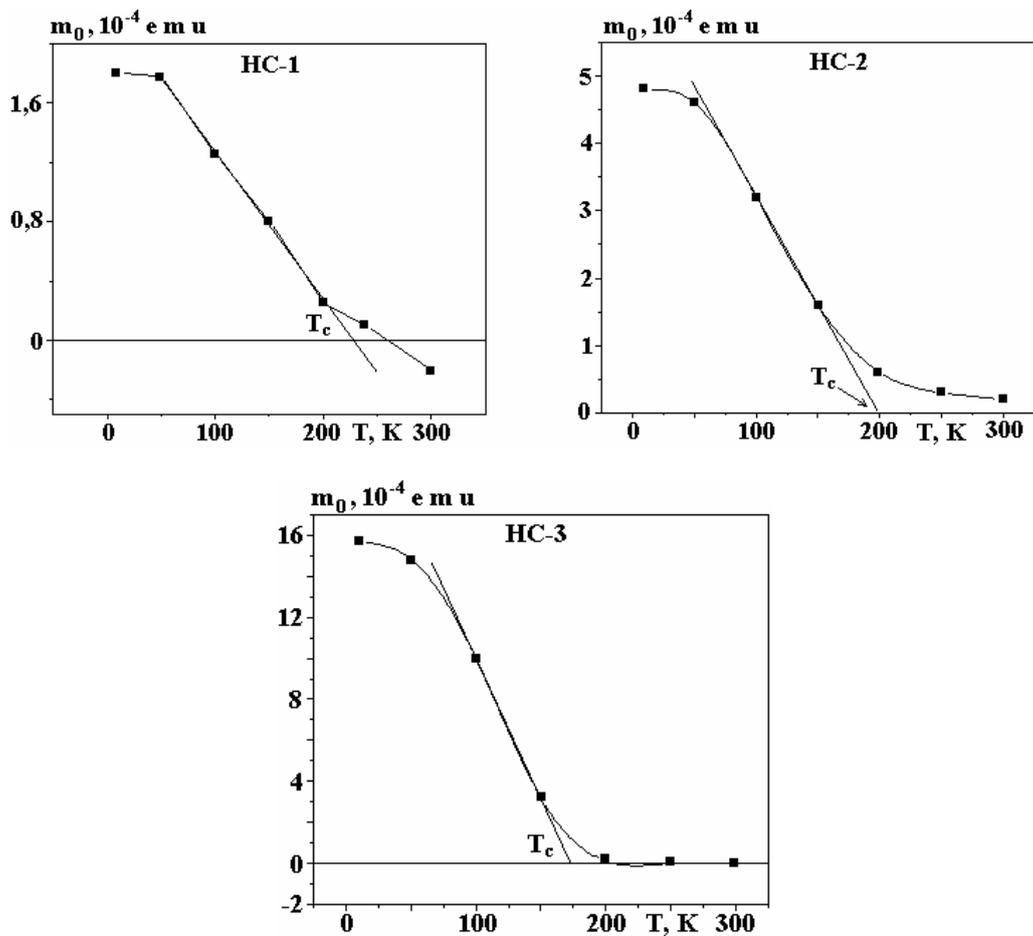


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления пленок CH-1, CH-2 и CH-3

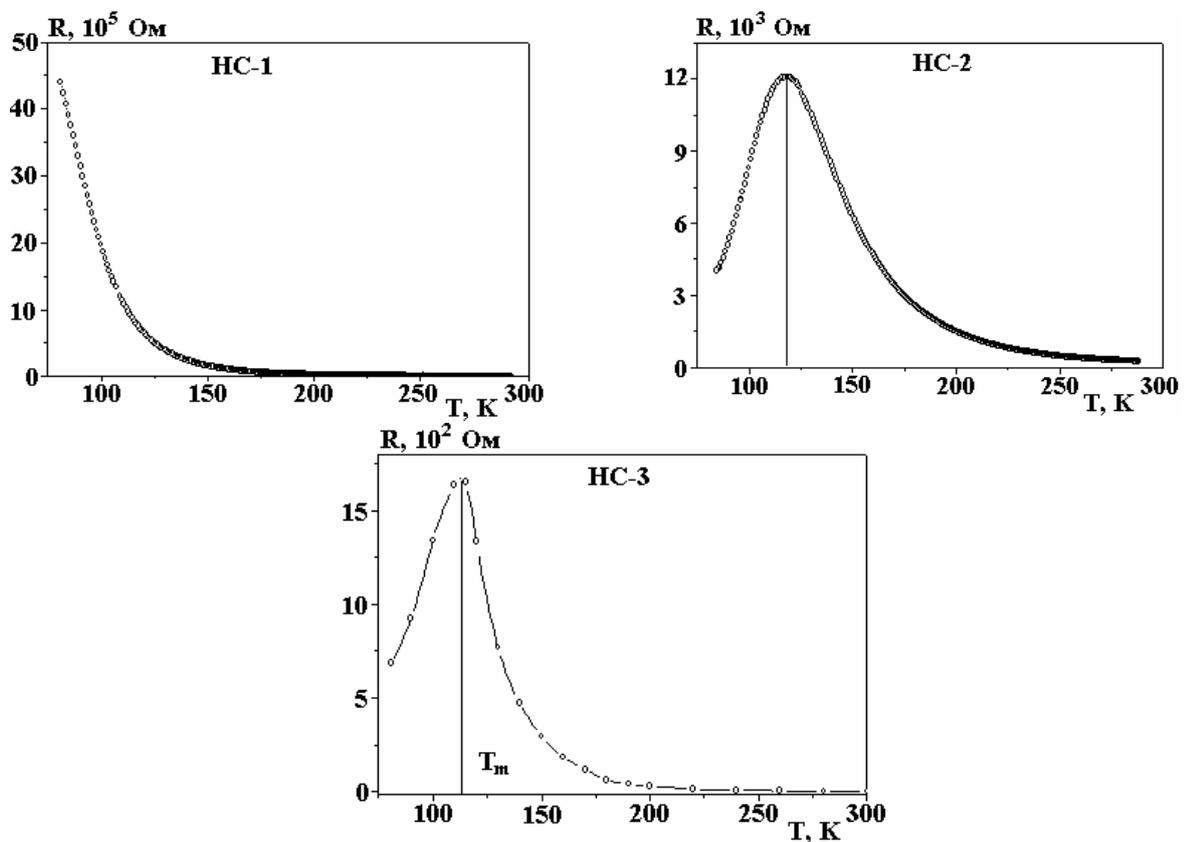


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанного магнитного момента пленок CH-1, CH-2 и CH-3

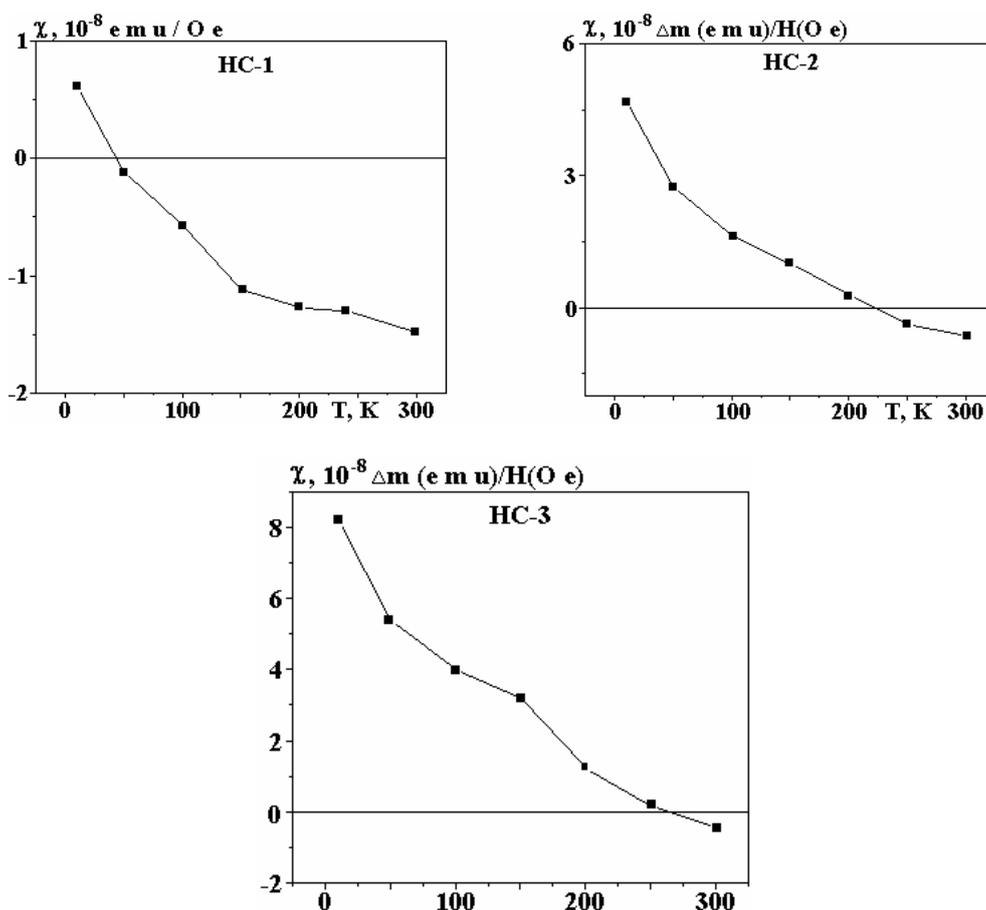


Рис. 4. Температурные зависимости восприимчивости пленок СН-1, СН-2 и СН-3

В NS-1 с повышением температуры происходит скачок магнитного момента от положительной величины к отрицательной в районе 140 К в поле $H=10$ кЭ и в районе 170 К в поле 5 кЭ. В полях 1 кЭ и ниже скачков магнитного момента не наблюдалось. Температура «зануления» восприимчивости увеличилась от 196 К в пленке NS-1 до 253 К – в NS-3.

Причину появления диамагнетизма при высоких температурах в наших пленках, возможно, можно объяснить, если учесть следующее:

1) наблюдаемый диамагнетизм не обусловлен подложкой потому, что если бы она случайно и оказалась диамагнитной, то ее вклад был бы практически одинаков для всех трех пленок, так как ее толщина на четыре порядка больше, чем толщина пленок;

2) сильное уменьшение отрицательного магнитного момента с увеличением толщины пленки, вероятно, можно объяснить возможным существованием вблизи интерфейса некоторого слоя, обладающего диамагнитными свойствами. Подобный слой наблюдался в [5], правда, он был ферромагнитным;

3) диамагнетизм при высоких температурах наблюдался в металлическом стекле [8], где было показано, что особая связь между ФМ частицами и аморфной матрицей может приводить к гигантскому диамагнитному отклику. В нанокристаллическом образце манганита [9] также наблюдался диамагнетизм выше температуры Кюри. Авторы предположили, что он может быть вызван метастабильной нанокристаллической конфигурацией, приводящей к локализации волновых функций электронов с большим радиусом орбит, и возникает в сильно неоднородном напряженном образце. Тогда появление локализованных электронных орбит радиусом десятки нанометров и ограниченных дислокационной сеткой вполне возможно. Т.А. Онищенко [10] показал, что макроскопическая неоднородность кристаллов, связанная, например, с деформациями или другими причинами, приводит к зависимости электронного спектра от пространственных координат. Если глубина пространственной модуляции энергии намного превышает ширину зоны E_0 и если запрещенные энергетические зоны e_g достаточно широки (что в нашем узкозонном материале вполне возможно), то волновые функции электронов должны быть локализованы, и они могут порождать диамагнетизм на несколько порядков больший, чем диамагнетизм Ландау.

Из вышесказанного следует, что необходимым условием существования диамагнетизма является локализация волновых функций электронов, по крайней мере, в отдельных, малого объема участках исследованного образца. Для этого нужна макроскопическая неоднородность образца (или слоя), вызванная напряжениями с образованием сетки дислокаций или другими причинами. В наших образцах на интерфейсе за счет рассогласования размеров элементарных ячеек пленки и подложки возникают напряжения в пленке, образуя сетку дислокаций. С увеличением толщины пленки происходит релаксация напряжений, и сетка дислокаций существенно расширяется. Известно, что в манганитах движение носителей тока осуществляется по внутрислоистым цепочкам Mn-O-Mn. Из-за дефицита ионов марганца и кислорода эти цепочки будут рваться гораздо чаще, чем в бездефицитных образцах, образуя отдельные хорошо проводящие области. Совокупность областей, ограниченных дислокационной сеткой, и областей с хорошей проводимостью может создать необходимую пространственную модуляцию энергии в отдельных областях для локализации электронов. Орбитальный момент таких локализованных электронов, возможно, и является источником диамагнетизма в тонком слое образцов вблизи интерфейса.

В заключение автор благодарит В.П. Пашенко за предоставление мишени, а Ю.М. Николаенко за напыление пленок из этой мишени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawano H., Kajimoto R., Yashizawa H., Tomioka Y., Kuwahara H., Tokura Y. Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$ // *Phys. Rev. Lett.*, 1997, V. 78, pp. 4253–4256.
2. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites // *J. Of Magn. And Magn. Mater.*, 1999, v. 200, pp. 1–23.
3. Kajimoto R., Yoshizawa H., Kuwahara H., Tokura Y., Ohoyama K., Ohashi M. Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*, 1999, V. 60, pp. 9506–9517.
4. Cui C., Tyson T.A., Chen Zh., Zhong Zh. Transport and structural study of pressure-induced magnetic states in $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*, 2003, V. 68, pp. 214417.
5. Prokhorov V.G., Kaminsky G.G., Komashko V.A., Lee Y.P., Park S.Y., Hyin Y.H., Kim J.B., Park J.S., Svechnikov V.L., Pashchenko V.P., Khokhlov V.A. Nonclassical magnetic dynamics and negative exchange bias in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ films // *Fiz.Nizk. Temper. (Soviet)* 2007, v.33, N 8, pp. 889–896.
6. Ogimoto Y., Nakamura M., Takubo N., Tamaru H., Izumi M., Miyano K. Strain-induced crossover of the metal-insulator transition in perovskite manganites // *Phys. Rev. B*, 2005, V.71, pp. 060403(R).
7. Prellier W., Biswas A., Raeswari M., Venkatesan T., Greene R.G. Effect of substrate-induced strain of the charge-ordering transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films // *Appl. Phys. Letters*, 1999, V.75, N 3, pp. 397–399.
8. Wang Y.T., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H., Wang W.L. Unusual diamagnetic response in PrAlNiCuFe metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 2004, v. 85, N 14, pp. 2881–2883.
9. Marcovich V., Fita I., Ruznak R., Martin C., Kikoin K., Wisniewski A., Hebert S., Maegnan, G. Gorodetsky. Metastable diamagnetism in the manganite $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*, 2006, V. 74, pp. 174408.
10. Onishchenko T.A. Diamagnetism of band electrons in macroscopically inhomogeneous crystals // *Pisma Zh. Exper. Fiz (Soviet)* 1981, V. 33, N 2, pp. 93–97.

Поступила 03.11.09

Summary

Magnetic and electroconductive properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$ ($x = 0,45$, y is not defined exactly) films of various thickness have been studied. It is shown that all films shows relatively high conductivity at temperature 300 K and are not paramagnetic isolator as it result from its phase diagram. Temperature dependence of resistance shows semiconductor behavior with temperature decreasing and has a maximum at temperature T_{max} which differs substantially from T_{Curie} . Negative magnetic moment is observed for all studied films at high temperatures. Possible origins of this phenomena are discussed.

Н.И. Кускова, А.Н. Ющишина, А.П. Малюшевская, П.Л. Цолин,
Л.А. Петриченко, А.А. Смалько

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Использование электрического разряда для получения углеродных наноматериалов (УНМ) прочно заняло свою нишу среди других методов [1–3].

Основное достоинство этого метода заключается в том, что в качестве исходного сырья применяются жидкие углеводороды, не требующие специальных способов подачи в реакционную зону, процесс осуществляется при нормальном давлении и комнатной температуре. Кроме того, разрядно-импульсные технологии, основанные на электрическом разряде в жидкости, имеют хорошо разработанные теоретическую [4] и электротехническую базы [5].

Получаемые углеродные материалы, находятся в основном в твердой фазе, а значит, легко выделяются из исходного сырья традиционными методами, такими, как центрифугирование и фильтрование.

Целью данной работы являлось изучение количественных закономерностей процесса электроразрядной деструкции жидких углеводородов с различным содержанием атомов углерода, а также с разной степенью гибридизации атома углерода.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований были выбраны такие вещества: гексан (ч.д.а.), циклогексан (ч.д.а.), циклогесанон (ч.), бензол (ч.д.а.), керосин ТС-1 (ГОСТ 10227-86), уайт-спирит (ГОСТ 3134-78), соляровое масло (ГОСТ 305-82).

Схема разрядной установки приведена на рис. 1. Опыты проводили при следующих электрических параметрах: рабочее напряжение варьировали от 3 до 35 кВ, энергия в импульсе составляла от 100 Дж до 10 кДж.

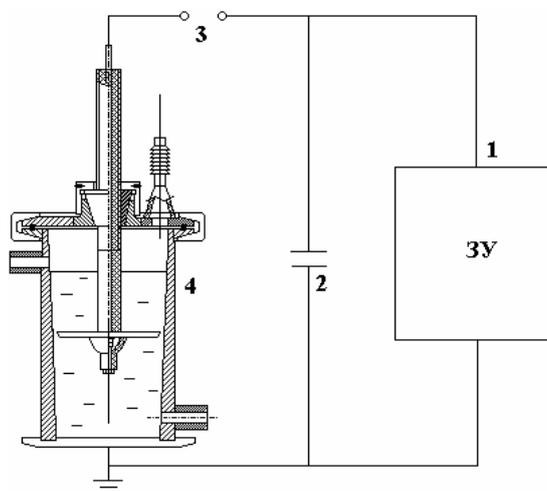


Рис. 1. Схема разрядной установки. 1 – зарядное устройство, 2 – импульсный емкостной накопитель энергии, 3 – коммутатор, 4 – разрядный реактор

Для выяснения изменения состава органических жидкостей в процессе их электроразрядной обработки измеряли показатели преломления (n_D) с помощью рефрактометра универсального лабораторного УРЛ ТУ 25-05-1540-74.

Масс-спектры газов, адсорбированных полученными порошками, регистрировали с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Для осуществления десорбции этих газов порошкообразные образцы нагревали в вакууме. Ионизацию газа в ионном источнике спектрометра осуществляли пучком электронов с энергией 70 эВ. Измерения проводили в интервале $1 \leq m/z \leq 250$, где m/z – отношение массы иона к его заряду, а.е.м.(атомная единица массы).

Выход углеродных наноматериалов определяли гравиметрически после предварительного центрифугирования полученной суспензии (3000 об/мин) и удаления остатка исходной жидкости высушиванием порошка до постоянного веса при температуре 80–100 °С.

Результаты и их обсуждение

При воздействии мощных электроразрядных импульсов тока на жидкие углеводороды возникает область высокого давления и температур, в которой происходят деструкция и разложение молекул углеводородов, их конечными продуктами являются углерод в твёрдой фазе и водород – в газообразной. При этом углерод может выделяться в разных аллотропных модификациях, тип последних, на наш взгляд, должен зависеть от исходного сырья. Можно предположить, что синтез фуллеренов, углеродных нанотрубок, алмаза или карбина из органических соединений, имеющих степень гибридизации одинаковую или близкую к степени гибридизации получаемого материала, будет происходить с минимальными затратами энергии.

В табл. 1 представлены результаты исследований по влиянию длины углеродного скелета жидких углеводородов на выход твердофазных углеродных материалов.

Хорошо видно, что с увеличением длины углеродной цепи выход конечного продукта возрастает практически прямо пропорционально при одних и тех же энергетических затратах. Поэтому если целевым конечным продуктом является смесь углеродных наноматериалов, то в качестве исходного сырья можно рекомендовать соляровое масло. Однако для получения конкретных аллотропных модификаций углерода – фуллеренов, наноалмазов, карбина – необходимо использовать сырьё со степенью гибридизации атома углерода, аналогичной той, которая имеет место в целевом продукте [6].

