

А.И. Дикусар, П.Г. Глоба, С.С. Белевский, С.П. Сидельникова

О ПРЕДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ РАЗМЕРНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЗО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

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

Один из методов получения мезо- и наноматериалов – это размерное электроосаждение, или темплатный синтез [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 электрохимического анодного растворения [6].

Важной проблемой, от решения которой зависит возможность прогнозирования, а следовательно, управления параметрами роста таких структур, является проблема расчета скорости. В зависимости от условий электроосаждения (потенциостатических, гальваностатических) методы расчета могут быть различными. Относительно просто прогнозировать скорость осаждения в гальваностатических условиях, поскольку расчет может быть осуществлен в соответствии с законом Фарадея. Однако, как показано, например, в [7], и в этом случае часто расчетная скорость не совпадает с экспериментально наблюдаемой, поскольку при осаждении не всегда пропущенный заряд тратится на собственно процесс электроосаждения.

Ограничения скорости растворения, обусловленные прежде всего диффузией и миграцией в порах [8], могут существенно отличаться от наблюдаемых при осаждении на объемные объекты, что требует детального исследования кинетики электроосаждения размерно-ограниченных объектов, каковыми являются мезо- и наноструктуры.

Поскольку для получения наноструктур и нанокомпозитов могут быть использованы совершенно различные электрохимические системы, необходимо, с одной стороны, знание общих закономерностей, определяющих поведение системы в условиях низкоразмерного электроосаждения, а с другой – знание особенностей кинетики восстановления металла или сплава из конкретной электрохимической системы при размерном электроосаждении.

В [7] было показано (на примере размерного осаждения серебра из роданидного раствора и меди из пиррофосфатного), что в первом случае скорость электроосаждения при гальваностатическом включении может быть рассчитана, в то время как во втором она существенно ниже фарадеевской. Кажется очевидным, что причина подобного расхождения заключается в кинетических особенностях реакций восстановления серебра из роданидного раствора и меди из пиррофосфатного.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи между особенностями кинетики электроосаждения серебра из роданидного электролита и меди из пиррофосфатного и возможностями управления скоростью их размерного осаждения в условиях темплатного синтеза.

Методика эксперимента

Исследование диффузионной кинетики восстановления серебра и меди осуществлялось на электродах трех типов в условиях естественной конвекции: на плоском электроде, расположенном перпендикулярно дну электролитической ячейки (электрод 1), проволочном, опущенном в раствор на определенную глубину (электрод 2) и вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при $\omega = 0$ (ω – частота вращения ВДЭ). В некоторых случаях на электродах первых двух типов использовали перемешивание магнитной мешалкой, а зависимость диффузионных токов от частоты вращения изучалась на электроде 3 (ВДЭ).

Применяли два электролита следующих составов:

Осаждение Ag (г/л) AgNO₃ – 40; KCNS -300, pH = 2,5.

Осаждение Cu (г/л) CuSO₄ ·5H₂O – 12,5; Na₄P₂O₇ – 100, pH = 8,0.

Температура осаждения во всех случаях была $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Площадь поверхности электрода 1 равнялась $0,83 \text{ см}^2$, электрода 2 изменялась от $0,75$ до 1 см^2 , а ВДЭ – $9,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. Анодом при использовании электрода 2 служила платиновая проволока, а в случае осаждения на электроды 1 и 3 – графитовые пластины. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный Ag/AgCl электрод. Все потенциалы, приведенные в работе, кроме случаев особо оговоренных, представлены относительно нормального водородного электрода.

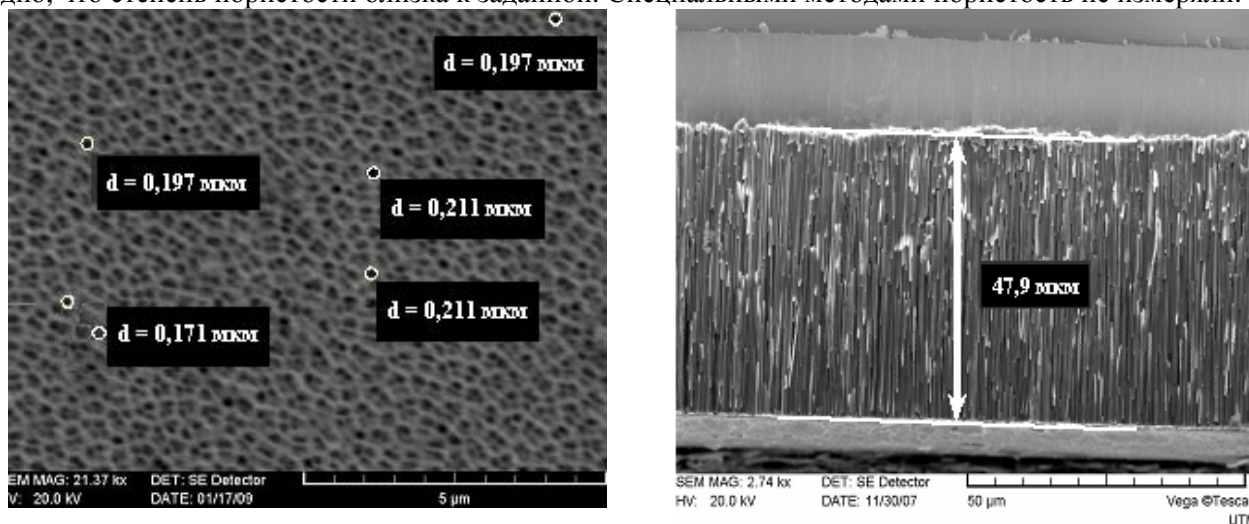
В качестве потенциостата использован PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

Измерения зависимости плотности тока – потенциал проводили при различных скоростях изменения потенциала (от 7 до 100 мВ/с). Измерения циклических вольтамперограмм осуществляли при скорости развертки 100 мВ/с . Циклические вольтамперограммы фиксировали в режиме: стационарный потенциал – $1,3 \text{ В}$ – стационарный потенциал (для осаждения Ag) и стационарный потенциал – $1,5 \text{ В}$ – стационарный потенциал. Скорость вращения ВДЭ изменялась от 100 до 700 об/мин .

В случае ВДЭ строили зависимость регистрируемого предельного тока от корня квадратного из частоты вращения диска. Наличие линейной зависимости в таких координатах являлось доказательством диффузионной природы предельного тока. А когда линейная зависимость не экстраполировалась на начало координат, строили зависимость обратной величины предельного тока от обратной величины квадратного корня из частоты вращения. При допущении первого порядка реакции наличие линейной зависимости в этих координатах позволяет определить кинетический ток [9].

Скорости роста нанопроволоки исследовали путем измерения скорости заполнения пор (мембраны из Al_2O_3 с величиной пор $100\text{-}200 \text{ нм}$) металлом в условиях электрохимического осаждения металла в поры при гальваностатическом включении. Вид сверху мембраны с диаметром пор $\sim 200 \text{ нм}$ приведен на рис. 1,а, а метод измерения толщины полученного слоя – на рис. 1,б. Высоту осажденного слоя определяли по поперечным срезам мембран с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN. Пористость всех мембран была равной $\sim 50\%$. На основе этого допущения рассчитывали плотность тока электроосаждения.

На рис.1,а приведены измеренные диаметры пор (также с помощью электронного микроскопа TESCAN). Из рисунка видно, что погрешность в заданном диаметре пор была в пределах 10%. Также видно, что степень пористости близка к заданной. Специальными методами пористость не измеряли.



а

б

Рис. 1. Вид сверху мембраны с диаметром пор $\sim 200 \text{ нм}$ (а) и микрофотография ее поперечного среза с осажденным слоем медных нанопроводов (б) при плотности тока 1 мА/см^2 и плотности пропущенного заряда $Q = 88 \text{ Кл/см}^2$ (время осаждения 48 час 42 мин)

Перед электроосаждением на тыльную сторону мембран, толщины которых изменялись от ~ 45 до $\sim 60 \text{ мкм}$, наносились слои серебра напылением в вакууме. Осаждение и меди, и серебра в поры проводили как при постоянном токе (от 1 до 10 мА/см^2 при осаждении Cu и 6 мА/см^2 при осаждении серебра), так и при импульсном. В последнем случае осаждали только Cu из пирофосфатного электролита.

Осаждение проводили при различных значениях пропущенного заряда (от 10 до 150 Кл/см^2). Как правило, при малых значениях ($Q \sim 10 \text{ Кл/см}^2$) измеренная величина скорости роста V (мкм/час) оказывалась выше фарадеевской, что ранее было отмечено в [7]. Связано это с тем обстоятельством,

что первоначально осаждение происходило только на определенные активные центры, то есть реальная плотность тока превышала заданную, а использованным методом фиксировались только слои, осажденные при этой, более высокой плотности тока. Увеличение времени осаждения (Q) приводило к достижению условий стационарности (независимости V от Q). И именно эти значения в дальнейшем использовались для анализа.

Результаты исследований и их обсуждение

Диффузионная кинетика катодного восстановления серебра из роданидного электролита исследовалась на электродах 1–3. На i - φ кривых (φ – потенциал относительно нормального водородного электрода) катодного восстановления серебра, полученных в условиях естественной конвекции, наблюдались два пика восстановления (I и II на рис. 2–4), величина которых зависела от скорости наложения потенциала. Согласно результатам, приведенным на рис. 5, наблюдается линейная зависимость плотностей токов пиков от корня квадратного из скорости изменения потенциала, что является одним из свидетельств диффузионной природы этих токов.