Таблица 1. Зависимость выхода УНМ от источника углерода при электроразрядной обработке органической жидкости

Источник угле- рода	Количество атомов в моле- куле	Вес сырья, кг	Вес УНМ после ультрацентрифуги- рования, кг	Вес высу- шенного УНМ, кг	Выход УНМ, %
Гексан	6	0,660	0,150	0,015	2,27
Уайт-спирит	10	0,600	0,200	0,023	3,83
Керосин	от 10 до 14	0,660	0,330	0,040	6,06
Соляровое масло	от 11 до 20	0,720	0,380	0,067	9,30

С целью выяснения механизма протекания процесса деструкции углеводородов под действием электрического разряда нами были измерены показатели преломления обрабатываемых жидкостей до и после такого воздействия. Данные этих измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели преломления nD углеводородных жидкостей до и после электроразрядной обработки, измеренные при 20 °С

Источник углерода	Число импульсов	nD до обработки	nD после обработки
Гексан	1100	1,3832	1,3841
Циклогексан	7200	1,4261	1,4296
Циклогексанон	7200	1,4502	1,4502
Бензол	7200	1,5008	1,5037
Керосин	300	1,4406	1,4425
Керосин	1000	1,4406	1,4444

Уайт-спирит	1000	1,4441	1,4439
Соляровое масло + +керосин (1:1)	300	1,4529	1,4541
Соляровое масло + +керосин (3:1)	100	1,4589	1,4595
Соляровое масло + +керосин (3:1)	300	1,4589	1,4590
Соляровое масло + +керосин (3:1)	500	1,4589	1,4599

Незначительные изменения показателя преломления углеводородов свидетельствуют о том, что в процессе электроразрядной обработки образования других жидких углеводородов с меньшим числом атомов С не происходит. То есть образование углеродных материалов происходит, по-видимому, путем полного дегидрирования молекул алканов и может быть представлено таким суммарным уравнением: $C_nH_{2n+2} \rightarrow nC + (n+1)H_2$.

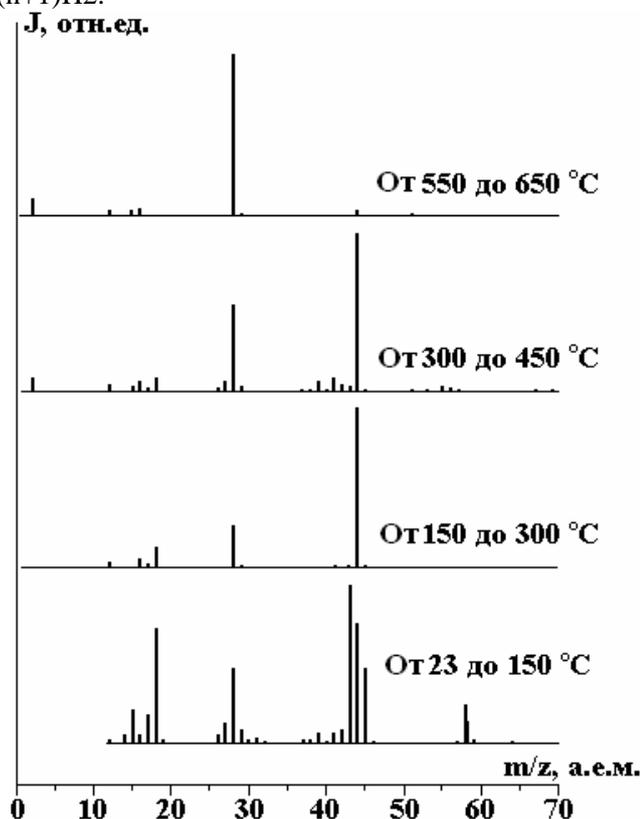


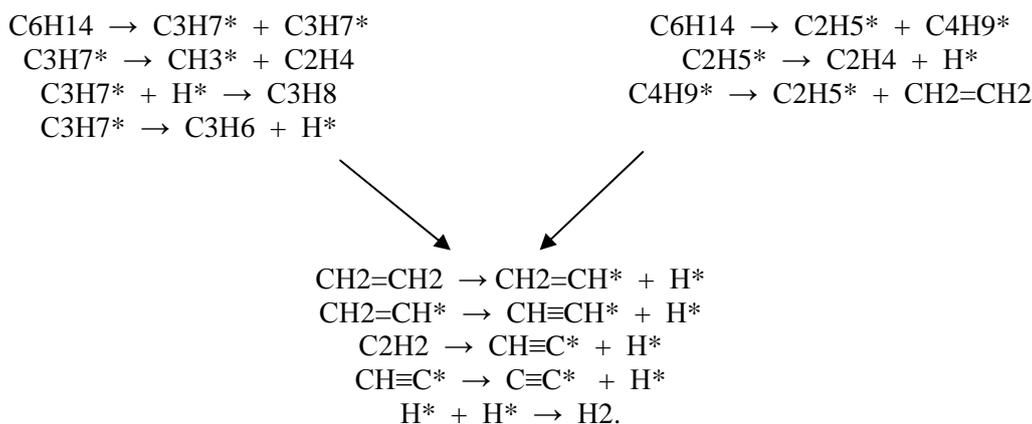
Рис. 2. Масс-спектры газов, выделяемых исследуемым образцом (все спектры нормированы на пик с максимальной интенсивностью)

С целью выяснения состава газообразного продукта нами были выполнены исследования масс-спектров газов, адсорбированных углеродным порошком.

На рис. 2 представлены масс-спектры газов порошка, полученного при электроразрядной обработке керосина. Данные масс-спектрологии позволяют сделать вывод о наличии следующих газообразных веществ, адсорбированных на твердофазный материал: H_2 ($m/z=2$), H_2O ($m/z=18$), C_2H_4 ($m/z=28$), C_3H_6 ($m/z=42$), C_3H_8 ($m/z=44$).

Наличие водорода подтверждает протекание процесса дегидрирования алканов, однако наличие газообразных углеводородов (C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8) свидетельствует о более сложном механизме

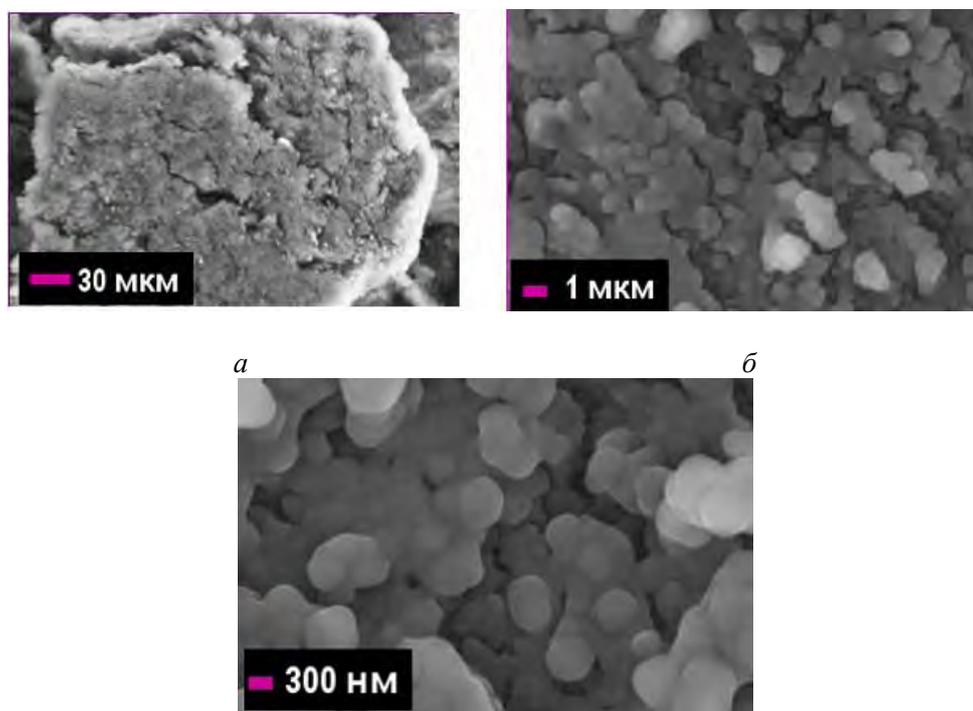
этого процесса. На основании полученных данных, а также принимая во внимание тот факт, что реакции с участием алканов протекают в основном по свободно-радикальному механизму, схему процесса электроразрядной деструкции на примере н-гексана можно представить в виде



(H^* , CH_3^* , C_2H_5^* , C_3H_7^* , C_4H_9^* – радикальные частицы).

Данная схема объясняет как образование твердой фазы С – УНМ, так и состав газообразной фазы. Характерно, что реализация этой схемы приводит к изменению в процессе обработки степени гибридизации атомов углерода с sp^3 (C-C) на sp^2 (C=C) и sp (C≡C). Это должно сказаться на фазовом составе получаемых углеродных наноматериалов.

Из приведенных на рис. 3 типичных для УНМ микрофотографий (полученных электроразрядным методом) хорошо видно, что УНМ имеют развитую поверхность (удельная площадь поверхности составляет $\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$) и сложную иерархическую структуру с размером отдельных составляющих частиц $\sim 100\text{--}200 \text{ нм}$.



в

Рис. 3. Электронные микрофотографии продуктов электроразрядной обработки керосина: а – отдельная частица-агломерат, 30 мкм; б – частица, 1 мкм; в – частица, 300 нм

На рис. 4 приведены обзорные дифрактограммы УНМ, полученных в керосине (верхняя кривая), гексане (средняя кривая) и циклогексане (нижняя кривая), которые характеризуются широкими гало в районе $2\theta \approx 30^\circ$ в $\text{Co K}\alpha$ излучении, что является типичным для аморфных структур.

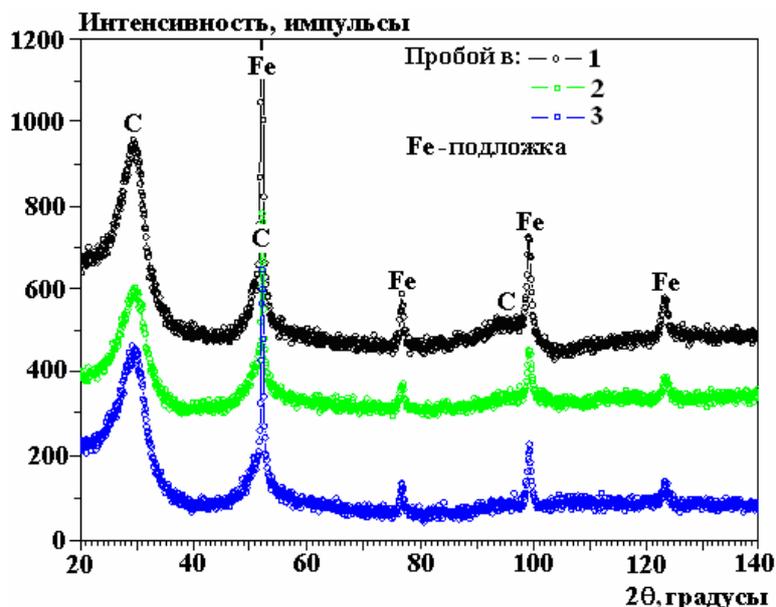


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы продуктов деструкции керосина (1), гексана (2) и циклогексана (3) в результате прохождения электроразрядных импульсов тока, $Co\ K\alpha$ излучение, Fe-подложка

Таким образом, процесс электроразрядной деструкции жидких углеводородов подчиняется следующим закономерностям. Валовой выход продукта увеличивается с ростом углеродной цепи исходного углеводородного сырья: деструкция углеводородов сопровождается образованием твердофазных углеродных материалов с аморфной структурой и газообразных продуктов, содержащих наряду с водородом низшие углеводороды разной степени насыщенности углеродных связей; жидкофазный продукт после обработки не содержит иных жидких углеводородов, кроме исходного.

Полученные данные необходимо учитывать при разработке разрядно-импульсных технологий получения углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат.45181 України, МПК 7 C01B 31/02. Спосіб одержання фулеренів / Л.З.Богуславський, Н.І.Кускова, В.А.Дюпін та ін. (Україна). - №2001064010; Заявлено 12.06.2001; Опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7. – 3 с.
2. Патент 77346 Україна, МПК(2006) C01 B31/06, B01J3/06. Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О.І.Вовченко, Н.І.Кускова, І.С.Швець, Ж.М.Іщенко, С.В.Петриченко, О.А.Якименко (Україна)). - №200503643; Заявлено 18.04.2005; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11. 3 с.
3. Патент 77370 Україна, МПК(2006) C01 B31/06, B01J3/06. Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О.І.Вовченко, В.І.Городян, Н.І.Кускова, Є.П.Разменов, І.С.Швець (Україна)). - №200512866; Заявлено 30.12.2005; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11. 3 с.
4. Кривицкий Е.В. Динамика взрыва в жидкости. Киев: Наук. думка, 1986. 208 с.
5. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наук. думка, 1983. 272 с.
6. Рудь А.Д. Структурное состояние аморфного углерода, полученного методом электрического пробоя углеводородных жидкостей / Л.И. Иващук, Н.И. Кускова, Г.М. Зелинская, Н.М. Белый, В.Н. Уваров // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: XI Междунар. науч. конф., 25–31 августа 2009 г.: Тезисы докл. К.: АНУ, 2009. С. 542–543.

Поступила 08.12.09

Summary

The processes of electrodischarged destruction of liquid carbohydrogens for obtaining carbon nanomaterials have been studied. It has been shown, that the product yield increases with growth of carbon chain length. It has been established, that at the treatment both solid carbon nanomaterials and gas products are formed. The gas products consist of hydrogen and low molecular weight alkanes. At the processes hybridization of carbon atom is changed. This can be influence on the qualitative composition of obtaining carbon nanomaterials.

АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlInS_2$

*Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, г. Баку, АЗ-1143, Республика Азербайджан, msrahim@rambler.ru*

Введение

В литературе имеются данные о значительной концентрации дефектов в анионной подрешетке бинарных и тройных халькогенидов типа A^3B^6 и $A^3B^3C^6$ [1–3]. Этот факт особенно ярко выражен в сульфидах вышеуказанных соединений. $TlInS_2$ – один из немногих полупроводниковых соединений, в кристаллах моноклинной модификации которого наблюдается последовательность несоизмерных и сегнетоэлектрических фазовых переходов. Очевидно, что вакансии, имеющиеся в анионной подрешетке этих соединений, должны отражаться на особенностях электропроводности в температурной области 170–220 К, а также на фотоэлектрических свойствах.

Характерным свойством кристаллов $TlInS_2$ является их способность к образованию дефектов упаковки, очень влияющих на электропроводность этих кристаллов [4, 5]. По всей видимости, такая высокая концентрация собственных дефектов связана с сильной анизотропией сил связей в таких структурах, которая способствует возникновению многочисленных дефектов стыковки слоев, вакансий и дислокаций. Это приводит к нарушению трансляционной инвариантности кристаллической структуры и возникновению локализованных состояний в запрещенной зоне кристалла. Влияние дефектов упаковки на электрические свойства дефектных кристаллов, а также взаимодействие этих дефектов с радиационными дефектами до настоящего времени не изучено.

В данной работе приводятся результаты исследования анизотропии электропроводности кристаллов $TlInS_2$ гексагональной модификации, облученных γ -квантами при комнатной температуре.

Методика измерений

Для исследования были выращены монокристаллы $TlInS_2$ путем отжига монокристаллов моноклинной модификации при 650 К в течение 30 дней. Кристаллы имели n-тип проводимости и обладали удельным сопротивлением $(1-6) \cdot 10^6$ Ом·см. Параметры элементарной ячейки этих кристаллов имеют следующие значения: $a=3,82\text{Å}$, $c=14,85\text{Å}$. В качестве омических контактов использовался индий. Измерения проводились в направлении, параллельном и перпендикулярном оси c кристаллов [6]. Облучение образцов γ -квантами осуществлялось на установке Co^{60} при комнатной температуре. При этом для исключения их нагрева кристаллы охлаждались парами жидкого азота, причем их температура не поднималась выше 290 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости электропроводности кристаллов $TlInS_2$ гексагональной модификации (ГМ) в направлении, перпендикулярном ($\sigma_{\perp c}$) и параллельном ($\sigma_{\parallel c}$) оси c , облученных γ -квантами при 300 К. Как видно из рис. 1, электропроводность необлученных кристаллов в направлении $\sigma_{\perp c}$ в области температур 210–220 К имеет глубокий минимум с энергией активации $E + 0,49$ эВ и при дальнейшем уменьшении температуры претерпевает экспоненциальный рост (кривая 1). При облучении образцов дозами 50 и 100 крад электропроводность кристалла увеличивается и характер зависимости сохраняется, но при этом наблюдается смещение минимума в сторону высоких температур (250 К), в результате его глубина и ширина уменьшаются (кривые 2 и 3). Из рис. 2 также видно, что на кривой зависимости $\sigma_{\parallel c}(T)$ наблюдается минимум в области температур 180–190 К, который также смещается в сторону высоких температур, его глубина и ширина уменьшаются с ростом дозы облучения. Анализ температурной зависимости электропроводности показал, что согласно данным [7, 8] в кристаллах $TlInS_2$ гексагональной модификации различные механизмы проводимости в различных кристаллических направлениях обусловлено влиянием неконтролируемых примесей, осаждающихся на дефектах упаковки. Это, вероятнее всего, служит причиной уменьшения анизотропии электропроводности во всем температурном интервале по мере увеличения дозы облучения.

На рис. 3 приведены зависимости $\sigma_{\perp c}$ и $\sigma_{\parallel c}$ от дозы облучения при комнатной температуре. Как видно из рисунка, при дозах до 30 крад электропроводность кристаллов незначительно изменяется в обоих направлениях. При дозах облучения в интервале 30–120 крад (кривая 1) зависимость $\sigma_{\perp c} \sim f(D)$, проходя через минимум, резко возрастает, в дальнейшем с ростом дозы облучения наблюдается незначительный рост электропроводности. Следует отметить, что в интервале 30–120 крад электропроводность в направлении, параллельном оси c ($\sigma_{\parallel c}$), экспоненциально растет, и далее характер зависимости $\sigma_{\parallel c} \sim f(D)$ повторяется, как и в случае $\sigma_{\perp c} \sim f(D)$. Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 3) показывает, что при облучении малыми дозами нелегированного n -TlInS₂ ГМ вводятся радиационные дефекты типа собственного акцепторного дефекта в объеме и межслоевом пространстве кристалла.

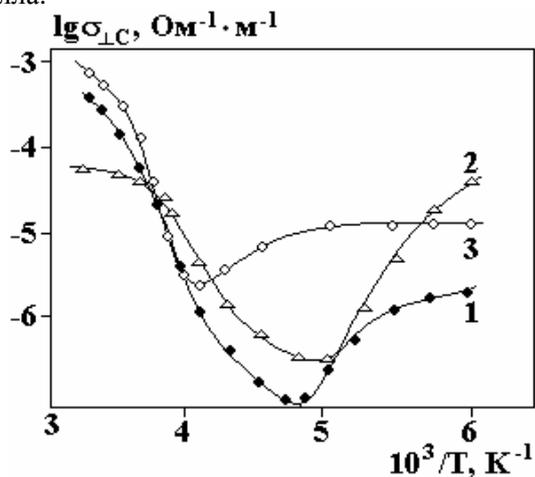


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности n -TlInS₂ ГМ в направлении $\sigma_{\perp c}$ до (1) и после облучения γ -квантами дозой 50 (2) и 100 крад (3)

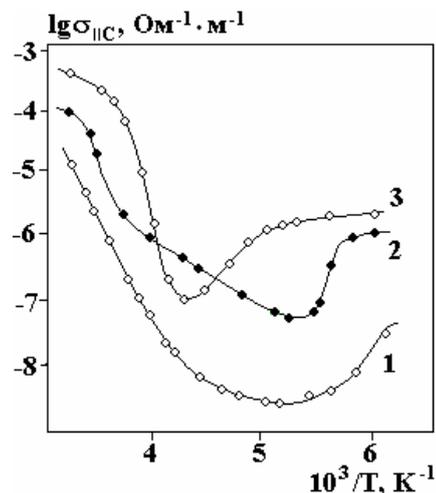


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности n -TlInS₂ ГМ в направлении $\sigma_{\parallel c}$ до (1) и после облучения γ -квантами дозой 50 (2) и 100 крад (3)

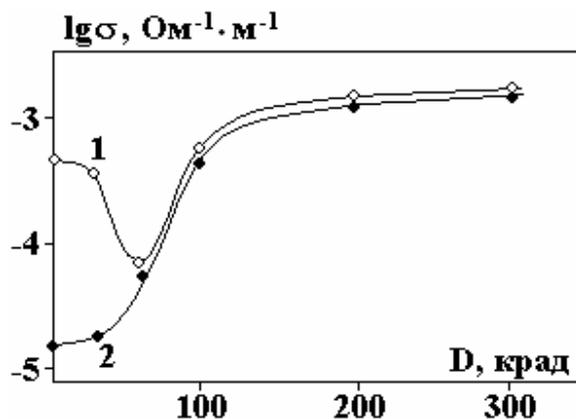


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности (при 293K) n -TlInS₂ от дозы облучения. 1 – в направлении, перпендикулярном оси c ; 2 – в направлении, параллельном оси c

Действительно, полученные результаты свидетельствуют о том, что различие механизмов проводимости в разных кристаллических направлениях обусловлено влиянием неконтролируемых примесей, осаждающихся на дефектах упаковки кристаллов TlInS₂. Указанный характер изменения электропроводности кристаллов n -TlInS₂ ГМ свидетельствует об образовании при облучении в запрещенной зоне TlInS₂ непрерывного ряда глубоких акцепторных уровней [9], принимающих на себя часть электронов. При дальнейшем облучении характер зависимости $\sigma_{\parallel c}$ и $\sigma_{\perp c} \sim f(T)$ изменяется (рис. 1, 2). Это связано с тем, что длительное облучение смещает уровень Ферми ближе к середине запрещенной зоны, радиационные уровни, созданные облучением, оказываются при этом этого уровня. Поэтому при повышении температуры электропроводность растет за счет увеличения концентрации электронов в зоне проводимости. Это и служит причиной уменьшения анизотропии электропроводности во всем температурном интервале по мере увеличения дозы облучения. Уменьшение $\sigma_{\perp c}$ в интервале доз до 60 крад по сравнению с $\sigma_{\parallel c}$ происходит вследствие накопления радиационных де-

фектов в межслоевом пространстве кристалла. Это означает, что накопления радиационных дефектов на межслойных пространствах приводят к искривлению дна зоны проводимости и образованию потенциальных ям для носителей заряда. Увеличение количества дефектов служит причиной разупорядочения в расположении слоев и тем самым способствует росту межслоевого барьера. Широкий диапазон значений анизотропии электропроводности обусловлен присутствием вышеуказанных неконтролируемых примесей, которые, осаждаваясь на дефектах упаковки, вносят разупорядочение вдоль оси c . Дислокация таких примесных включений при термообработке способствует проявлению трехмерного характера „ c “ зоны кристаллов $TlInS_2$ ГМ.