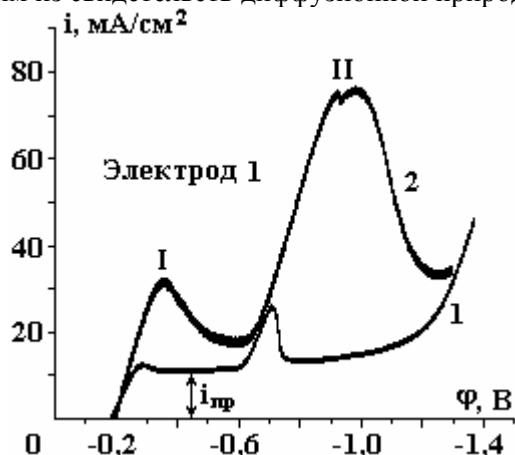


Рис. 2. Линейные вольтамперограммы осаждения серебра из роданидного электролита, полученные на электроде 1 при скорости наложения потенциала, мВ/с: 7(1) и 100(2)

При условии малой скорости наложения потенциала наблюдается практически стационарное значение плотности предельного тока (i_{np} , см. рис. 2), изменяющееся от 9 до 11 mA/cm^2 в зависимости от условий естественной конвекции (электроды 1–3).

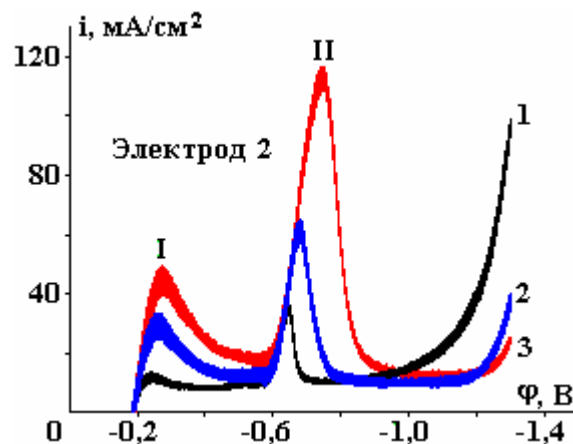


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы осаждения серебра из роданидного электролита, полученные на электроде 2 при скорости наложения потенциала, мВ/с: 7(1), 40 (2) и 100 (3)

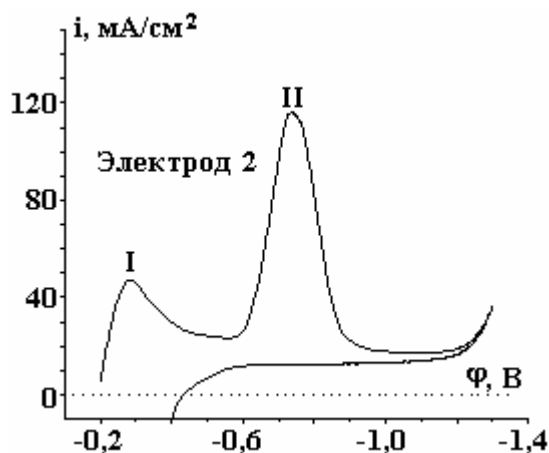


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма осаждения серебра из роданидного электролита при скорости наложения потенциала 100 мВ/с, полученная на электроде 2

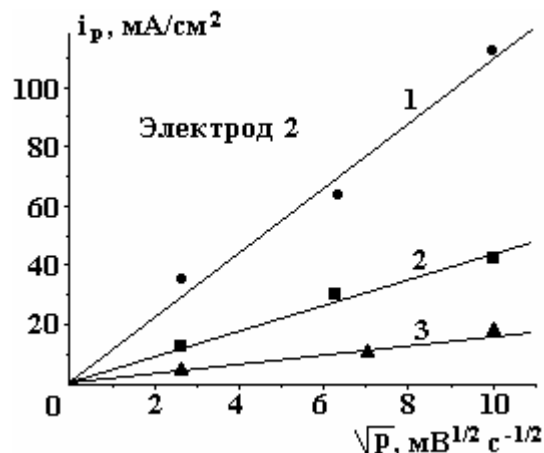


Рис. 5. Зависимость плотностей токов пика II (1), I (2) (электроосаждение серебра) и осаждения меди (3) от корня квадратного из скорости изменения потенциала

Величина поляризации при $i < i_{np}$ относительно невелика. В этой области потенциалов скорость перемешивания не влияет на величину плотности тока (рис. 6).

Кажется очевидным, что скорость процесса при $i < i_{np}$ обусловлена восстановлением роданидного комплекса до металлического серебра.