Полученные результаты, в частности спад $\sigma_{\perp c}$ при малых дозах облучения, свидетельствуют о том, что, начиная с некоторой дозы (зависящей от исходной концентрации примесей), наблюдается накопление радиационных дефектов в межслоевом пространстве вдоль плоскости и в слоях. В результате этого уменьшаются подвижность основных носителей и, следовательно, электропроводность в обоих направлениях. При увеличении дозы облучения вследствие взаимодействия радиационных дефектов с исходными неоднородностями происходит образование сложных дефектов, в результате чего электропроводность в обоих направлениях экспоненциально увеличивается. Полагаем, что уменьшение электропроводности при малых дозах в случае $\sigma_{\perp c}$ связано с частичной компенсацией исходного уровня донорного типа. Облучение большими дозами (выше 200 крад) n - $TlInS_2$ ГМ приводит к образованию скоплений радиационных дефектов в межслоевом пространстве и сильной компенсации материала.

Анализ результатов проведенных экспериментов показал, что неравновесные точечные радиационные дефекты, образованные в слоях, мигрируя, скапливаются в межслоевом пространстве и тем самым снижают анизотропию кристалла при высоких дозах облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелег А.У., Плющ О.Б., Алиев В.А. Рентгенографические исследования несоизмеримой фазы в кристаллах β - $TlInS_2$ // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 1. С. 226–230.
2. Керимова Э.М., Мустафаева С.Н., Маггеррамов А.Б. Влияние примесей Ag, Cu и Sn на электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов $TlInS_2$ // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. В.11. С. 1325–1326.
3. Mamedov K.K., Abdullaev A.M., Kerimova E.M. Heat capacities of $TlInS_2$ crystals at low temperatures // Phys. Stat. Sol.(a). 1986. V. 94. № 1. P. 115–119.
4. Алиев С.Н., Наджафов А.И., Алекперов О.А. Получение и исследование свойств гексагонального $TlInS_2$ // Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 621–622.
5. Алекперов О.А., Наджафов А.И. Аномалии диэлектрической проницаемости в политипах моноклинной модификации $TlInS_2$ // Неорган. материалы. 2004. Т.40. № 12. С. 1423–1426.
6. Лысов В.Ф. Практикум по физике полупроводников. М.: Просвещение, 1976. 207 с.
7. Шелег А.У., Иодковская К.В., Родин С.В., Алиев В.А. Влияние γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов β - $TlInS_2$ в области существования несоизмеримой фазы // ФТТ. 1997. Т. 39. № 6. С.1088–1090.
8. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах $TlGaS_2$ и $TlInS_2$ // ФТТ. 1996. Т. 40. № 4. С. 612–615.
9. Мадатов Р.С., Наджафов А.Н., Мамедов В.С., Мамедов М.А. Эффект переключения в монокристаллах $TlInS_2$, облученных γ -квантами // Известия НАН Азербайджана. 2008. Т. 27. № 2. С. 64–67.

Поступила 07.10.09

Summary

Investigations of anisotropy of electric conductivity in the hexagonal crystals of $TlInS_2$, irradiated by gamma-rays are conducted. It is found that at low-dose irradiation (~ 50 krad) the accumulation of radiation defects takes place in the interlayer space as well as in the plane of layers. This results in decrease of $\sigma_{\perp c}$ and $\sigma_{\parallel c}$ electric conductivity. At high-dose irradiation (more than 200 krad) a formation of complex defects takes place due to the interaction between radiation defects with the original inhomogeneities. As a result, electric conductivity in both directions increases exponentially.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.Я. Папченко, Н.А. Попова, В.Г. Чобану, М.К. Болога

ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА

*Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, lpepv@phys.asm.md*

В технологии пищевых производств, связанных с извлечением сока из растительного сырья, важным процессом является разрушение мембран ткани. От степени разрушения мембран клеток растительного сырья зависят выход сока и затраты на его извлечение. Важно и то, чтобы после обработки целлюлозные оболочки клеток не переходили в сок, что затрудняет его извлечение и очистку. Этого можно достичь предварительной обработкой растительного сырья различными физическими методами перед извлечением сока.

Известны различные пути повышения проницаемости клеточных мембран растительного сырья: механическая, тепловая, биологическая и химическая обработка; электрические, магнитные, звуковые, радиоактивные и лучевые методы. Наиболее распространенные механический и тепловой способы обработки растительного сырья. Ферментативный (биологический) применяется редко из-за большой длительности процесса. Электрофизические методы находятся в стадии оптимизации и опытно-производственных испытаний [1–5].

Для электрической обработки пищевых продуктов перспективно использование коротких электрических импульсов, их воздействие обладает рядом преимуществ перед другими электрическими приемами. Концентрация электрической энергии и последующее кратковременное импульсное воздействие на обрабатываемый материал приводят к качественно новым эффектам, которые можно положить в основу разработки высокоэффективных технологических приемов [6–8].

Также перспективны и комбинированные методы воздействия на растительную ткань. Причем на первом этапе, как правило, используется механическое измельчение: дробление, резание в стружку и др. Для винограда перед извлечением сока при получении вина применяется раздавливание ягод с целью обеспечения процесса брожения.

В работе приведены результаты исследования влияния электрических импульсов на проницаемость измельченного винограда.

Получена зависимость удельного сопротивления измельченной массы винограда от удельной энергии, вводимой в зону электроплазмолиза (рис. 1, кривая 1), из которой видно, что увеличение вводимой энергии в диапазоне 0,5–30 Вт·ч/кг ведет к снижению удельного сопротивления измельченной массы. Это в свою очередь свидетельствует о плазмолизе протоплазмы клеток ткани виноградных ягод. Однако удельные энергозатраты на уровне 30 Вт·ч/кг значительны. Поэтому были предприняты исследования для снижения расхода электроэнергии и обеспечения максимальной эффективности электроплазмолиза.

Изучена возможность плазмолиза измельченной массы винограда при предварительном его нагреве до режима, соответствующего традиционной технологии. При переработке красных сортов винограда для интенсификации процесса диффузии красящих веществ из его кожицы в сок применяется настой на мезге с подогревом. Плазмолиз сырья с повышением температуры ведет к снижению величины удельных энергозатрат (рис. 1, кривые 2–4), при температуре 20⁰С они составляют около 30 Вт·ч/кг, а при 60⁰С – всего 3 Вт·ч/кг.

Экспериментально установлено, что технология обеспечивает увеличение выхода сока-самотека по сравнению с контролем на 6%. Выход сока при прессовании измельченной массы после отделения сока-самотека увеличивается до 2% (рис. 2). Содержание красящих веществ в соке, полученном с применением электрообработки, повышается от 1,3 до 1,95 г/л (рис. 3).

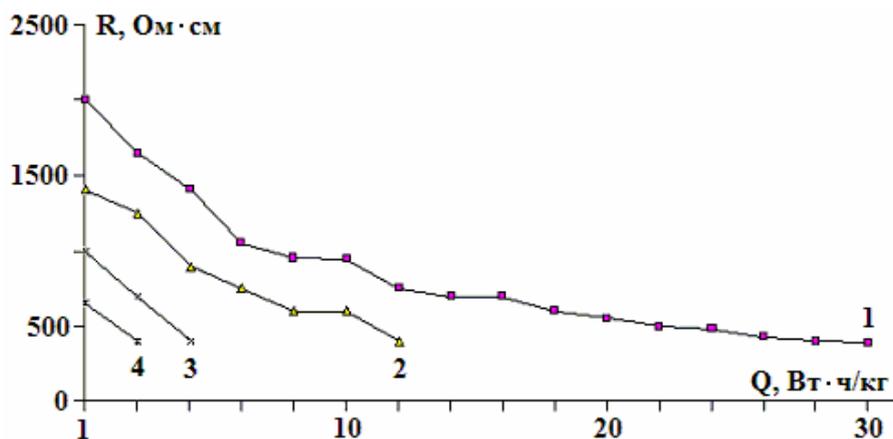


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления дробленой массы винограда от удельной энергии плазмолиза при температурах, °С: 1–20; 2–40; 3–50; 4–60

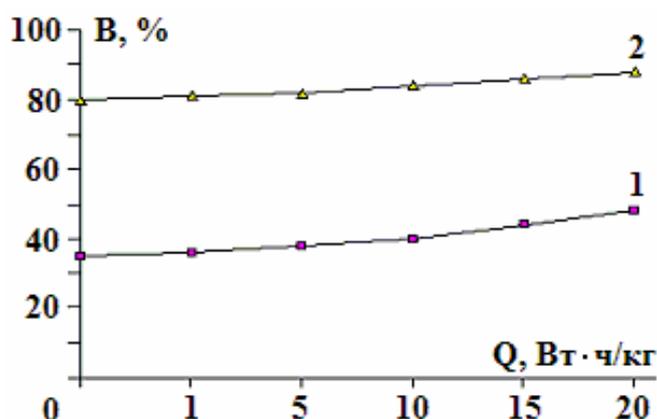


Рис. 2. Зависимость выхода сока-самотека (кривая 1) и общего выхода сока (2) от удельных энергозатрат при электрообработке

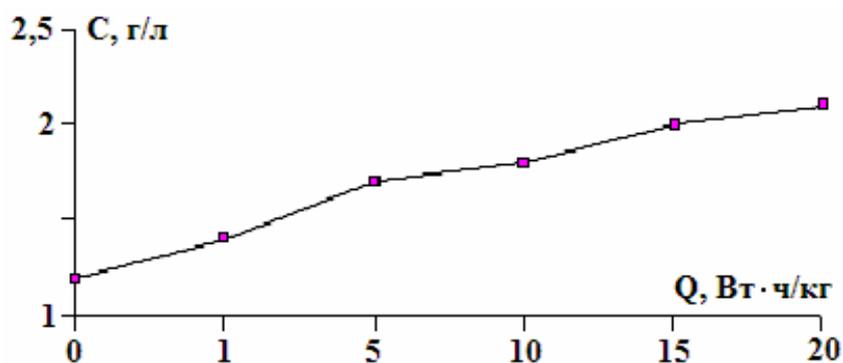


Рис. 3. Зависимость содержания красящих веществ в соке от удельных энергозатрат при электрообработке

Выполнен запланированный эксперимент по изучению влияния удельной энергии плазмолиза и температуры на удельное сопротивление ткани винограда. Использован двухфакторный план, по которому проведены опыты (см. таблицу).

Обработка результатов позволила получить для описания процесса плазмолиза измельченного винограда математическую модель вида

$$R (\Delta W, \text{Вт} \cdot \text{ч/кг}; ^\circ\text{C}) = 62,978 / X_1 + 170,257482 / X_2 + 22,480538 / X_1^3 -$$

$$- 11461 / X_2^2 + 0,007454 / X_1 X_2 - 92,483914 / X_1^2 + 0,013518 X_1^2,$$

где R – удельное сопротивление ткани винограда, кОм·см; X_1 – удельная энергия плазмолиза, Вт·ч/кг; X_2 – температура ткани винограда, °С.

Факторы	Удельная энергия электроплазмолиза ΔW , Вт·ч/кг	Температура, °С
Основной уровень (X_{oi})	6	40
Интервалы варьирования (ΔX_i)	4	20
Верхний уровень ($x_i = X_{oi} + \Delta X_i$)	10	60
Нижний уровень ($x_i = X_{oi} - \Delta X_i$)	2	20
Звездная точка ($x_i = X_{oi} + 1,414\Delta X_i$)	11,6	68,3
Звездная точка ($x_i = X_{oi} - 1,414\Delta X_i$)	0,35	12

Таким образом, электроплазмолиз предварительно нагретой до 60°С измельченной массы винограда позволяет увеличить выход сока-самотека и содержание красящих веществ, снизить затраты энергии на процесс плазмолиза в 6–10 раз по сравнению с традиционной обработкой сырья при температуре 15–20°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bologa M.K.* Электрофизико-химические исследования и технологии в Институте прикладной физики Академии наук Молдовы // Электронная обработка материалов. 2004. № 2. С. 4
2. *Papcenco A.Ia., Popova N.A., Ciobanu V.G., Berzoi S.E., Grecu G.D.* Influența prelucrării electrice a strugurilor „Izobela” asupra extragerii sucului și indicilor calitativi. *Lucrările Conferinței Naționale de Termotehnică.* Ediția a Ploiești, 31.05-01.06. 2007.
3. *Papcenco A.Ia., Popova N.A., Ciobanu V.G.* Electroplasmoliza în tehnologia extragerii sucului din poamă. Conferența fizicienilor din Moldova, CFM -2007.
4. *Popova N.A.* Analiza posibilităților de micșorare a energiei de consum specifice la producerea aperitivelor din conserve de legume. Conferența fizicienilor din Moldova, CFM -2007.
5. *Ciobanu V.G., Bordeianu V., Papcenco A.Ia., Bologa, M.K., Berzoi S.E.* Instalație pentru electropasmoliza materiei prime vegetale cu câmp electric rotativ. Conferența fizicienilor din Moldova, CFM -2007.
6. *Ciobanu V.G., Papcenco A.Ia.* Unele particularități la tratarea preventivă a strugurilor zdrobiți în unificarea primară. Conferența fizicienilor din Moldova, CFM -2007.
7. *Papcenco A.Ia., Popova N.A., Ciobanu V.G., Grecu G.D.* Extractor electric pentru prelucrarea materiei prime vegetale AXIV-a, Conferință cu participare Internațională. „Confort, eficiență, conservarea energiei și protecția mediului” 29–30 noiembrie 2006, București.
8. *Ciobanu V.G., Papcenco A.Ia., Berzoi S.E., Popov N.A.* Instalație pentru electroplasmoliza materiei prime vegetale. A XIV-a, Conferință cu participare Internațională. „Confort, eficiență, conservarea energiei și protecția mediului” 29–30 noiembrie 2006, București.

Поступила 25.08.09

Summary

The results of experimental investigation of electroplasmolysis influence on the juice yield of the red sorts of grapes are presented.

Ф.Ф. Яхьяев, М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Ф.Н. Татардар, Г.Х. Кулиева

УСТАНОВКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ РЕЖИМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

*Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Азербайджан, yafuad@rambler.ru*

Введение

Разработаны высокоинформационные методы и технологические способы модифицирования полимерных материалов и многофункциональных композитов на их основе в условиях действия различных электрофизических, механических, электрохимических и термических факторов [1–5]. Прогнозирование и оптимизирование режимов модификации – актуальные задачи, требующие объединения нескольких измерительных систем определения различных физико-химических эффектов (окисления, свободнорадикального состояния, формирования заряда на границе раздела фаз, кристаллизации, эрозии, межфазных взаимодействий, синтеза активных газообразных низкомолекулярных соединений [6–10]) и параметров модифицирующих факторов (ускоренных электронов, ионизирующего излучения, механического и электрического полей, плазмы электрического разряда различной природы [11–13]). Только комплексное изучение и прогнозирование параметров вышеназванных модифицирующих факторов позволят оптимизировать режимы модификации, в частности кристаллизацию полимерных материалов для целенаправленной вариации их физико-механических, электрофизических, фотоэлектрических, пьезо-, пироэлектрических и электретных свойств.

Методики исследования

Создание комплексной установки для оптимизации режимов кристаллизации композитов полимер–сегнетоэлектрическая керамика в условиях одновременного воздействия температуры и плазмы электрического разряда в воздушной среде между диэлектриками (электротермоплазменная кристаллизация).

На рис.1 приведена принципиальная схема разработанной нами комплексной установки оптимизации режимов плазменной кристаллизации и изучения свойств полимерных композитов.

Сущность идей разработки комплексной установки модификации композитов заключается в определении оптимальных режимов кристаллизации композитов (при одновременном воздействии плазмы электрического разряда и температуры) путем выявления взаимосвязи между параметрами электрического разряда и процессами изменения физико-химической структуры полимерной матрицы и формирования высокозарядового, термо-, электролюминесцентного и пьезоэлектрического состояния в композите полимер–пьезокерамика. Нагретый до температуры плавления композит подвергается действию плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе. При этом в газовой среде и композите могут иметь место процессы, способствующие в конечном итоге формированию высокого пьезоэлектрического состояния:

- внедрение неравновесных носителей электрических зарядов из зоны развития разряда в композит;
- окисление полимерной фазы композита и возникновение центров локализации для внедрённых неравновесных зарядов из плазменных каналов в композит;
- синтез химически активных газовых продуктов в плазменных каналах;
- возникновение ионизирующего излучения из-за рекомбинации носителей электрического заряда;
- возникновение свободнорадикального состояния и развитие окислительно-деструкционных явлений в полимерной фазе композита.

Интенсивность указанных процессов, безусловно, зависит от энергетических параметров (энергии, переносимого заряда) отдельных плазменных каналов. Немаловажными факторами являются также температура и время модификации композита под действием плазмы электрического разряда, неправильный выбор которых сопровождается заметной эрозией полимерной фазы композита и, следовательно, ухудшением физико-химических, термоокислительных, механических, в том числе и пьезоэлектрических свойств. Поэтому комплексная система кристаллизации композитов должна иметь в своем составе функциональные блоки для оптимального задания и целенаправленной вариации следующих электрофизических факторов:

- параметры плазмы электрического разряда (энергия и перенесённый заряд);
- нижний и верхний пределы температуры и скорость её изменения в условиях действия плазмы электрического разряда;
- время плазменной модификации или кристаллизации композита;
- концентрация активных газообразных продуктов (O , O_3 , NO , OH , CO), синтезируемых в каналах.

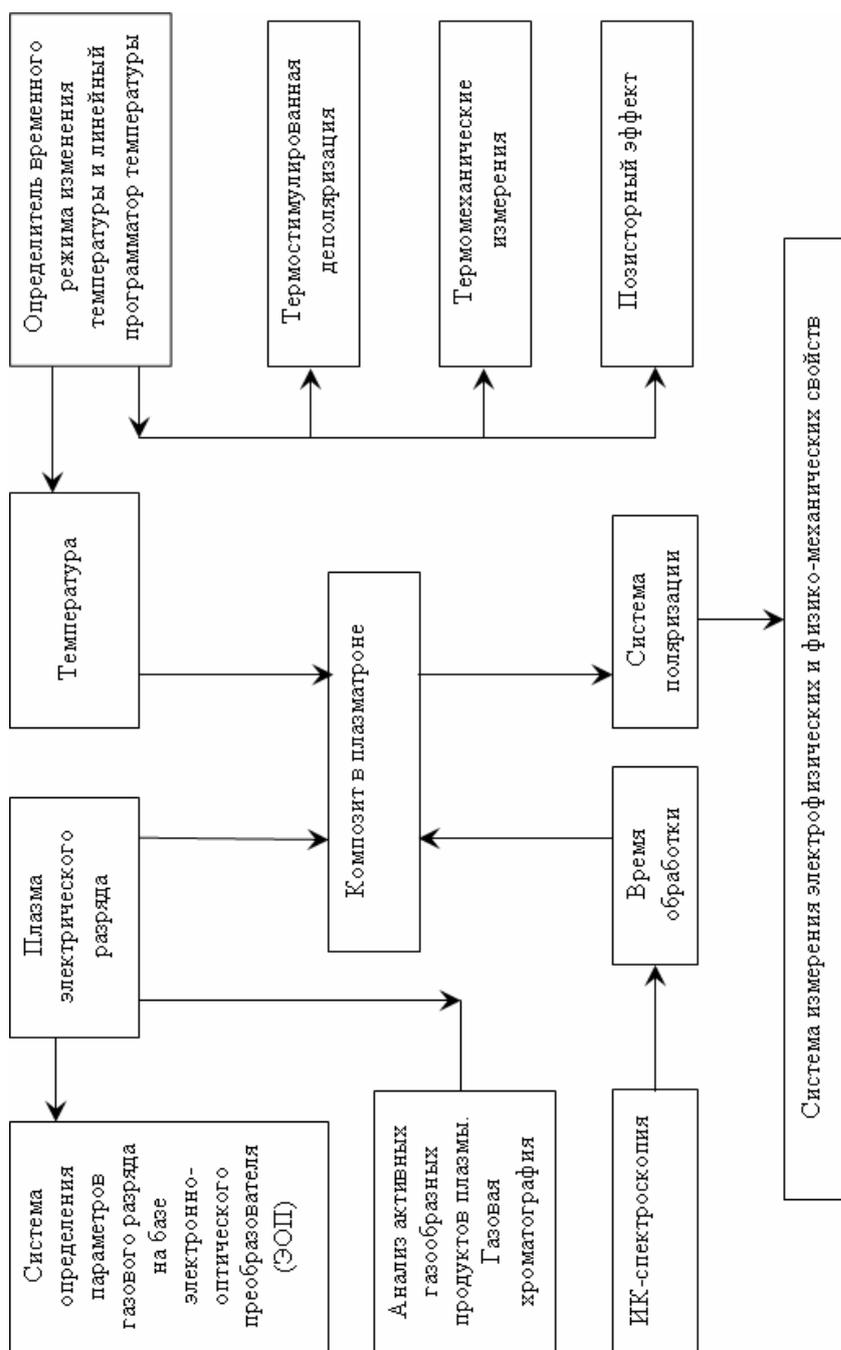


Рис. 1. Технология модификации композитов в условиях одновременного воздействия плазмы электрического разряда и температуры (электроплазменная кристаллизация)

Блок регулирования и измерения параметров электрического разряда (БРИЭР) в электроотрицательной газовой среде между диэлектриками (барьерный разряд – БР).

Такая диэлектрическая структура создана нами с помощью ограничения воздушного зазора исследуемыми композитами: металл–композит–воздушный слой–композит–металл. Разряд в такой диэлектрической среде позволяет равномерно обрабатывать и окислять полимерные фазы композита. Электрический разряд инициирован действием высокого синусоидального направления амплитудой от $12 \cdot 10^3$ до $26 \cdot 10^3$ В и частотой $f=50$ Гц. Параметры разряда варьировались путем изменения диэлектрических характеристик (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ_v) композитов, толщины газовой среды (d) и композита (h), амплитуды приложенного к диэлектрической структуре напряжения ($U_{я}$). Для измерения параметров БР использован метод синхронной регистрации пространственной (электронно-оптическая картина развития канала микроразряда - ЭОП (рис. 2,б)) и временной (осциллограммы импульса напряжения или тока) картины разряда (рис. 2,а). Видно, что каждый разряд сопровождается возникновением дискретно в пространстве и времени микроплазменных каналов. Интегральные характеристики разряда (энергия и заряд за период синусоидального напряжения) определялись методом вольт-кулоновой характеристики. Для этой цели разработана специальная система (синхронизатор), позволяющая запустить осциллограф в момент нулевого значения амплитуды синусоидального напряжения, приложенного к испытательной ячейке. На экране осциллографа наблюдается зависимость заряда Q на электродах ячейки от мгновенного значения напряжения U на нем. Полученная нами зависимость $Q=f(U)$ имеет вид параллелограмма (циклограммы) с четким переходом от одного участка этой зависимости к другому (рис. 3). Однако в процессе исследования было установлено, что циклограммы неустойчивы. Поэтому полученные картины из-за наложения нескольких зависимостей $Q=f(U)$ на экране осциллограммы (рис. 3,а) позволяют с трудом рассчитать напряжение зажигания U_z , энергию и заряд разряда. Для устранения указанных недостатков осциллограф находился в режиме пуска только в течение 0,02 секунды, то есть за один период синусоидального напряжения. Таким образом, на экране осциллографа формируется только одна осциллограмма зависимости $Q=f(U)$ (рис. 3,б).

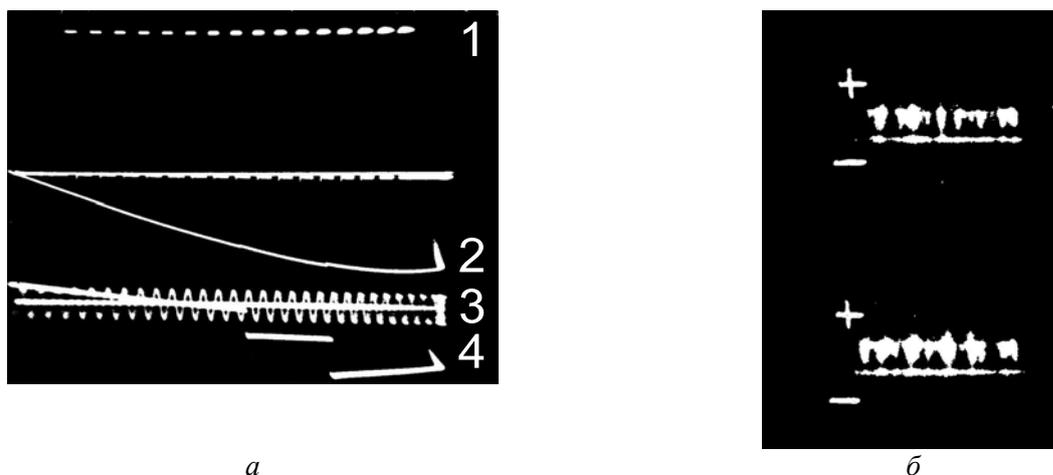


Рис. 2. Синхронно снятые электрические (а) и оптические (б) картины разрядов в газовой среде. 1 – затворный импульс ЭОП; 2 – изменение напряжения на ячейке; 3 – калибрующее напряжение; 4 – импульсы напряжения в момент возникновения отдельных серий микроразрядов

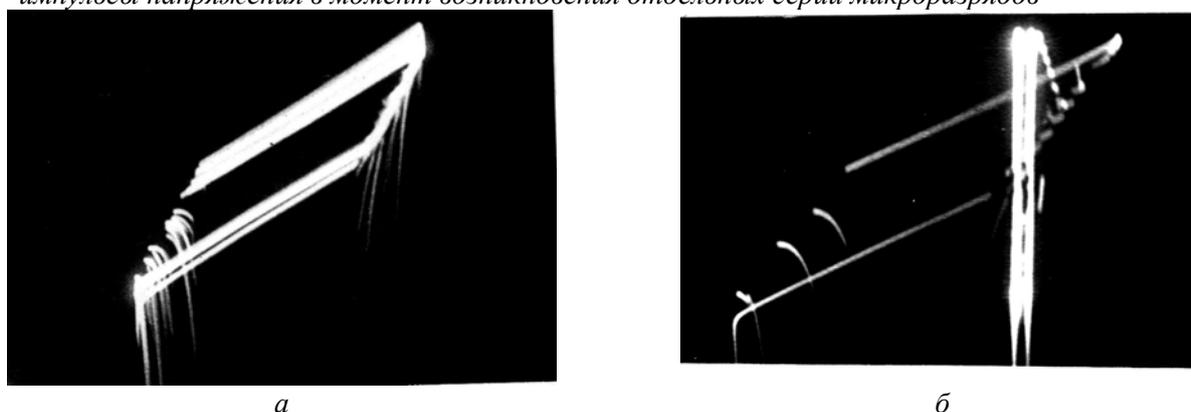


Рис. 3. Вольт-кулоновая характеристика разряда при непрерывном (а) и однократном (б) режимах

Блок выбора температурно-временных режимов кристаллизации, поляризации и линейного нагрева и охлаждения.

Большое значение имеет выбор температурных режимов кристаллизации композитов. Важным является определение температуры плавления композитов и их температурно-временного режима кристаллизации (скорости нагрева и охлаждения) в условиях действия плазмы и механического напряжения. Нами были разработаны установки, обеспечивающие нагрев исследуемого композита по линейному закону с различными скоростями, стабилизацию любой температуры из рабочего интервала. Верхний и нижний пределы рабочего интервала определялись путем применения методов термомеханических (ТМ) измерений и получения спектров тока термостимулированной деполяризации (ТСД). Предусмотрен узел, позволяющий синхронно регистрировать термодеполаризованный ток при механическом воздействии на образец композита. Программный задатчик выполнен по схеме цифроаналогового преобразователя. Скорость нагрева образца устанавливается изменением частоты следования тактовых импульсов. В режиме стабилизации генератор тактовых импульсов отключается от задатчика температуры. Основные технические характеристики программного регулятора температуры приведены в [14]. Методами ТСД, ТМ и регистрацией температурной зависимости удельного сопротивления композита (позисторный эффект) (рис. 4) определены нижний (393К) и верхний (433К) пределы температуры композитов полиолефин–пъезокерамики и галогенсодержащий полимер–пъезокерамики. Нижний предел температуры при кристаллизации соответствует температуре первого максимума спектра ТСД (рис. 4, кривая 1). Верхний предел температуры для осуществления плазмотермокристаллизации определяется усреднением температур, соответствующих второму максимуму спектра ТСД (рис. 4, кривая 1), заметному росту деформации ε_d термомеханической зависимости $\varepsilon_d=f(T)$ (рис. 4, кривая 2) и максимуму удельного сопротивления ρ_v зависимости $\rho_v=f(T)$ (позисторный пик, рис. 4, кривая 3), и заметным уменьшением плотности (рис. 4, кривая 4) композита.

Система определения оптимального времени обработки композитов.

Система определения оптимального времени обработки композитов в условиях действия плазмы электрического разряда основана на инфракрасных спектрах, полученных спектрометром. Изучаются изменения оптической полосы поглощения кислородсодержащих групп (С=О, ОН, С-О-С), появившихся в ИК-спектре композита при плазменной кристаллизации. С увеличением времени плазменной кристаллизации композита оптическая плотность поглощения указанных групп сначала растет, а затем стремится к насыщению. Время, необходимое для достижения полосы поглощения кислородсодержащих групп к насыщению, выбирается как оптимальное время модификации композитов.

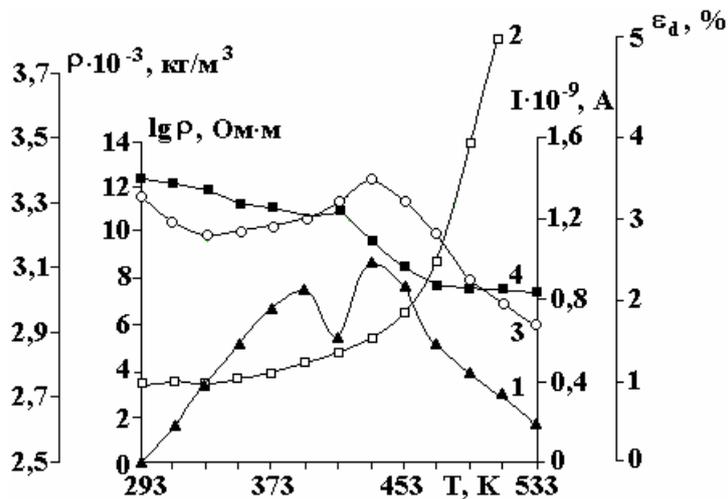


Рис. 4. Спектр термостимулированного деполяризованного тока (1) и термомеханическая кривая (2) композита ПЭВП-ТБ; температурные зависимости удельного сопротивления (3) и удельной плотности (4) композита ПЭВП-ТБ

Системы поляризации и измерения электрофизических и физико-механических свойств плазмокристаллизованных композитов

Системы поляризации и измерения электрофизических и физико-механических свойств плазмокристаллизованных композитов – конечными функциональными узлами комплексной установки оптимизации режимов процесса кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда. Оптимальные режимы поляризации (напряженность электрического поля E_n , температура T_n и

время t_n поляризации) пьезоэлектрических композитов определяются блоками регистрации спектра ТСД и позисторного пика (ПП). Блоки регистрации ТСД и ПП позволяют определить энергию активации E_a и концентрацию зарядов, стабилизированных в процессе электротермополяризации на локальных уровнях квазизапрещенной зоны полимерной матрицы композита. Они позволяют также определить величину потенциального барьера на границе раздела фаз (полимер-сегнетоэлектрик) композита.

Блок регистрации активных газообразных продуктов разряда основан на базе газового хроматографа типа «Кристалл-2000М».

Определяется концентрация активных газовых продуктов, синтезируемых в плазменных каналах разряда, в зависимости от энергетических параметров микроразрядов.

Заключение

Разработанная установка дает возможность определять оптимальные режимы плазмокристаллизации и электротермополяризации композитов, а также параметры разрядов в системе диэлектрик–газ–диэлектрик, под действием которых осуществляется кристаллизация полимерных композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин Ю.Е., Пономоренко А.Т., Ситников А.В., Стогней О.В. // Физика и химия обработки металлов. 2001. № 5. С. 14–20.
2. Яфаров Р.К. Получение наноалмазных композиционных материалов в плазме микроволнового газового разряда низкого давления // ЖТФ. 2006. Том 76. В. 1. С. 42–48.
3. Нильсон Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. М.: Химия, 1978.
4. Берлин Ал.Ал., Тополкараев В.А., Баженев С.Л. // Сб. научных тр. Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования. Л.: ФТИ, 1987.
5. Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Т., Мусаев С.Н., Керимов Э.А. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда // ФТТ. 2005. 47, 4, 686.
6. Абрамов Р.Х., Багиров М.А., Малин В.П., Осолонов В.А. О роли озона в изменении структуры полимерных материалов // ВМС, 1974. Сер. Б., 16, 8, 604.
7. Поверхности раздела в полимерных композитах / Под ред. Э. Плюдемана. Мир, М.: 1976. 299 с.
8. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.В., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер-пироэлектрическая керамика // ФТТ. (2007). 49. 5. 877.
9. Курбанов М.А., Керимов М.К., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Влияние кристаллохимических параметров пьезофазы на пьезо- и пироэлектрические свойства композита полимер - пьезокерамика // ВМС (2006). сер. Б, 48, 10, 1892.
10. Курбанов М.А., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Роль неупорядоченности полимерной фазы в формировании сильного локального поля и пьезоэлектрического эффекта в композите полимер-пьезокерамика // ВМС. 2004. Сер. Б, 46, 12, 2100.
11. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. Исследование электрического разряда в воздухе между электродами, покрытыми диэлектриками. ЖТФ. Т. 16. № 6. 1971. С. 1287–1292.
12. Багиров М.А., Бурзиев К.С., Курбанов М.А. Исследование энергетических характеристик разряда, возникающего в воздухе между диэлектриками при пониженных давлениях // ЖТФ. Т. 49. № 2. С. 339–344, 1979.
13. Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку: Азерб. гос. издательство, 1987.
14. Алескеров Ф.К., Алиев Ф.А., Кулиев М.М., Курбанов М.А., Муришудли М.М., Муришудов В.А. Криостат с программным регулятором температуры // ПТЭ. 1986. 2. С. 230.

Поступила 20.10.09

Summary

The complex installation, allowing to optimize modes of crystallization of polymer – piezoelectric ceramics composites in conditions of simultaneous influence of temperature and the plasma electric discharge arising in the air between dielectrics is created (plasma crystallization). The distinctive feature of the given installation is that it allows to investigate also a charging condition, physicomachanical, electro- and thermophysical properties of composite materials.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ РЕЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КРЕМНИЯ

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан, hasanli_sh@rambler.ru*

Введение

Получение полимерных композиций с особыми электрофизическими, электретыными, сенсорными, тензочувствительными и т. п. свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, от формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. В зависимости от природы полимерной матрицы и типа наполнителя применяются разные способы получения электроактивного состояния, а для изучения особенностей стабилизации зарядов используются разные диэлектрические и электрофизические методы.

Многочисленные экспериментальные [1–5] данные убедительно показывают, что электроактивные свойства гетерогенной системы полимер-наполнитель в основном определяются зарядовым состоянием фаз и особенностями структуры и межфазового взаимодействия, распределения поляризованности в композите. Управление процессом накопления и релаксации заряда в полимерных композитах под действием электрического разряда на воздухе имеет большой научно-практический интерес для выяснения взаимосвязи параметров поляризации с особенностями структуры и межфазового взаимодействия.

Настоящая работа посвящена изучению влияния электрического разряда на вольт-амперные характеристики (ВАХ), на величину удельного сопротивления (при фиксированном напряжении) и диэлектрической проницаемости на основе неполярного полимера полипропилена (ПП) и монокристаллического кремния (Si).

1. Экспериментальная методика

В качестве компонентов использовали полупроводниковый монокристаллический кремний (p-Si) и неполярный пропилен (ПП) в виде порошка. Композиты были получены из гомогенной смеси порошков путем горячего прессования. Содержание компонентов композита варьировалось в широком диапазоне (1–60% (Si) и 99,99–40% ПП соответственно). Способ получения материала предлагаемого состава для изготовления пленочных композитных варисторов состоит в следующем: компоненты шихты, состоящей из Si(C) и полипропилена (ПП), в необходимом количестве взвешивают и измельчают до размеров частиц 60 мкм и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Затем эту смесь помещают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию: а) вначале смешанную шихту под давлением $P=1$ МПа подогревают до температуры плавления ($T=200^\circ\text{C}$) в течение 20 мин; б) затем давление в прессе поднимают до $P=15$ МПа, расплавленную шихту в течение 5 мин выдерживают при этом давлении; в) полученный пленочный композитный варистор охлаждают путем закалки в воде. При таком способе охлаждения пленки становятся более эластичными.

Толщина образцов составляла 150 мкм. Измерительные электроды диаметром 6 мм изготовлялись нанесением на образцы серебряной пасты.

Исследуемые образцы были подвержены барьерному электрическому разряду в интервале 3–15 мин. Электрический разряд проводился с помощью установки (см. рис.1) при комнатной температуре.

На всех образцах исследовались вольт-амперные характеристики и удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость в зависимости от времени действия электрического разряда. Измерения этих параметров проведены при $T=293\text{K}$.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальные результаты приведены на рис. 2–5, из которых выявлено влияние времени действия электрического разряда на вольт-амперные характеристики, зависимость удельного сопротивления и диэлектрическую проницаемость композита.

Отметим, что на всех исследованных композитах наблюдается заметное изменение электрического тока. На рис. 2 в качестве примера приведена ВАХ для композита 30%(Si)+70%(ПП). Из данного рисунка можно видеть, что после барьерного разряда независимо от продолжительности действия разряда величина электрического тока через образец сильно растет. В частности, после $t_{\text{раз}}=15$ мин величина тока через композит изменяется на 2–3 порядка (см. рис. 2).

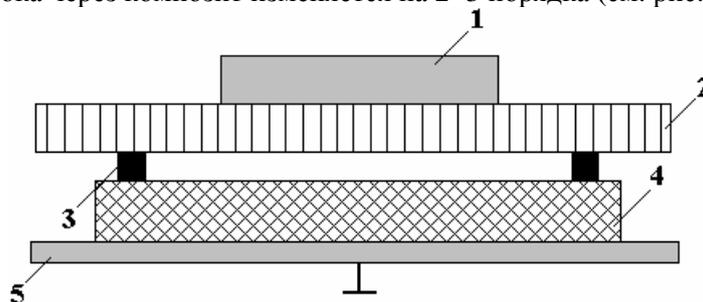


Рис. 1. Экспериментальная ячейка: 1, 5 – верхний и нижний электроды, 2 – ситаловая пластина, 3 – изолирующие подставки, 4 – исследуемый образец

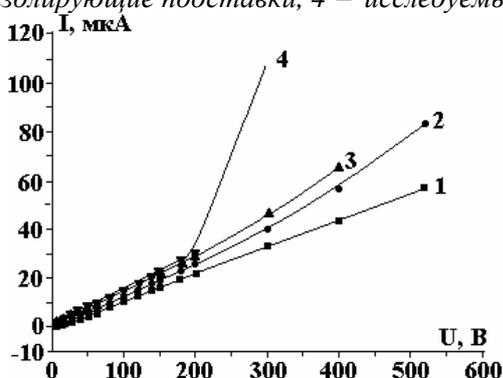


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики для композита 30%(Si)+70%(PP) до и после барьерного разряда в зависимости от его продолжительности, мин: 1 – 0, 2 – 3, 3 – 8, 4 – 15

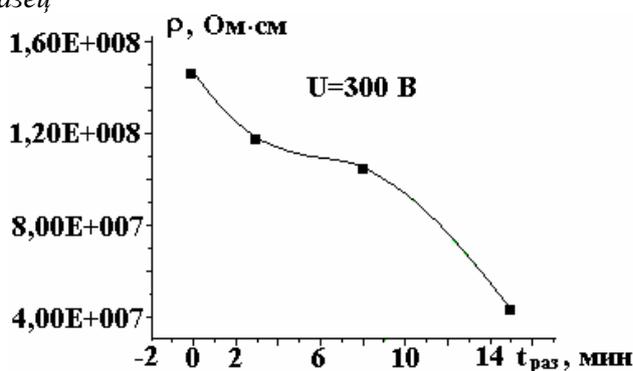


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от продолжительности времени разряда

Зависимость удельного сопротивления от продолжительности действия разряда приведена на рис. 3, из которого видно, что величина удельного сопротивления до $t_{\text{раз}}=8$ мин медленно, а затем при $t_{\text{раз}}=15$ мин резко уменьшается.