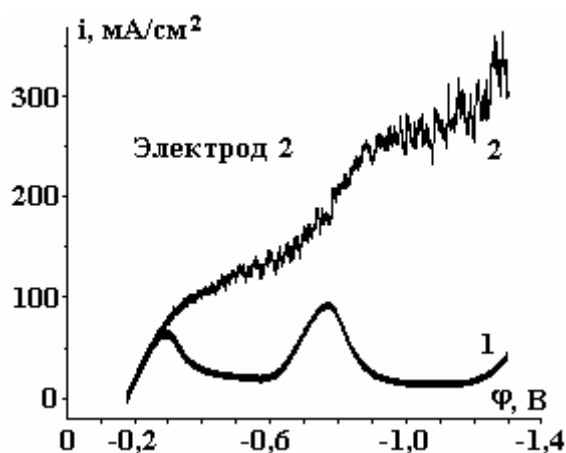


Рис. 6. Линейная вольтамперограмма электроосаждения серебра в отсутствие (1) и при наличии перемешивания (2) при скорости изменения потенциала 100 мВ/с

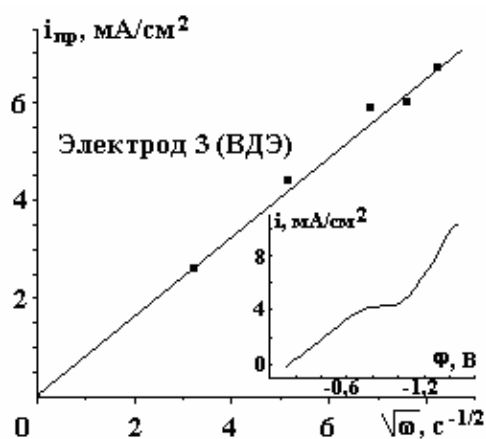
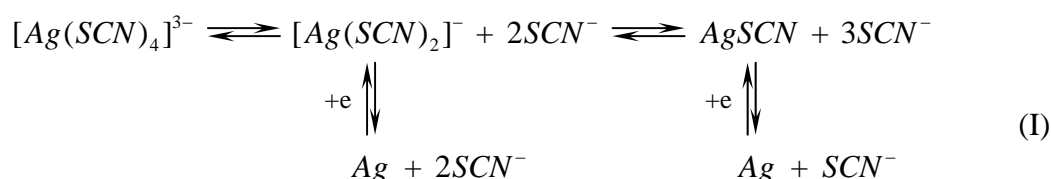


Рис. 7. Влияние частоты вращения ВДЭ на величину предельного тока катодного осаждения серебра из роданидного электролита. На врезке – линейная вольтамперограмма при скорости вращения ВДЭ 250 об/мин. Потенциалы на врезке относительно нас. Ag/AgCl- электрода

Если предположить, что в растворе серебро находится в комплексе с максимальным числом лигандов ($Ag(SCN)_4^{3-}$), то по аналогии с восстановлением цианидного комплекса серебра [10] можно предположить возможность следующей последовательности реакций:



Протекание последовательности реакций (I) предполагает наличие как минимум двух волн восстановления (двух пиков), из которых первая обусловлена восстановлением комплекса с большим координационным числом, а вторая – с меньшим. В процессе восстановления происходит накопление в поверхностном слое свободных роданид-ионов, вследствие чего стационарный потенциал при циклической поляризации смещается в область более отрицательных потенциалов (рис. 4).

Помимо влияния скорости наложения потенциала диффузионная природа предельного тока (рис. 5) качественно следует из результатов, приведенных на рис. 6 (наличие осцилляций тока при включении магнитной мешалки), что является следствием турбулентного режима обтекания электрода [11, с. 433]. Рост тока с увеличением потенциала (кривая 2, рис. 6) обусловлен увеличением во времени количества дендритов на электродной поверхности, что также является следствием диффузионной природы предельного тока.

Количественно сделанный вывод подтверждается результатами, приведенными на рис. 7. То что зависимость i_{np} от $\sqrt{\omega}$ экстраполируется на начало координат, свидетельствует об отсутствии кинетических ограничений диффузионного процесса в области i_{np} .

Таким образом, предельной скоростью осаждения серебра из роданидного раствора с использованной концентрацией компонентов электролита является скорость, достигаемая при плотности тока 10 ± 1 мА/см² в зависимости от условий естественной конвекции.

Кажется очевидным, что при $i < i_{np}$ в условиях осаждения в поры скорость осаждения будет соответствовать фарадеевской, что и наблюдается в эксперименте (рис. 8, см. также [7]). Как указывалось выше, более высокая скорость осаждения при малых Q является видимой и обусловлена особенностями ее регистрации по величине слоя осадка на срезе мембраны. При этом наблюдается неравномерность скорости осаждения, а регистрируются только слои максимальной толщины.