Согласно литературным данным [6–8] после разряда растет как поверхностная, так и объемная проводимость композитов. При этом рост поверхностной проводимости связывается с появлением на поверхности композитов полупроводящего слоя влаги и низкомолекулярных продуктов разрушения композита или же с абсорбцией заряженных частиц из зоны действия разряда. Причинами роста объемной проводимости композита после разряда могут быть:

- 1) образование внутри исследуемого образца объемного заряда (ОЗ) за счет инжекции заряженных частиц из зоны разрядов;
- 2) диффузия в глубь образца низкомолекулярных соединений, образовавшихся в результате окислительной деструкции макромолекул поверхностного слоя;
- 3) изменение поляризационных процессов в образце вследствие изменения его структуры под действием разрядов.

Отметим, что ОЗ в полимере возникает в результате проникновения в образец носителей зарядов из зоны действия разряда и с поверхности электрода, которые теряют при столкновении свою энергию и располагаются между молекулами полимера в так называемых «ловушках», обусловленных нерегулярностью строения макромолекул. Причем вначале эти носители располагаются в некоторой зоне вблизи поверхности образца, но после того как все ловушки этой зоны заполняются, они за счет диффузии и поля объемного заряда продвигаются в глубь образца, пока все ловушки в образце не будут заняты.

С учетом вышеизложенного наблюдаемое уменьшение величины удельного сопротивления

(рост электропроводности) связано, по-видимому, с одной стороны, с инъекцией заряженных частиц в глубь композита, а с другой – с ростом объемного заряда в композите. О чем свидетельствует резкое уменьшение удельного сопротивления после $t_{\text{раз}}=8$ мин.

О росте объемного заряда в композите свидетельствует также обнаруженная нами зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя (см. рис. 4). Отметим, что при всем этом не исключается также роль деструкции поверхностного слоя после разряда.

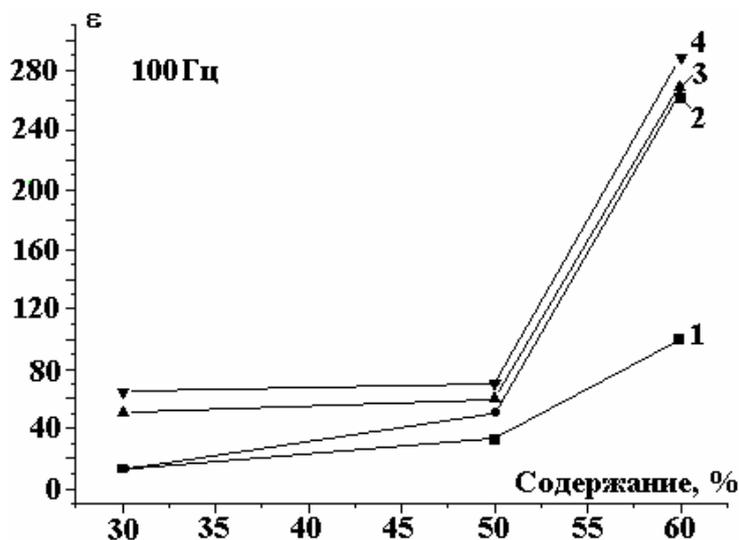


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя после электрического разряда при частоте $F = 100$ Гц: 1 – 0, 2 – 3 мин, 3 – 8 мин, 4 – 15 мин

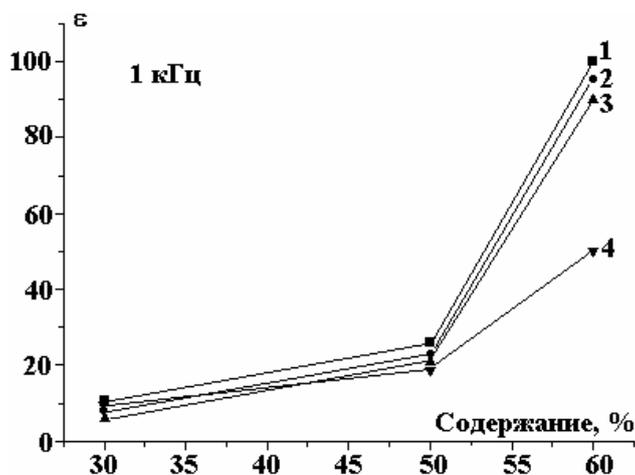


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя после электрического разряда при частоте $F = 1$ кГц: 1 – 0, 2 – 3 мин, 3 – 8 мин, 4 – 15 мин

На рис. 4 и 5 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя до и после барьерного разряда. Из рисунков видны следующие особенности зависимости $\epsilon=f(t_{\text{раз}})$: 1) независимо от частоты измерения ($f=100$ Гц, $f=1$ кГц) величина диэлектрической проницаемости ϵ до и после разряда с ростом процентного содержания наполнителя сильно растет, 2) из сравнения кривых 1, 4 на рис. 4 видно, что после электрического разряда с продолжительностью $t_{\text{раз}}=15$ мин величина ϵ при частоте $f=100$ Гц на порядок больше, чем при $t_{\text{раз}}=0$ минут.

Рост диэлектрической проницаемости с увеличением продолжительности времени разряда объясняется с тем, что с ростом времени разряда за счет накопления объемного заряда увеличивается степень поляризованности композита в целом [9–10]. Наблюдаемое уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом частоты измерения объясняется тем, что при больших частотах заряженные состояния, определяющие барьерную емкость, не успевают перезарядиться. При больших частотах емкость системы определяется емкостью между зернами частиц кремния.

Таким образом, из анализа полученных результатов установлено, что в исследуемых компо-

зитах с ростом времени действия электрического разряда величина удельного сопротивления сильно уменьшается, а диэлектрическая проницаемость увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. // Materials chemistry and physics. 2003,80, p.512.
2. Hashimov A.M., Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Bayramov Kh.B., Azizova Sh.M. // J. Phys.stat. sol.(c),2006, No.8, pp.2871–2875.
3. Багиров М.А., Малин В.П. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку: Азерб. гос. издательство, 1987. 200 с.
4. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. // Электронная техника, 1977, с.6.
5. Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., İmanova A.Y., Nuriyev M.A. Features of electrophysical characteristics of composite varistors based on semiconductor (GaAs and InAs) and polymer. 5th International Conference on “Technical and Physical Problems of Power Engineering” 3-5 September 2009, University of the Basque Country Bilbao, Spain. p.210–213.
6. Абрамов Р.Х., Багиров М.А., Малин В.П. // Электронная обработка материалов. 1990. № 2. С. 51–53.
7. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции. Баку: «Элм». 1983. 185 с.
8. Гасанли Ш.М., Гусейнли А.Я., Абдуллаев М.И., Абдуллаев А.П. Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полипропилена и кремния. VI национальная конференция по применению рентгеновского, синхронного измерения нейтронов и электронов для исследования материалов. РСНЭ-2008. 12-17 ноября 2007, стр.257.
9. Hassan Bidadi, Shamistan M. Hasanli, İmanova A.Y., Mamedova S.İ. Electrophysical Characteristics of Composite Varistors Based on Semiconductor (GaAs and InAs) and Polymer. 7th International Conference on Composite Science and Technology (ICCST/7), January 20-22, 2009. P. 150–155.
10. Пикулев А.А., Цветков В.М. // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. N 9. С. 22–27.

Поступила 20.10.09

Summary

Thus, from the analysis of the received results it is established, that in investigated composites with growth of time of action of the electric category the size of specific resistance strongly decreases, and dielectric permeability increases.

КОРОНОЭЛЕКТРЕТЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаев 9, AZ- 1143, г. Баку, Азербайджан, musa_nuriev@mail.ru*

Электретные материалы – способны надолго сохранять наэлектризованное состояние после снятия внешнего поляризирующего напряжения. Эти материалы последнее время находят применение во многих областях техники. Электретные материалы, являясь чувствительными элементами электроакустических преобразователей, воздушных фильтров и электрических преобразователей [1], нашли применение в медицине [2]. Электретные материалы из полимерных пленок изучены вполне достаточно [3, 4]. В связи с этим представляет большой интерес создание электретных материалов на основе полимерных смесей и полимерных композитов, диспергированных различными неорганическими наполнителями, в том числе полупроводниковыми наполнителями [5–8].

В предлагаемой работе использованный полупроводниковый наполнитель $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ обладает фото- и тензочувствительностью, а также переключающимися свойствами с памятью [9]. Композиты с полупроводниковыми наполнителями обладают также хорошими электретными свойствами [8]. Некоторые аспекты электрофизических свойства этих материалов рассмотрены в работе [10]. Однако мало изучены их физико-механические свойства и зарядовое состояние. Изучение этих вопросов послужило бы созданию новых электроактивных композитных материалов с управляемыми свойствами.

Цель данной работы – изучение зарядового состояния и особенностей межфазных явлений в гетерогенной системе полимер-полупроводник методом электретно-термического анализа (ЭТА) композиций на основе изотактического ПП с полупроводниковым наполнителем $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ и их электретных свойств.

Экспериментальная часть

Образцы получены горячим прессованием из смеси порошков полимера и наполнителя $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ с дисперсностью $d \leq 50$ мкм. Смешение порошков полимера и наполнителя осуществлялось на лабораторной мельнице при комнатной температуре. Затем из этих смесей были получены образцы горячим прессованием между двумя Al фольгами при давлении 10^7 Па и температуре 473 К с последующей закалкой при 273 К. Толщина этих образцов составляет $\sim 140 \pm 10$ (мкм).

Электретно-термический анализ произведен стандартным способом [4], при котором композиты помещаются между двумя закороченными через электрометрический вольтметр В7-42 электродами в обогреваемую измерительную ячейку. Запись спектров тока ТСД в диапазоне 293–523 К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью $\beta \sim 5$ К/мин.

Результаты и их обсуждение

Электретное состояние исследованных композитов является результатом изменения зарядового состояния и поляризационных процессов, происходящих в приграничном с наполнителем межфазном слое полимерной матрицы. На рис. 1 представлена зависимость стабилизированного поверхностного заряда от содержания наполнителя как для композитов ПП/ $TlInSe_2$ (1), так и для композитов ПП/ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ (2).

Видно, что для обоих композитов между поверхностным зарядом и содержанием наполнителя зависимость имеет экстремальный характер, который является результатом экстремального изменения эффективной поверхности наполнителя с увеличением его содержания в полимерной матрице. На следующих двух рисунках представлены спектры токов ТСД исходного полипропилена (рис. 2, кривая 1), композитов ПП/ $TlInSe_2$ (рис. 2, кривые 2, 3) и композита ПП/ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ с различным содержанием наполнителя (рис. 3, кривые 1–3).

Из спектров тока ТСД для ПП/ Tl In Se₂ видно, что накопленный заряд для полипропилена имеет два максимума, которые расположены по разные стороны относительно температурной оси, что говорит о двух типах разнополярных зарядов, накопленных в различных ловушках.

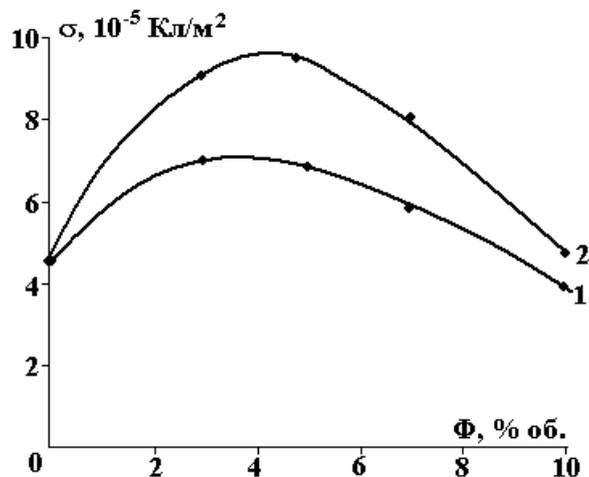


Рис. 1. Зависимость стабилизированного поверхностного заряда σ от содержания наполнителя Φ . 1 – ПП/ TlInSe₂, 2 – ПП/ TlIn_{0,98} Ce_{0,02} Se₂

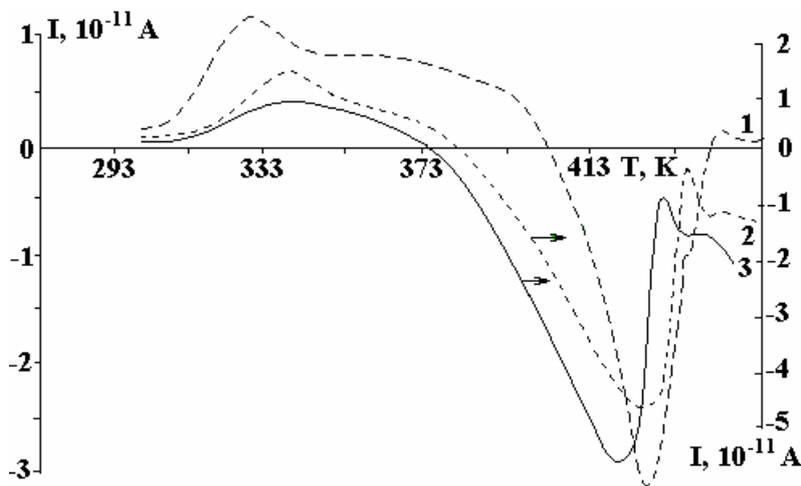


Рис. 2. Спектры токов ТСД исходного полипропилена и композита ПП/ Tl In Se₂. 1 – ПП, 2 – ПП/ 3% Tl In Se₂, 3 – ПП/ 5% Tl In Se₂

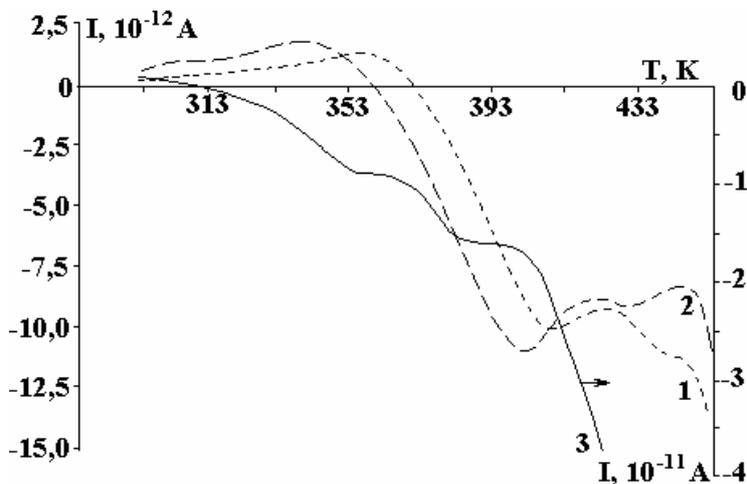


Рис. 3. Спектры токов ТСД композита ПП/ Tl In_x Ce_{1-x} Se₂. 1 – ПП/ 3% Tl In_x Ce_{1-x} Se₂, 2 – ПП/ 5% Tl In_x Ce_{1-x} Se₂, 3 – ПП/ 10% Tl In_x Ce_{1-x} Se₂

Релаксация зарядов из поверхностных низкоэнергетических ловушек обуславливает относительно низкотемпературный максимум в спектре, а релаксация зарядов из глубоких объемных ловушек, связанная со степенью кристалличности полимера, приводит к появлению высокотемпературного максимума с противоположным знаком. Если судить о значении заряда по площади первого и второго максимумов, то видно, что отличие незначительное. Этого нельзя сказать для спектров ТСД композитов. Здесь невооруженным глазом видно, что площадь высокотемпературного максимума, который связан с накопленным зарядом в межфазной границе, значительно больше площади низкотемпературного. Следовательно, увеличение содержания наполнителя приводит к увеличению этой разницы, несмотря на понижение температуры максимума на 8–10 К относительно исходного полимера.

Сравнение спектров тока ТСД композита ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ с представленными ранее спектрами для ПП/ TlInSe_2 подтверждает вышесказанное предположение. Видно, что незначительное изменение в структуре наполнителя приводит к существенным изменениям в спектре токов ТСД (рис. 3). Во-первых, в отличие от композита с TlInSe_2 в композите ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ наблюдается два высокотемпературных максимума, которые с изменением содержания наполнителя смещаются в сторону низких температур. Думаем, что второй максимум идентичен высокотемпературному максимуму композита ПП/ TlInSe_2 . Появление первого максимума, по нашему мнению, связано с изменением состава наполнителя. Замена в составе наполнителя атомов индия частично атомами церия приводит к дополнительному дефектообразованию в структуре наполнителя и появлению новых центров захвата, которые отражаются в спектре токов ТСД композитов ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$. Как видно, высокотемпературные максимумы спектров ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ охватывают относительно широкий температурный интервал, что обусловлено высокой концентрацией и широкой энергетической дисперсией центров захвата. При этом низкотемпературный максимум с увеличением содержания наполнителя уменьшается и при 10% его содержании почти исчезает. Думаем, что все наблюдаемые процессы являются результатом электронно-ионных и поляризационных процессов, происходящих в приграничном слое полимерной матрицы и полупроводникового наполнителя. Высказанное предположение доказывает временную зависимость поверхностной плотности заряда электретов на основе композитов ПП/ TlInSe_2 (рис. 4,а) и ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ (рис. 4,б).

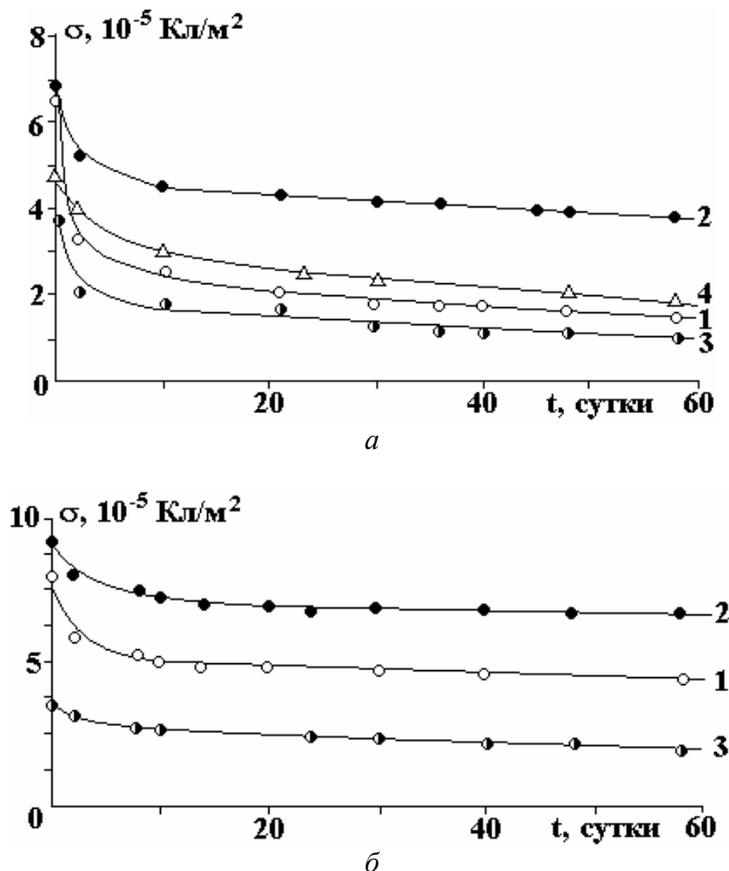


Рис. 4. Зависимость поверхностной плотности заряда электретов σ от времени хранения t_{xp}
 а – ПП и ПП/ TlInSe_2 ; б – ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$; 1 – 3%, 2 – 5%, 3 – 10%, 4 – исходный ПП

Из этих кривых видно, что оба композита при 3% и 5% содержании наполнителя имеют относительно стабильную характеристику по сравнению с исходным полимером. Но если сравнить результаты по стабилизированному значению, то будет видно, что композиты с наполнителем $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ имеют относительно высокое значение заряда по сравнению с композитами с $TlInSe_2$, что и подтверждает полученные результаты по электретно - термическому анализу.

В заключение можем сказать, что, как показывают исследования, наполнители $TlInSe_2$ или $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$, имеющие проводимость p-типа, в полипропиленовой матрице выступают в роли структурообразователя, изменяя кристалличность и надмолекулярную структуру полимера и приграничного слоя полимера с наполнителем. Изменения зарядового состояния полимерных композитов ПП/ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ обусловлены изменением эффективной поверхности межфазной границы полимера с наполнителем, что и приводит к увеличению концентрации уровней захвата заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Goel M.* Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research. *Current Science*, 2003, v.85, No 4, p. 443–453.
2. Регистрационное удостоверение № ФС 01011993/3169-06 от 04.04.2006 Федеральной службы по надзору в сфере здравоохранения и социального развития. Изд. мед. назначения, код ОКП 939890. Пленка (аппликатор) электретная полимерная лечебная «ПОЛИМЕДЭЛ».
3. Электреты. / Под ред. Г. Сеслера, М.: Мир, 1983. 487 с.
4. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184с.
5. *Галиханов М.Ф., Музибуллин М.Н., Дебердеев Р.Я.* Изучение короноэлектретов на основе смесей полиэтилена с поливинилхлоридом // *Пластические массы*. № 3. 2005. С. 8–10.
6. *Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я.* Влияние сажи на электретный эффект в полистролле. *Пластические массы*. 2003. № 10. С. 46–48.
7. *Магеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001. 327с.
8. *Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахьяров Э.А.* Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем $TeInSe_2$ // *Электронная обработка материалов*. 2007. № 2. С. 84–88.
9. *Годжаев Э.М., Рагимов Р.С., Рустамов В.Д.* Оптические переключатели на основе монокристаллов $TlInSe_2$ // *Матер. XVIII Межд.научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения*. М, 25-28 мая 2004. С. 110–111.
10. *Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Сафарова С.И.* Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$ // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 6. С. 66–70.

Поступила 11.12.09

Summary

Electret properties of compositions of a semiconductor with semiconductor fillers $TlInSe_2$ and $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ in a heterogeneous system polymer-semiconductor have been investigated by the method of electret-thermal analysis. It is shown that small change in the structure of the filler results in significant changes in the spectrum of the thermostimulated depolarization currents. It was found that $TlInSe_2$ and $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ fillers which have p-type conductivity acts as a structure-forming agent in the polypropylene matrix changing crystallinity and supermolecular structure of both polymer and boundary layer of polymer and the filler.

Н.С. Димитраки, С.Н. Димитраки

ИЗМЕРЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ РЕЗИСТОРОВ ПРИ ИХ НАМОТКЕ ИЗОЛИРОВАННЫМ ПРОВОДОМ

*Технический университет Молдовы,
бул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2004, Республика Молдова,
s_dimitrachi@mail.ru*

Наивысшая точность измерения высокого напряжения на постоянном токе достигается путем использования высоковольтных резистивных делителей напряжения в простейшем случае, состоящих из двух последовательно соединенных сопротивлений R_1 и R_2 [1].

Измеряемое высокое напряжение, прикладываемое к такому делителю, определяется выражением

$$U_1 = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) U_2 = (1 + K) U_2, \quad (1)$$

где K – коэффициент деления делителя, U_2 – измеряемое напряжение на R_2 .

Из (1) следует, что точность измерения напряжения определяется точностью и стабильностью коэффициента K .

Что касается точности измерения высоковольтных напряжений переменного тока с использованием резистивных делителей, то наряду с точностью коэффициента K должна обеспечиваться и точность отношения его реактивностей. Резистивные делители состоят из микропровода, в дальнейшем провода характеризуются только емкостной реактивностью, ибо реактивность индуктивного характера пренебрежимо мала по сравнению с его резистивным сопротивлением [2]. Емкостная реактивность этих делителей определяется типом обмотки уложенного на каркас провода, его погонным сопротивлением и однородностью распределения провода в обмотке по сопротивлению. Резисторы с обмоткой типа „рядовая в навал“* и однородным распределением провода в обмотке по сопротивлению обладают наименьшей емкостной реактивностью.

С учетом особенностей литого микропровода для однородного его распределения по сопротивлению в обмотке при намотке его обмоткой „рядовая в навал“ требуется непрерывное измерение как сопротивления уложенного на каркас провода, так и длины каркаса, на котором провод уложен, причем непрерывно следует сравнивать их в процентном отношении.

Известные методы измерения не в достаточной степени обеспечивают упомянутые требования, в особенности при намотке высокоомных резисторов и делителей сопротивления [3–5, 6–9].

Метод, рассмотренный в данной работе, обеспечивает изготовление среднеомных резисторов с погрешностью по сопротивлению не более 1–2% при однородном распределении сопротивления в обмотке и количестве провода, необходимом для их намотки ($l_p < 3/\sqrt{r\omega c}$), и с особо высокой точностью, когда количество провода l_σ в отдающей бобине имеет длину

$$\left(l_p + \frac{3}{\sqrt{r\omega c}}\right) < l_\sigma > l_p, \quad (2)$$

что чаще всего имеет место при намотке высокоомных резисторов.

Принцип метода поясняется схемой, приведенной на рис. 1. Бобина с намотанным на металлический каркас резистивным проводом с обмоткой типа „рядовая в навал“* с достаточным приближением может быть представлена структурой типа R-C-O с распределенными электрическими параметрами [6] или в виде двухпроводной линии с распределенными электрическими параметрами.

* Раскладка провода ведется только в одном направлении – шагом больше, меньше или равным диаметру провода по изоляции.

Один провод является металлической бобиной, с сопротивлением пренебрежимо малого значения по сравнению с сопротивлением провода [7]. Эквивалентное электрическое сопротивление такой линии при двухполюсном ее включении в электрическую цепь равно:

$$Z_{\sigma} = \sqrt{\frac{r}{j\omega c}} * \operatorname{cth}\sqrt{r\omega c}l, \quad (3)$$

когда $l < 3/\sqrt{r\omega c}$, $Z_{\sigma} = \sqrt{\frac{r}{j\omega c}}$, (4)

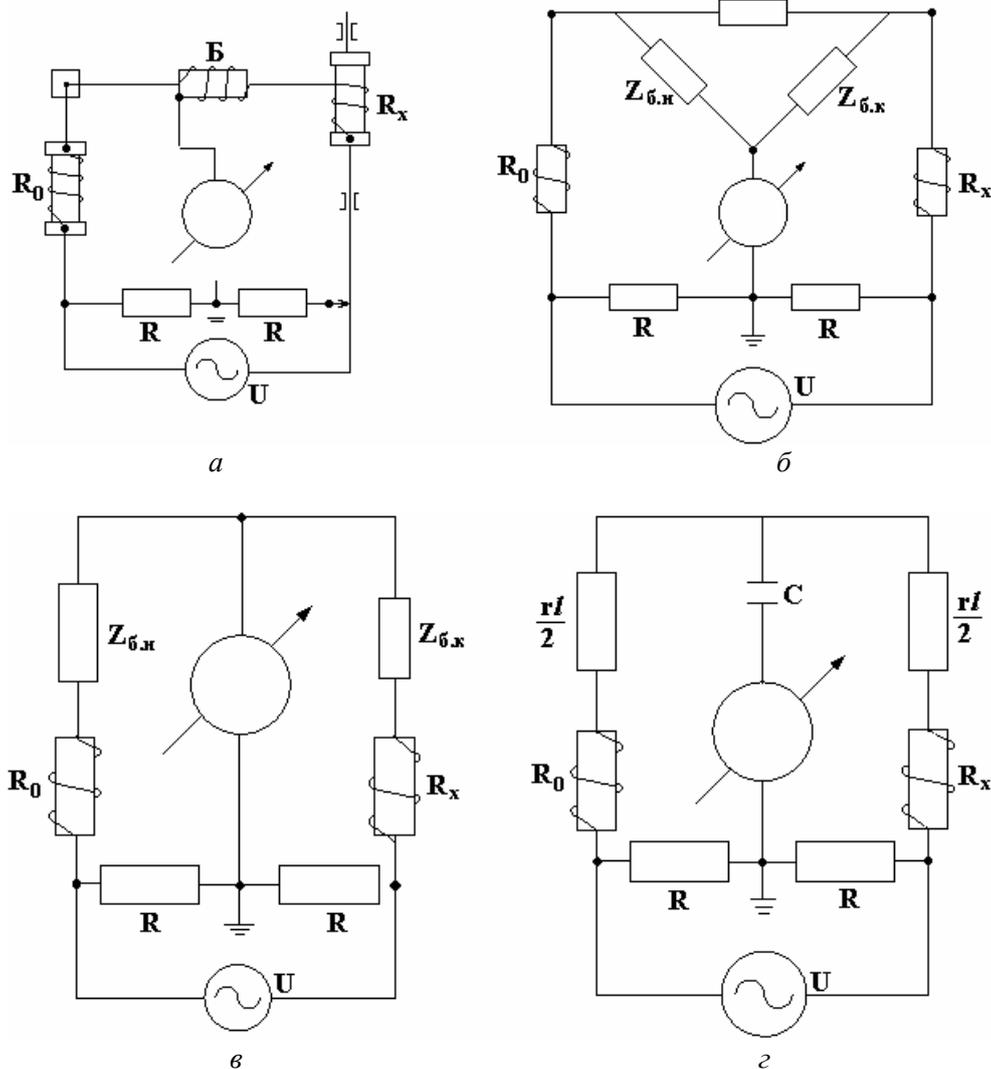


Рис.1

когда $l > 3/\sqrt{r\omega c}$, где r и C – погонное сопротивление собственно провода и соответственно его погонная емкость относительно металлического каркаса.

В упомянутых методах [3–5, 9] измерение сопротивления резисторов при их намотке отдающая бобина с проводом входит в электрическую цепь как электрический двухполюсник и наряду с измеряемым резистором является [9] (или не является) [3–5] измеряемым объектом. И при $l_{\sigma} < 3/\sqrt{r\omega c}$ она отрицательно влияет на точность измерения сопротивления резистора, приводя к погрешности изготовления резистора по сопротивлению до десятки процентов.

В данной работе предложено трехполюсное включение бобины в электрическую цепь (рис. 1,а), и измерение сопротивления резистора по мостовой схеме (рис. 1,б). Погрешность намотки резистора по сопротивлению, обусловленная конечным значением эквивалентного электрического сопротивления бобины с проводом, может быть существенно уменьшена, а в некоторых случаях полностью исключается.

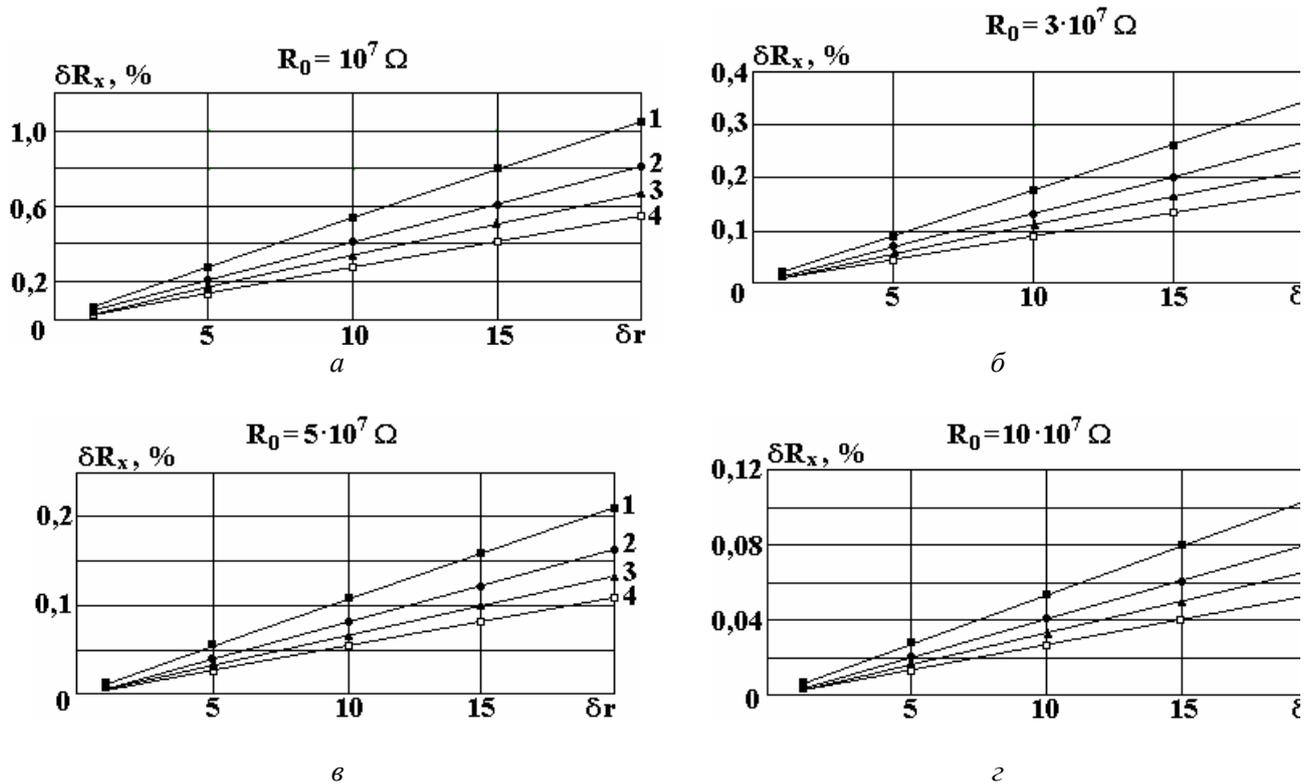
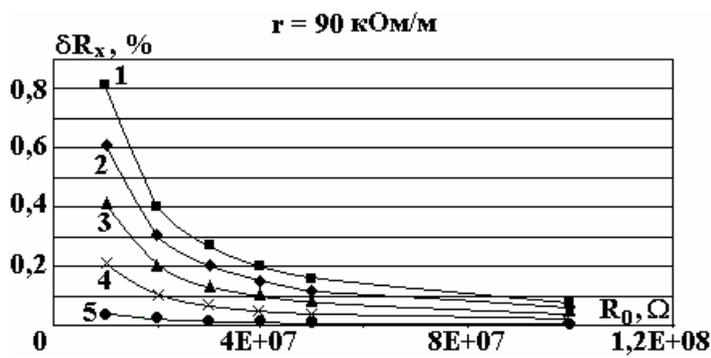
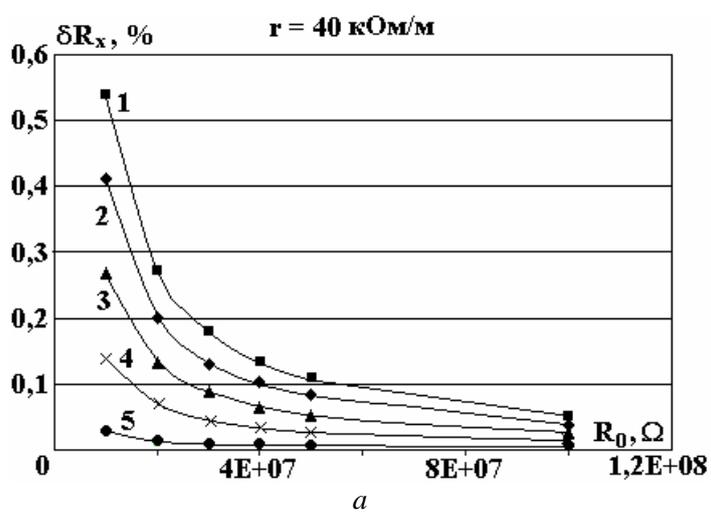


Рис. 2.
 $r, \kappa \text{OM}/\text{M}$: 1 – 150; 2 – 90; 3 – 60; 4 – 40, $r = (r_n - r_\kappa) / r_\kappa, \%$



б

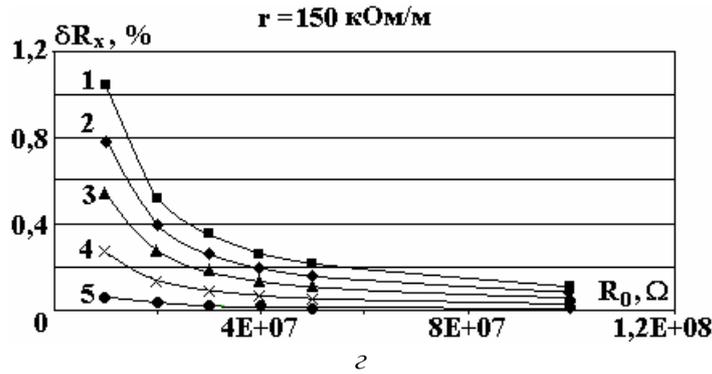
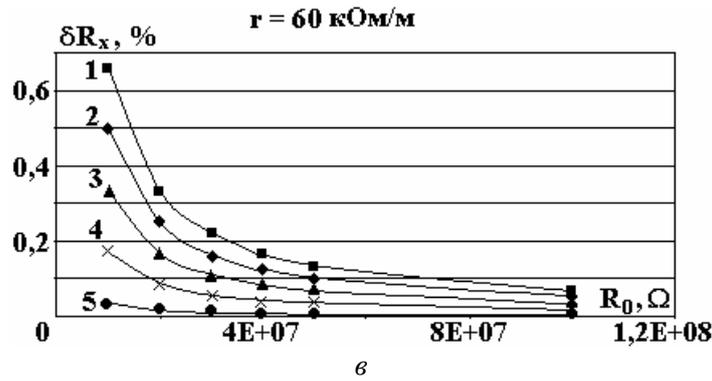


Рис. 3.
 $\delta r, \%$: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5, 5 – 1

Действительно. При $l_\delta > 3/\sqrt{r\omega C}$, $rl_\delta \gg Z_{\delta n}$, $rl_\delta \gg Z_{\delta k}$ схема на рис. 1,б упрощается и принимает вид схемы на рис. 1,в, а баланс моста имеет место при равенстве

$$R_0 + \text{Re}Z_{\delta n} = R_x + \text{Re}Z_{\delta k}. \quad (5)$$

Здесь могут иметь место два случая:

а) $\text{Re}Z_{\delta n} = \text{Re}Z_{\delta k}$, и тогда:

$$R_x = R_0, \quad (6)$$

б) $\text{Re}Z_{\delta n} \neq \text{Re}Z_{\delta k}$, и тогда:

$$R_x = R_0 + \text{Re}Z_{\delta n} - \text{Re}Z_{\delta k}, \quad (7)$$

откуда относительная погрешность изготовления резистора по сопротивлению будет следующей:

$$\delta R = \frac{R_0 - R_x}{R_0} = \frac{\text{Re}Z_{\delta n} - \text{Re}Z_{\delta k}}{R_0} = \frac{1}{R_0} \frac{\sqrt{r_H} - \sqrt{r_K}}{\sqrt{2\omega C}}. \quad (8)$$

Величины r_H и r_K – погонное сопротивление провода соответственно в начале и в конце обмотки, усредненные на длине $l = 3/\sqrt{r\omega C}$. На рис. 2 и 3 показаны некоторые графики возможных погрешностей изготовления резисторов по сопротивлению, когда усредненное погонное сопротивление конца провода отличается от усредненного погонного сопротивления его начала, то есть $r_H \neq r_K$.

При $l_\delta < 3/\sqrt{r\omega C}$; $rl_\delta < Z_{\delta n}$; $rl_\delta < Z_{\delta k}$ (рис. 1,з) условие баланса моста имеет вид

$$R_0 + \frac{rl}{2} = R_x + \frac{rl}{2}, \quad (9)$$

откуда

$$R_x = R_0. \quad (10)$$

Сопротивление в данном случае усредняется на длине $3/\sqrt{r\omega c}$ как со стороны начала бобины, так и со стороны ее конца.