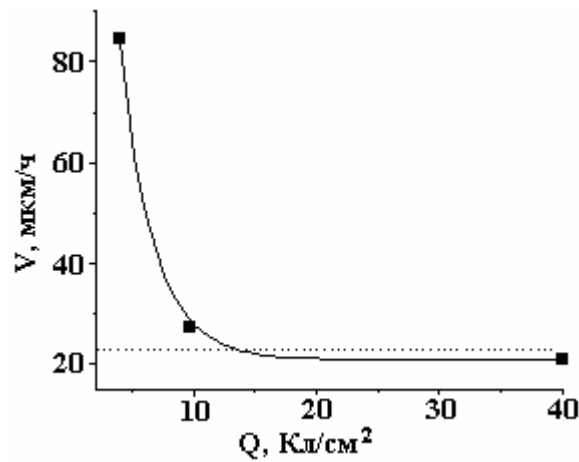


Рис. 8. Зависимость скорости размерного осаждения серебра из роданидного электролита при плотности тока 6 mA/cm^2 в мембрану из пористого Al_2O_3 со средним размером пор 200 нм от плотности пропущенного заряда. Пунктиром показана фарадеевская скорость осаждения при плотности тока 6 mA/cm^2 [7]

Диффузионная кинетика катодного восстановления меди из пирофосфатного электролита.

В отличие от восстановления Ag при восстановлении меди из пирофосфатного электролита с использованными концентрациями компонентов этот процесс происходит с существенно более высоким перенапряжением, а наблюдаемый предельный ток (рис. 9) оказывается значительно меньше, чем в случае восстановления серебра. Если при восстановлении серебра первый пик наблюдается уже при потенциале $\phi = -0,28 \text{ В}$ ($\phi_{\text{стац}} \sim -0,19 \text{ В}$) (рис. 4), то при восстановлении Cu при той же скорости наложения потенциала он достигается при $\phi = -1,2 \text{ В}$, в то время как стационарный потенциал обесточенного электрода в этом растворе $\phi_{\text{стац}} \sim -0,4 \text{ В}$ (рис. 9). Данные циклической вольтамперометрии показывают, что этот потенциал не изменяется после смещения потенциала в анодном направлении (рис. 10), а зависимость плотности тока пика от скорости изменения потенциала ν линейная в координатах $i - \sqrt{\nu}$ (рис. 5). Этот ток является диффузионным, о чем свидетельствует влияние перемешивания (рис. 11). В то же время данные, приведенные на рис. 12, свидетельствуют о том, что электродный процесс, протекающий в области предельного тока, подчиняется закономерностям смешанной кинетики. При экстраполяции на $\omega \rightarrow \infty$ наблюдается кинетический ток i_k , величина которого сравнима с величиной диффузионного тока.

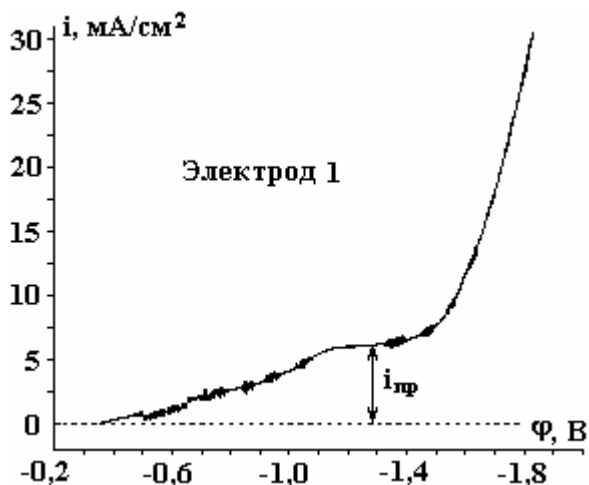


Рис. 9. Линейная вольтамперограмма электроосаждения меди из пирофосфатного электролита, полученная на электроде 1 при скорости наложения потенциала 10 мВ/с

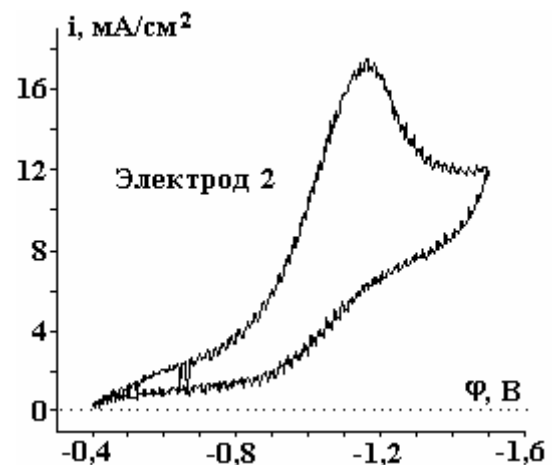
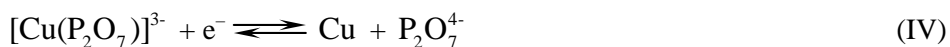
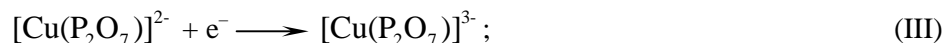
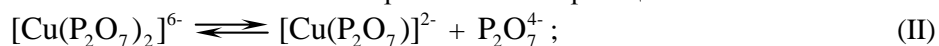


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма электроосаждения меди из пирофосфатного электролита, полученная на электроде 2 при скорости наложения потенциала 100 мВ/с

Детальное исследование механизма диффузионного процесса выходит за рамки настоящего исследования. Однако, если следовать результатам работы [12] (см. также [13]), можно предположить следующую последовательность химических и электрохимических реакций:



с замедленной стадией образования комплекса одновалентной меди (III) [12].

Величина стационарного значения $i_{\text{пр}}$, полученная для электродов с различными условиями естественной конвекции, изменялась в пределах 4,5 – 6 мА/см² при использованной температуре раствора.

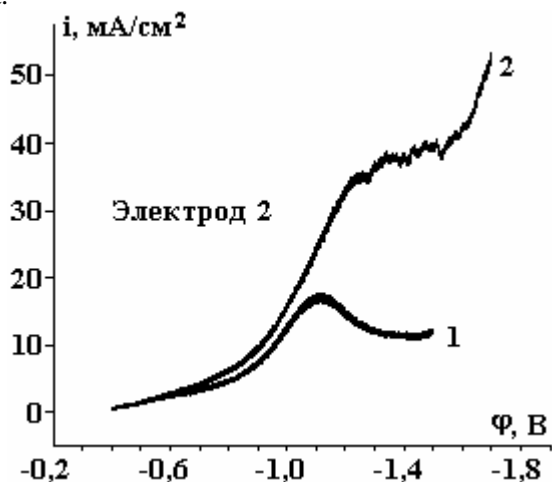


Рис. 11. Линейные вольтамперограммы электроосаждения меди, полученные на электроде 2 при скорости наложения потенциала 100 мВ/с в отсутствие (1) и при наличии (2) перемешивания

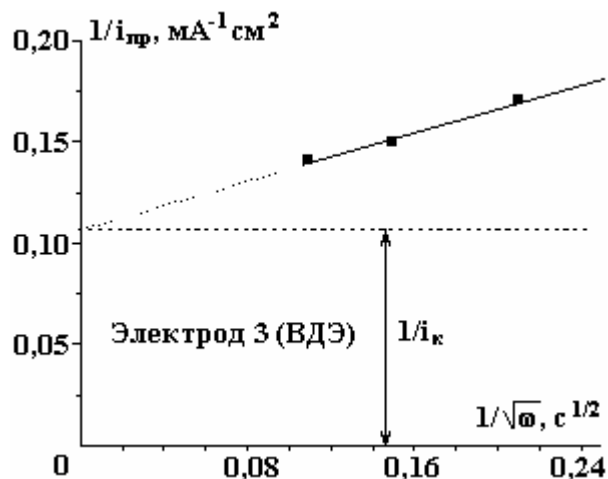


Рис. 12. Зависимость обратной величины предельного тока электроосаждения меди из пиррофосфатного электролита от обратной величины корня квадратного из частоты вращения ВДЭ

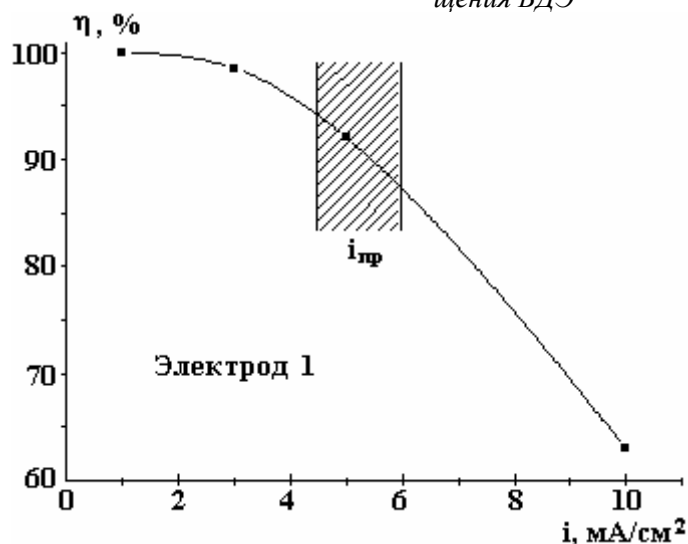


Рис. 13. Влияние плотности тока электроосаждения меди из пиррофосфатного электролита на выход металла по току

Измерения выхода по току показали, что при достижении $i_{\text{пр}}$ снижается выход по току (рис. 13), в то время как при $i < i_{\text{пр}}$ с точностью в доли процента он равен 100% в расчете на суммарный двухэлектронный перенос.

Таким образом, в использованном электролите предельной скоростью осаждения меди является скорость, достигаемая при плотности тока 5 ± 1 мА/см² 20°С. При этом необходимо подчерк-

нуть, что при $i < i_{пр}$ реакция восстановления протекает с существенно большим перенапряжением, чем в случае осаждения серебра из роданидного раствора.