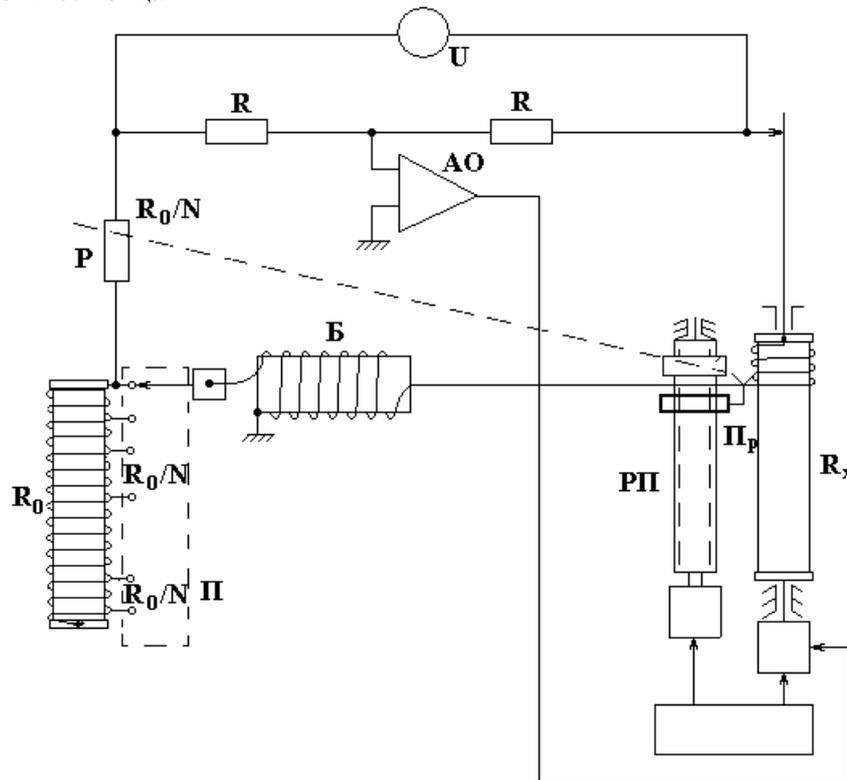


Рис. 4

Из последнего следует, что при количестве провода, оставшегося на бобине ($l_s < 3/\sqrt{r\omega c}$), погрешность намотки резистора по сопротивлению определяется только погрешностью метода и не зависит от значения эквивалентного электрического сопротивления начала ($Z_{\text{он}}$) и конца ($Z_{\text{ок}}$) бобины.

Практик при современных методах измерения погонного сопротивления провода при его литье и методах управления литьем, неоднородность погонного сопротивления провода не превышает 10–15% [8].

Схема, представленная на рис. 4, поясняет принцип однородного распределения провода по сопротивлению резистора с обмоткой типа “рядовая в навал”. Однородное распределение сопротивления провода в обмотке уменьшает его емкостную реактивность, что делает возможным использование резисторов из микропровода в цепях переменного тока. Для однородного распределения сопротивления провода в обмотке резистора, по предложенному в работе методу сопротивление R_0 образцового резистора и действующая длина L каркаса наматываемого резистора делятся на N секций, значением (R_0/N и L/N) соответственно. От каждой секции сопротивлением R_0/N образцового резистора делаются выводы, которые гальванически соединяются с N неподвижными контактами переключателя Π . Последовательно с образцовым резистором через подвижный контакт переключателя Π соединяется переменный резистор P сопротивлением R_0/N , включенным по реостатной схеме. Упомянутые переменный и образцовый резисторы образуют образцовое плечо измерительного моста. Ось резистора P кинематически связана с поводком Π_p раскладчика провода РП. Упомянутая связь выбирается такой, чтобы полному повороту ползунка резистора P ($0-360^\circ$) соответствовало перемещение поводка раскладчика провода вдоль оси каркаса резистора на длину L/N , а сопротивление резистора P , введенного в образцовое плечо, увеличилось от 0 до R_0/N . Пропорционально закону роста сопротивления резистора P , внесенным в образцовое плечо моста растет и сопротивление провода намотанного на каркас резистора, составляющее измеряемое плечо моста. Через регулирование скорости намотки количество сопротивления уложенного на каркас провода поддерживается равным количеству сопротивления резистора P , введенного в образцовое плечо. Путем соблюдения равенства этих сопротивлений в процессе намотки сопротивление намотанного на каркас провода распределяется по закону изменения сопротивления переменного резистора во времени.

После первой ротации резистора P его ползунок становится в нулевое начальное положение (0°), а в образцовое плечо моста вместо резистора переменного сопротивления вводится первая секция сопротивлением R_0/N образцового резистора, после чего цикл повторяется до тех пор, пока в образцовое плечо моста введутся $(N-1)$ секции сопротивления образцового резистора и при этом на каркас изготавливаемого резистора наматывается провод сопротивлением $R_x = R_0$, а поводок раскладчика провода пройдет путь, равный L . На этом заканчивается намотка резистора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шваб А. Измерение на высоком напряжении // Измерительные приборы и способ измерения. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 59–68.
2. Дегтярь Л. Э., Зелитовский З.И. Реактивность сопротивлений из микропровода // Микропровод и приборы сопротивления. Кишинёв: Штиинца, 1962.
3. Димитраки С.Н. Методы неконтактного измерения изолированного сопротивления. Кишинев: Штиинца, 1978. 124 с.
4. Фейгельс В.З. Методы и аппаратура для неконтактного измерения сопротивления движущейся изолированной проволоки. Автореф. дисс. кандидата технических наук. Л.; 1963.
5. А.С.222555,(СССР). Полуавтомат для намотки проволочных резисторов. Лучкин А.М, Давыдов Л.Н. в Б.И., 1968.
6. Каузер, Кастро, Нихолс. Схемы с распределенными постоянными на тонких пленках // Зарубежная радиоэлектроника. 1963. N. 4. С. 112–123.
7. Димитраки С.Н. Методы и приборы для измерения и воспроизведения микропровода и изделий из него в процессе производства. Дисс. доктора технических наук. 1986.
8. Brevet de inventie (11) 3329 (13) G2, Procedeu de control si reglare a sectiunii firului conductor in procesul turnarii lui. /DIMTRACHI Sergiu, MD; DIMITRACHI Nicolae,MD; NICOLU Dana, MD. Anul 2007. Republica Moldova.
9. Болбочан В.Ф., Драбенко И.Ф., Кодица В.М. Измерение больших сопротивлений из микропровода в процессе намотки // Микропровод и приборы сопротивления. Кишинёв: Картя Молдовеняскэ, 1972.

Поступила 15.10.09

Summary

Is considered the method of measuring the resistance of resistors and dividers, at their winding with insulated wire, as well as the distribution of their resistance on a frame for a given law. Is considered the theory of the method, an analysis of the error of the method and its possibilities.

ИНФОРМАЦИЯ



Лазаренко Борис Романович и Наталия Иосафовна в лаборатории легирования ЦНИЛ-Электром АН СССР. 1960 г.

Продолжение, начало см. ЭОМ №1-2010.

Б.И. Ставицкий, к.т.н., с.н.с., лауреат Ленинской премии. Главный конструктор электронского оборудования электронной промышленности, г. Фрязино (Россия)

ИЗ ИСТОРИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Состояние развития электроискровой обработки металлов за рубежом

Б.Р. Лазаренко в первом выпуске трудов ЦНИЛ-Электром АН СССР в 1957 г. писал², что замечательные свойства, которыми обладает электроискровой способ обработки металлов, не могли не обратить внимания исследователей и промышленников зарубежных

стран. Ведь возможности обрабатывать токопроводящие материалы с любыми физико-химическими свойствами без применения каких-либо режущих инструментов открывали новые, более простые и несравненно менее энергоёмкие, а следовательно, и более экономичные технологические процессы. Со времени первых публикаций Лазаренко об открытии электроискрового способа обработки металлов³ и по настоящее время, количество работ, посвященных изучению процесса и практическому его использованию, стремительно растет.

Приведем несколько характерных высказываний в зарубежной технической печати.

«За последние несколько лет появился новый способ обработки металлов, называемый “электроискровым”, о котором говорят как о чем-то мистическом, вроде летающих блюдечек, и который даже считают лженаучным. Однако само явление электрической эрозии, лежащее в основе электроискрового способа обработки, наблюдалось и было описано в XVIII в. английским учёным Пристли, т.е. оно известно уже более 200 лет. Каким же образом получилось, что инженеры и производственники почти двести лет проходили мимо этого явления. Не попытавшись извлечь из него пользу? Ответ на этот вопрос будет неполным, если не будут приняты во внимание психологические человеческие качества, заставляющие считать нас новым лишь то, что хотя бы один раз мы увидели глазами.

Что же касается явления электроэрозии, приводящей к столкновению электричество с материей, то оно не может быть подведено под какое-либо классическое и общепринятое понятие обработки материалов.

Электроискровая обработка вносит не усовершенствования в существующую технику металлообработки, но представляет совершенно новый способ, основанный на иных принципах и открывающий столь широкие перспективы, что слово «невозможно» должно совершенно исчезнуть из лексикона механиков. Попутно с её развитием эта новая техника — электроискровая обработка — внесет коренные изменения в образ мышления инженеров, проектировщиков и цеховых механиков. Отдельные части машин и моторов будут перепроектированы с целью использования преимуществ, предоставляемых электроискровой обработкой; более того, сама конструкция механических установок (то есть машин и мотора) будет пересмотрена с целью добиться максимального использования твердых сплавов и даже металлических карбидов, которые принято считать не поддающимися механической обработке.

Учитывая увеличение сбыта этих сплавов, промышленники начнут выпускать различные сплавы с всё более ценными механическими свойствами, что в свою очередь должно убедительно подействовать на “отстающих” и заставить их признать достоинства электроискровой обработки. Эта взаимная связь

¹ В первое десятилетие после открытия способа.

² Б.Р. Лазаренко. Состояние развития электроискровой обработки металлов за рубежом, с. 176-225. Электроискровая обработка металлов, Вып. 1. Труды ЦНИЛ-Электром АН СССР, Изд. АН СССР, М. 1957.

³ Авторское свидетельство Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко № 70010 от 3 апреля 1943 г.; Постановления Совнаркома СССР о патентовании способа за границей от 18 июня 1946 г. Приоритет Советского Союза: в Швейцарии № 18177 от 14 декабря 1945 г.; приоритет во Франции № 525414 от 18 июня 1946 г.; в США № 692718 от 13 августа 1946 г.; в Англии № 28582 от 24 сентября 1946 г.; в Швеции № 9992/46 от 14 ноября 1946 г.

интересов и их распространение по всему фронту машиностроительной промышленности несут в себе зародыш цепной реакции, характерной для промышленных революций»⁴.

«Интерес к способам, заменяющим обработку металлов резанием, особенно сильно возрос в связи с развитием реактивной техники, применяющей жаростойкие материалы, которые ранее считалось возможным обрабатывать только алмазными кругами. Было подсчитано, что если бы мы, как нация, в случае молниеносной войны неожиданно столкнулись бы с необходимостью массового производства, то вся мировая добыча промышленных алмазов окажется недостаточной для наших нужд. Это обстоятельство в сочетании с ненадежностью трансокеанской транспортировки алмазов в условиях войны примет характер национальной проблемы»⁵.

«Хотя электроискровой способ обработки металлов ещё очень молод, тем не менее сейчас совершенно очевидно, что этот способ оправдал тот интерес промышленников, который он вызвал в течение последних лет»⁶.

«Прирученный» электрон может так же хорошо обрабатывать металлы, как и передавать звуки и изображения. Электроискровая обработка — это метод, который становится в промышленности обычным и быстро развивается. Сейчас речь идёт об уже начатой промышленной реализации серийного производства установок электроискрового действия»⁷.

Новая природа съема металла заставила исследователей сформулировать требования, которым должна удовлетворять современная электроискровая установка^{8,9,10}.

1. Любая установка электроискрового действия, назначением которой является размерная обработка изделий, состоит из следующих элементов:

а) генератора **униполярных** импульсов электрического тока;

б) станины, на которой устанавливается бак с обрабатываемой деталью и электродом-инструментом;

в) сервомеханизма, автоматически обеспечивающего непрерывность обработки;

г) гидросистемы с циркуляцией и фильтрованием жидкости.

2. Нельзя идти по пути создания электроискровых установок при помощи модернизации существующих типов металлорежущих станков, поскольку в этом случае невозможно использовать электроискровой процесс с максимальной отдачей. Необходимо создавать специальные электроискровые установки. Все попытки осуществить электроискровые процессы при помощи каких-либо вспомогательных устройств обречены на неудачу...»

Представляют интерес некоторые конструкции электроискровых установок, разработанных разными фирмами в первое десятилетие после открытия Лазаренко способа.

Французская фирма «Куалитекс» выпустила электроискровую установку «Узимю».

На рис 37 представлены внешний вид и принципиальная схема выходного каскада этой установки.

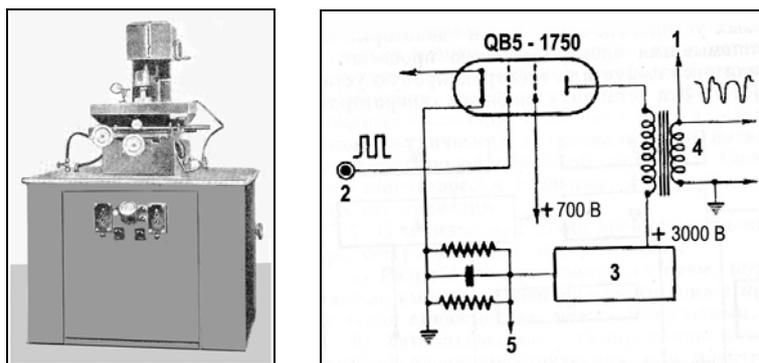


Рис. 37. Внешний вид электроискровой установки «Узимю» французской фирмы Куалитекс и схема выходного каскада её генератора:

1 – к осциллографу; 2 – к управляемому каскаду; 3 – к высоковольтному выпрямителю; 4 – к цепи обработки; 5 – к автоматическому регулированию управляющего каскада

Она снабжена генератором импульсов электрического тока с импульсным трансформатором, снабжённым сердечником из «ферроксуба» с двумя Ш-образными пакетами, собранными из Г-

⁴ “Machine moderne”, 1954, Decembre. Серия статей, посвященных электроискровой обработке.

⁵ C. R. Alden. Electrospark Machining. “Mechanical Engineering”, 1953, vol. 75, No 9, pp.701-706.

⁶ Porterfield, C. Paul. Electrospark Machining. “Steel Processing”, 1954, vol. 40, No 7, pp. 443-446.

⁷ A. Martin. L’usinage par étincelles. “Electronique Industrielle”, 1955, Nov.-Dec., pp. 171-176.

⁸ M. Bruma. Aspects scientifiques de L’usinage par étincelles. “Revue Universelle des Mines”, 9 Serie, vol. 11, No 11.

⁹ H. Glasny. Die derseitigen elektroerosiven Bearbeitungsmaschinen. “Deutsche Elektrotechnik”, 1956, Mai, Heft 5, 10 Jg.

¹⁰ J. Z. Adcock. Electro-Erosion. “Machinery” (London), 1955, vol. 83, No 2127, pp. 355-356.

образных пластин. Цель заряда – управлять электронным прибором. В сборе сердечник весит 15 кг. Вторичная обмотка трансформатора представляет собой трубу, по которой циркулирует охлаждающее её масло.

Генератор состоит из следующих частей: 1) задающего каскада, состоящего из мультивибратора с регулируемой частотой, каскада формирования импульсов, каскада автоматической коррекции этой ширины, выходного каскада для раскачки выходной лампы; 2) выходного каскада, состоящего из лампы типа *QB-5-1670* фирмы «Филипс», выходного трансформатора с сердечником из «феррокскуба» и регулируемым импедансом вторичной обмотки; 3) выпрямительного каскада для питания анодов выходных ламп, состоящего из двух ртутных кенотронов.

На установке можно изготавливать отверстия любого профиля и производить плоское шлифование поверхностей. Указывается, что скорость шлифования при помощи электроискрового способа значительно выше, чем при помощи алмазного круга. Если при шлифовании твердого сплава алмазным кругом за один проход снимается слой толщиной не более 0,02 мм, то электроискровым способом можно снять слой толщиной 0,06 мм, то есть в 4 раза больше.

Американская фирма «Метод X» разработала и выпускает промышленные электроискровые установки различных типов и различной мощности. Эти установки имеют разные схемные решения от обычных релаксационных схем (рис. 38) до датчиков импульсов электрического тока включительно.

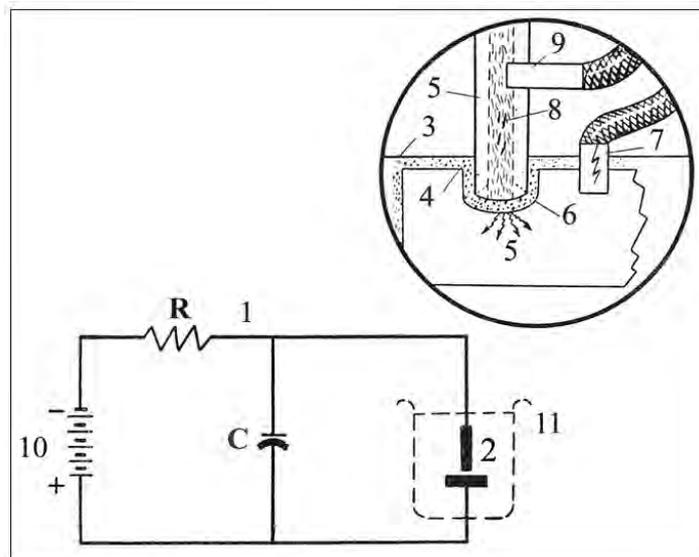


Рис. 38. Основная схема электроискровой обработки по Лазаренко и Тейбнеру:

1 – принципиальная схема; 2 – электрод; 3 – поверхность масла; 4 – выброшенные частицы; 5 – деталь; 6 – искровой промежуток; 7 – положительный провод; 8 – диэлектрическая жидкость; 9 – отрицательный провод; 10 – источник постоянного тока; 11 – ванна с диэлектрической средой

Сообщается¹¹, что фирмой «Метод X» разработана и выпускается промышленная электроискровая установка, в которой максимально учтены электротехнические требования, предъявляемые к таким установкам. Схема предусматривает трехфазный мостовой выпрямитель, подающий через вращающийся искровой прерыватель напряжение 10 кВ на первичную обмотку импульсного трансформатора. Искровой прерыватель коммутирует электрическую цепь мощностью 10 кВт с частотой 2880 Гц. Импульсный трансформатор с масляным принудительным охлаждением имеет коэффициент трансформации 100:1.

Для максимального уменьшения индуктивности вся проводка искроформирующей цепи выполнена из коаксиального кабеля. Для уменьшения величины обратного напряжения, разрушающего электрод-инструмент, применена специальная демпфирующая система из вакуумных приборов и сопротивлений. Оптимальное расстояние между электродами определяется величиной около 0,012 мм, поэтому к конструкции и работе сервомеханизма предъявляются очень высокие требования. Управляющим сигналом является напряжение на рабочем промежутке. Он подается на электромашинный усилитель с коэффициентом усиления 3000-10000, который управляет приводом электрода-инструмента.

¹¹ E. M. Williams, J. Woodford. "Electronic Considerations in the Theory and Design of Electric Spark Machine Tools. "Transactions of the IRE, Industrial Electronics, FGIE". 1955, March.

Установка имеет следующие характеристики: длительность импульса 0,2–50 мксек; частота импульсов 20000 Гц; средняя мощность 15 кВт; ток импульса 3000 А; пиковая импульсная мощность 50000 кВт.

Во Франции была выпущена новая конструкция «Кибернетрон»¹² — автоматически действующая электроискровая установка. Её внешний вид представлен на рис.39.

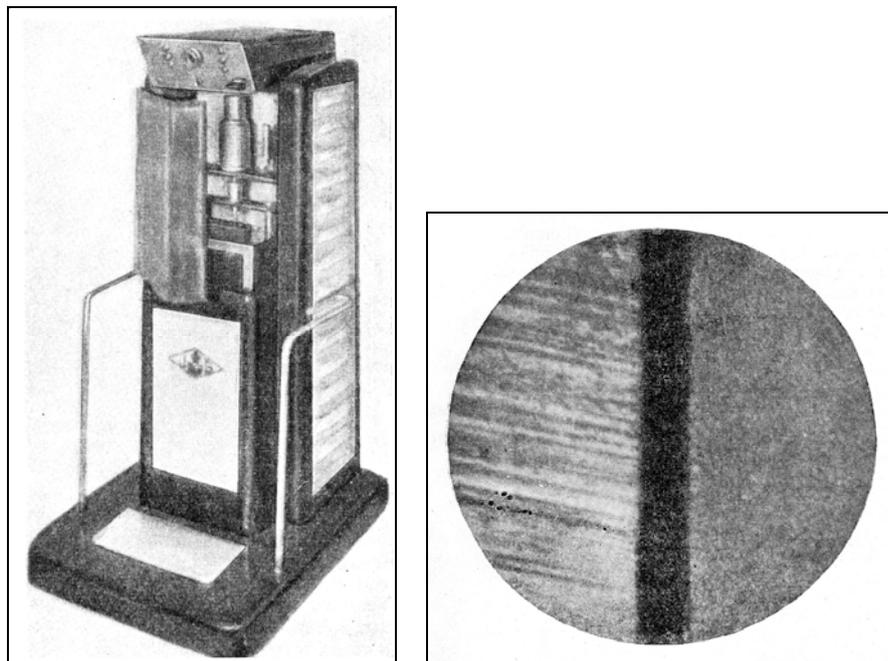


Рис. 39. Внешний вид автоматически действующей электроискровой установки «Кибернетрон» и сравнение качества поверхностей, полученных абразивным шлифованием и на этой установке

Степень отделки на этой установке можно рассмотреть на фотографии справа, где представлены (при очень большом увеличении) два вида отделки поверхности: слева – полученная шлифованием при помощи абразива; справа – полученная электроискровой обработкой, причем качество поверхности при этом выше.