Скорость размерного осаждения меди из пирофосфатного раствора. Постоянный ток. На рис. 14 показаны некоторые срезы мембран, в поры которых осуществлялось электроосаждение меди, а на рис. 15 – зависимость скорости осаждения от плотности пропущенного заряда. Результаты, приведенные на рис. 15, показывают, что, так же как и при осаждении серебра, при малых Q наблюдается превышение скорости осаждения в сравнении с фарадеевской, что вызвано особенностями измерений.

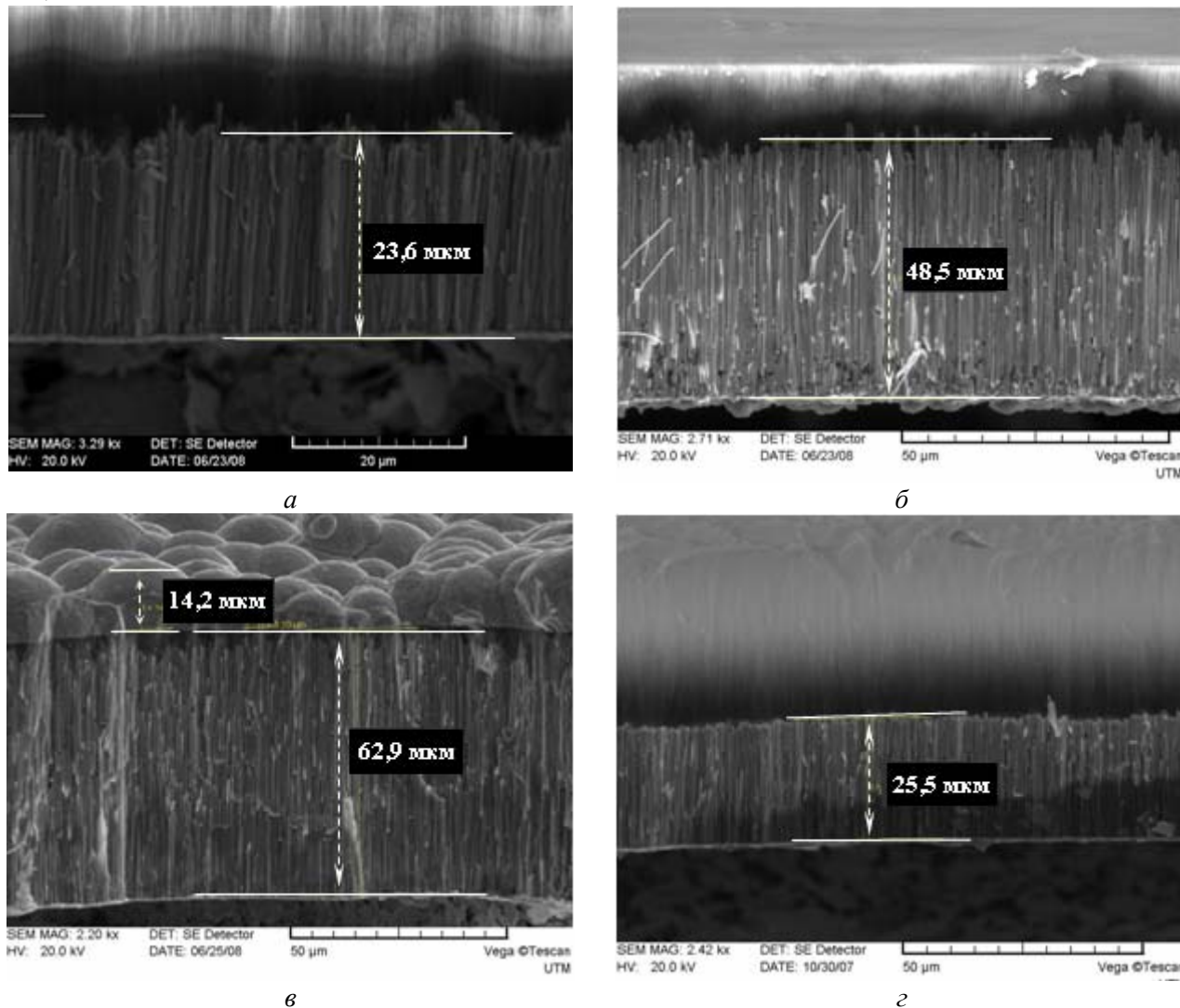


Рис. 14. Микрофотографии осажденных медных покрытий, полученных на мембранах с диаметром пор 200 нм при плотностях тока, mA/cm^2 : 2 (а - в) и 3 (г), плотности пропущенного заряда, $Kл/cm^2$: 50 (а), 100 (б), 150 (в), 40 (г); времени осаждения: 13 час 53 мин (а), 27 час 40 мин (б), 41 час 40 мин (в), 3 час 42 мин (г). Осаждение образцов (а – в) проводилось в атмосфере аргона

Видно, что изменение времени осаждения позволяет полностью заполнить поры мембраны (рис. 14,в). При этом, как следует из результатов, приведенных на рис. 15, сохраняется постоянная скорость электроосаждения при изменении Q .