Английская фирма «Викман-Эродоматик» выпустила несколько конструкций электроискровых установок различного назначения. В установке W/SM, 2 кВА электрическая, гидравлическая и механическая части соединены в одно целое (рис. 40). Она специально создана для решения задач, которые могут возникнуть как в инструментальных, так и в механических цехах общего назначения. При её разработке особое внимание было обращено на простое выполнение элементов управления и на удобство монтажа. В результате всё управление установкой осуществляется при помощи двух кнопок – «пуск» и «стоп», поворотного переключателя для установки нужной точности отделки и поворотного рычага на три положения для диэлектрической жидкости. Головка, несущая электрод-инструмент, смонтирована на стальной трубчатой колонке и вмещает мотор автоматического управления работой установки и шестерни для перемещения шпинделя. Фрикционная передача исключает всякую опасность повреждения механизма даже в случае длительной подачи электрода. Головку можно перемещать как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении. Основной резервуар с диэлектрической жидкостью находится в нижней части корпуса. Рабочая ванна составляет одно целое с верхней частью корпуса установки, причём стол с желобами расположен внутри ванны.

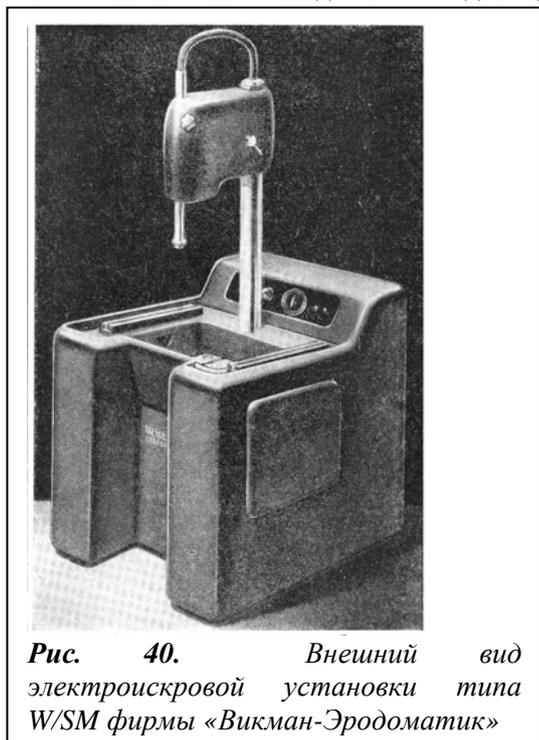


Рис. 40. Внешний вид электроискровой установки типа W/SM фирмы «Викман-Эродоматик»

¹² «Cybernetron». La machine Cybernetique de «cerveau-usinage» par etincelleeectrique. «Machine moderne», 1954, 48, no 539, Avril, pp. 49-50.

На кабельном заводе в Кёпенике (ГДР) был разработан специальный тип электроискровых установок для обработки фильер и волочильных дюз. На рис.41 – внешний вид такой установки. Установка трехшпиндельная, имеет три самостоятельных генератора, собранных по конденсаторной схеме.

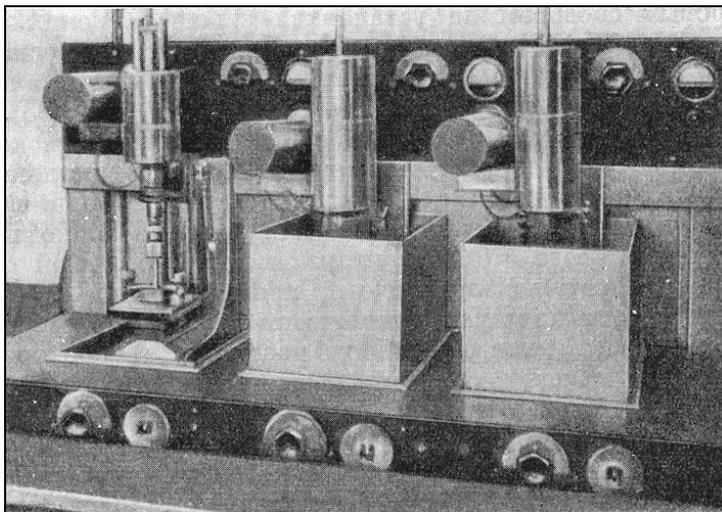


Рис. 41. Внешний вид трехшпиндельной электроискровой установки Кёпеникского кабельного завода (ГДР)

Сообщается, что до последнего времени по экономическим соображениям изготовление фасонных фильер желательного профиля не представлялось возможным. Теперь при помощи электроискрового способа можно получать любые профили в твердом сплаве. Это означает, что предварительное спекание, которое обычно применялось для изготовления наиболее распространенных твердосплавных фильер, уже не является рациональным способом их изготовления.

Электроискровой способ открывает особые возможности для кабельной промышленности, так как благодаря уменьшению диаметра проводов возможно большое снижение себестоимости.

Применяя несложные приспособления, на этой установке можно легко изготавливать резьбу в твердосплавных заготовках и осуществлять т.п. операции.

Швейцарская фирма AGIE разработала и выпускает несколько типов электроискровых установок, имеющих некоторые оригинальные узлы. На рис.42 представлены одна из таких установок «Ажитрон», штамп для корпуса часов и электроды, при помощи которых он изготовлялся.

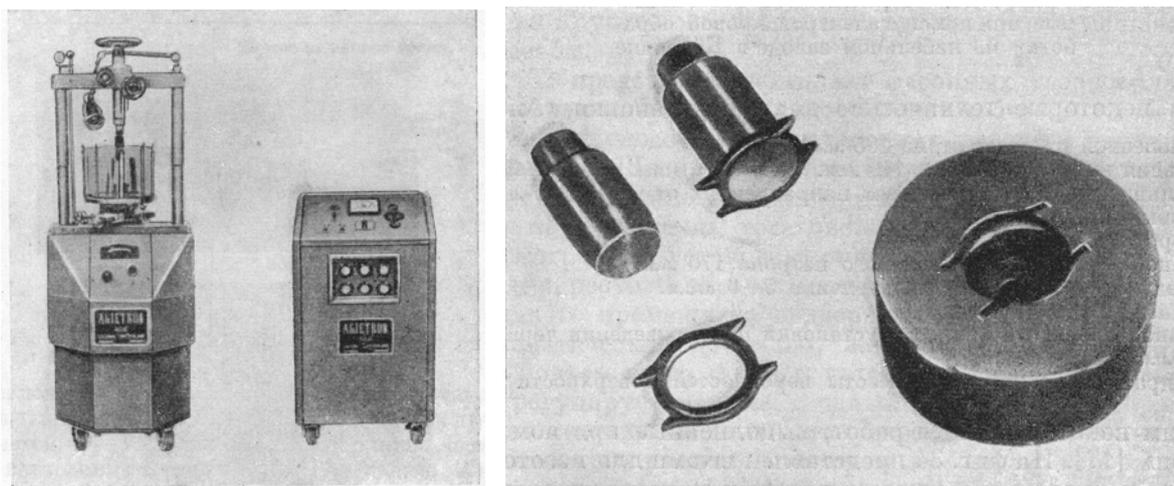


Рис. 42. Внешний вид электроискровой установки «Ажитрон» и изготовленный на этой установке штамп для корпуса часов и электроды, при помощи которых он изготовлялся

Установка состоит из двух электрически связанных устройств – собственно установки и пульта, в последнем помещается генератор импульсов тока. В корпусе машины имеются резервуар с диэлектрической жидкостью и насос, обеспечивающий её циркуляцию из резервуара в съёмную ванну, в которой помещается рабочий стол с установленной на нём обрабатываемой деталью.

В Англии и Северной Ирландии фирма «Бертон Гриффитс энд компании Лимитед» выпустили электроискровую установку «Спаркатрон»¹³. Наиболее интересной особенностью этой конструкции является сервомеханизм, позволяющий поддерживать величину искрового промежутка в пределах $0,013-0,025$ мм. Сервомеханизм связан электронной схемой с цепью искрового разряда и автоматически срабатывает в зависимости от величины тока в цепи разряда. Управляющее напряжение, пропорциональное току разряда, сравнивается с эталонной величиной напряжения, которая выбирается с таким расчётом, что при указанной величине межэлектродного промежутка оба напряжения равны нулю.

На рис. 43 представлена электрическая схема установки «Спаркатрон».

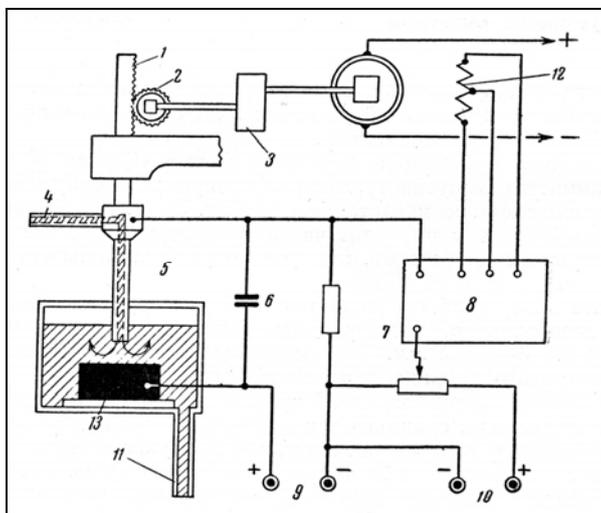


Рис. 43. Принципиальная электрокинематическая схема электроискровой установки «Спаркатрон»

Электрическая часть (трансформаторы, выпрямители, конденсаторы и пр.) вынесена в отдельную установку, электрически связанную с её кинематической частью.

В ЧССР ряд заводов разрабатывает и выпускает электроискровые установки. На рис. 44 приведены внешние виды двух электроискровых установок.

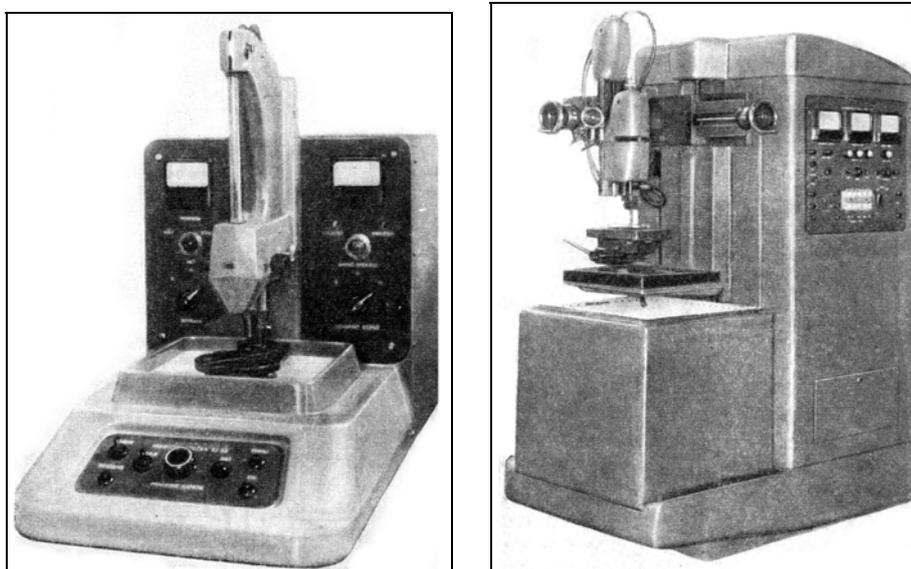


Рис. 44. Внешний вид электроискровой установки для изготовления отверстий малого диаметра (слева) и установка для изготовления крупных деталей (Чехословацкая республика).

Слева – для изготовления отверстий малого диаметра (до 0,5 мм) и справа – более мощная (7 кВА) установка, предназначенная для изготовления отверстий. Как и предыдущая конструкция, она имеет конденсаторную схему питания и сервомеханизм. На ней можно изготавливать детали машин методом трепанации, волокна для сверл, а также пазы в магнитной плите.

¹³ Spark Machining. "Mechanical World", 1954, August.

Кроме того, в Чехословацкой республике выпускается ряд электроискровых приспособлений для вспомогательных работ (например, для удаления из изделий сломанного инструмента и крепежных деталей). Такое приспособление закрепляется в патроне металлорежущего станка и питается от специального электрического пульта.

Японская Фирма «Икегай» разработала и выпускает ряд установок электрического действия. Например, установка *D-5* рассчитана на изготовление отверстий диаметром 0,5–150 мм и глубиной 10–100 мм. Максимальный ход шпинделя 500 мм. Максимальная скорость обработки стали 1,5 г/мин. Более мощная установка *S-12* предназначена для изготовления штампов, в том числе карбидных.

Мы обращаем особое внимание на новое применение искрового электрического разряда, ибо оно означает начало новой важной области электротехники, которую с полным правом можно назвать электрической фотографией.

Английской фирмой «Ронео» была выпущена электронная фотограверная машина, предназначенная для изготовления электроискровым способом трафаретов, используемых для типографского воспроизведения полутоновых оригиналов¹⁴. Блок-схема этой машины и её внешний вид представлены на рис.45.

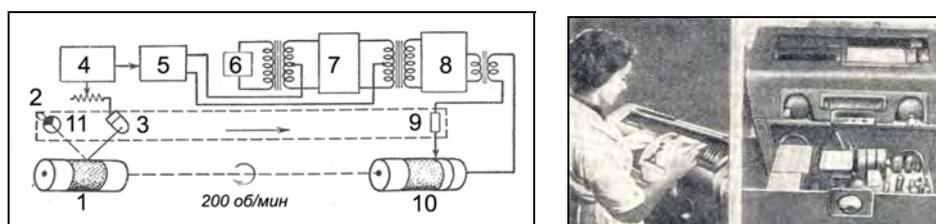


Рис. 45. Блок-схема электроискровой фотограверной установки фирмы «Ронео» и её внешний вид.
1 – оригинал; 2 – источник света; 3 – фотоумножитель; 4 – блок линейной аппроксимации;
5 – инвертор; 6 – гетеродин; 7 – кольцевой модулятор; 8 – двухтактный усилитель (два каскада);
9 – электрод из вольфрамовой проволоки; 10 – трафарет; 11 – линзы

Как следует из представленного рисунка, для получения электроискровым способом типографского трафарета оригинал и специальный трафаретный лист с токопроводящим покрытием закрепляются на двух барабанах, жёстко помещённых на одной оси. Считка оригинала осуществляется при помощи фотоумножителя, смонтированного в подвижной каретке. В этой же каретке установлен и искровой воспроизводящий механизм, создающий трафаретную сетку; управление им производится от фотоумножителя, который считывает изображение через электронную аппаратуру. Чтобы трафарет точно передал на бумаге тональность копируемого изображения, количество отверстий постоянного размера, изготавливаемых электроискровым воспроизводящим механизмом в трафаретном листе в единицу времени, должно быть пропорционально коэффициенту плотности тока копируемого изображения. Так как величина фототока, выдаваемого фотоумножителем копирующей каретки, обратно пропорциональна плотности тока в данной точке копируемого изображения, следовательно, она не может прямо использоваться для управления искровым воспроизводящим механизмом. Специальные электронные устройства аппроксимируют зависимость между величинами тока, его плотности, фототока и инвертируют выходящие сигналы.

Откорректированные и преобразованные колебания фототока подаются на кольцевой модулятор, где они накладываются на несущую частоту (20 кГц), модулируются по амплитуде, усиливаются и подаются на электрод искровоспроизводящего механизма. Таким образом, количество отверстий, изготавливаемых в трафарете, колеблется от одного отверстия в секунду для белого поля и до 12000¹⁵ отверстий в секунду для сплошной чёрной поверхности оригинала, где трафарет должен пропускать максимум краски.

Искровые импульсы вызывают износ острия электрода, сделанного из вольфрама (являющего весьма эрозионноустойчивым материалом) в виде вольфрамовой тонкой проволоки, которая через направляющий капилляр подается по мере износа специальным электрическим устройством.

Вот некоторые данные установки: *скорость вращения барабанов – 200 об/мин; скорость перемещения каретки – 64 мм/мин; время развертки оригинала шириной 20 см – 20 мин. Линейатура раstra – 200 строк/см*

Электроискровой способ воспроизведения полутоновых оригиналов при помощи этой установки имеет следующие преимущества перед ручным или фотохимическим способом:

¹⁴ Photoelectric Printing and Engraving Machines. "Electronics" 1953, vol. 26, No 5, pp. 138-140.

¹⁵ Так как при изготовлении отверстий в трафарете необходимо, чтобы они не сливались в одну линию, т.е. чтобы между отдельными отверстиями оставалась перемычка, несущая частота должна быть (так она и выбрана) примерно в 1,5 раза больше максимальной частоты срабатывания разрядного контура. Разумеется, что размер изготавливаемых отверстий во всех случаях одинаков.

1. Трафарет изготавливается непосредственно с оригинала, без промежуточного фотокопирования.
2. При электроискровом способе время изготовления трафаретов значительно меньше, чем при других известных способах.
3. Качество репродукций столь высоко, что они часто не хуже оригинала.
4. Стоимость изготовления таких трафаретов не зависит от сложности рисунка оригинала, поэтому изготовление трафаретов электроискровым способом часто бывает более дешёвым, чем другими способами.

Электроискровая фотогравировальная машина «Стенофакс» фирмы «Таймс факсимиле Корпорейшн» также предназначена для изготовления трафаретов, используемых при воспроизведении полутоновых оригиналов. Принцип действия этой машины в основном аналогичен принципу действия машины фирмы «Ронео». Однако по своим конструктивным данным эта машина несколько проще: она имеет линейную растраску 55 линий/см, поэтому трафареты, изготовленные машиной «Стенофакс», обеспечивают достаточно хорошее воспроизведение контрастных полутоновых иллюстраций. Внешний вид машины «Стенофакс» – на рис. 46.



Рис. 46. Внешний вид электроискровой фотогравировальной установки «Стенофакс»

Время изготовления одного трафарета не превышает 6 минут. Вспомогательное время (время на установку нового оригинала, нового шаблонного листа и снятие готового трафарета) в сумме не превышает одну минуту. Обращает на себя внимание два сообщения. Во-первых, трафареты изготавливаются из листов специальной виниловой пластмассы, покрытой токопроводящим порошком. Каждый такой трафарет при работе на стандартном оборудовании допускает изготовление 1000 высококачественных оттисков. Во-вторых, когда нужен только один оттиск воспроизводимого оригинала, то, вместо пластмассового листа, используется специальная бумага, и в течение трех минут получается высококачественная копия оригинала.

Быстрое распространение за рубежом электроискровой обработки металлов объясняется тем, что в этой области работает много специалистов самого различного профиля, а также тем, что ряд фирм разрабатывают и серийно выпускают большое количество электроискровых установок. Для научной разработки этого способа создаются специальные институты (например, Японский институт исследования способов обработки металлов электрическими разрядами) и организуются специальные фирмы, разрабатывающие и серийно выпускающие электроискровые установки.

Материал, изложенный в настоящем разделе, является далеко не полным, он лишь частично характеризует состояние развития электроискровой обработки материалов за рубежом в первое десятилетие после открытия способа. Даже из приведенного материала становится очевидным, что электроискровая обработка металлов, как новый электрический процесс, начинает формироваться в самостоятельную очень крупную и новейшую область электротехники.

Закончим этот небольшой раздел мыслью, высказанной инженером фирмы «Викман» Эдкоком в журнале "The Machining" в июле 1955 года в статье J. Z. Adcock. Electro-erosion Machining:

«Среди тех, кто работает над дальнейшим совершенствованием электроискрового способа обработки металлов, широко распространено мнение об огромных возможностях этого процесса. Электроискровой способ не только открывает путь для более гибкого и необычного подхода к конструированию деталей машин и инструмента, чем устраняются серьезные производственные трудности, встречающиеся в настоящее время. Более того, подсчеты показывают, что при помощи этого способа в течение предстоящих 10 лет можно достичь повышения скорости съема металла по сравнению с самыми совершенными другими способами обработки металлов».

⇒ Продолжение следует.