Фарадеевская скорость осаждения определяется следующим образом:

$$V = \frac{C}{\rho} i. \quad (1)$$

где $C = 1,185 \text{ г/(А·час)}$, $\rho = 8,96 \text{ г/см}^3$, а плотность тока рассчитывалась, при допущении, что степень заполнения порами составила $\sim 50\%$ от общей площади поверхности (см. рис. 1,а). Очевидно, что высота осаждаемого слоя будет зависеть от величины плотности пропущенного заряда Q :

$$h = \frac{C}{\rho} Q, \quad (2)$$

где h – высота осажденного слоя (мкм).

Из рис. 16 видно, что экспериментальные данные скоростей осаждения, полученные при плотностях тока, меньших 5 мА/см^2 , удовлетворительно согласуются с рассчитанными по (1) (см. также рис. 15). Некоторое расхождение может быть связано со сделанным допущением о пористости мембраны. Важно подчеркнуть, что имеет место удовлетворительное согласие с расчетом не только для размеров пор $\sim 200 \text{ нм}$, но и меньших ($\sim 100 \text{ нм}$).

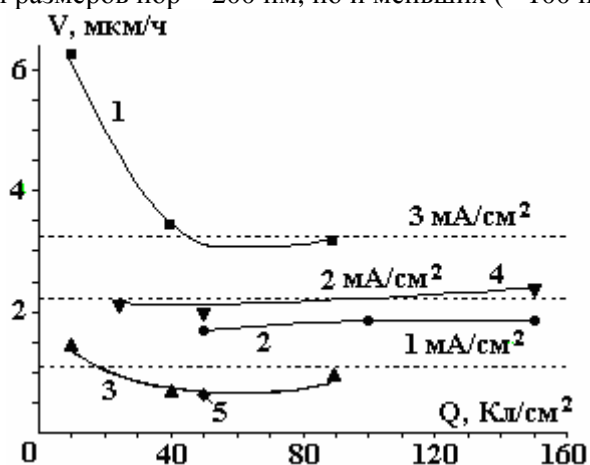


Рис. 15. Влияние плотности пропущенного заряда на скорость осаждения меди из пирофосфатного электролита в мембране из Al_2O_3 со средним диаметром пор 200 нм (1-4) и 100 нм (5) при плотности тока мА/см^2 : 1 – 3,5; 2 – 2; 3 – 1; 10 – 4. Штрихом показаны рассчитанные фарадеевские скорости для соответствующих плотностей тока. Осаждение при плотности тока 2 мА/см^2 проводили в атмосфере аргона

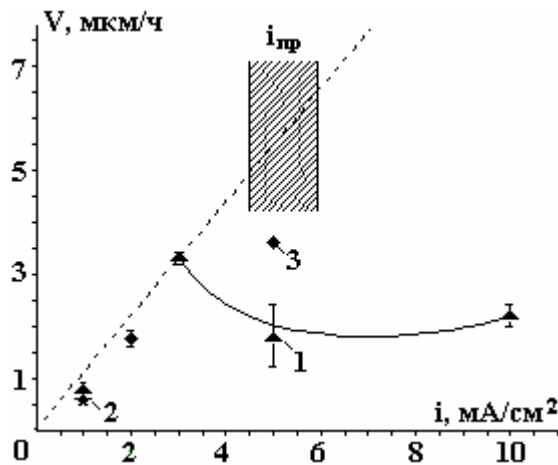


Рис. 16. Влияние плотности тока на скорость электроосаждения меди в мембране диаметром 200 (1, 3) и 100 нм (2) без удаления растворенного кислорода (1, 2) и при его удалении аргоном (3). Пунктиром показана зависимость фарадеевской скорости осаждения от плотности тока

Однако при $i \geq i_{\text{лп}}$ при условии поддержания постоянной плотности тока наблюдается постоянная скорость осаждения ($\sim 2 \text{ мкм/час}$), не увеличивающаяся с ростом плотности тока (рис. 16). Наблюдаемая предельная скорость осаждения соответствует плотности тока $\sim 2 \text{ мА/см}^2$. Снижение скорости растворения по сравнению с фарадеевской является настолько высоким, что не соответствует снижению выхода по току, измеренному в условиях естественной конвекции. Если, например, при средней плотности тока 5 мА/см^2 $\eta \sim 92\%$ (рис. 13, электрод 1), то при этой же плотности тока в условиях размерного осаждения в поры темплата она снижается более чем вдвое (рис.16).

Некоторые эксперименты были проведены при осаждении в атмосфере аргона с целью удаления из системы растворенного кислорода. Видно (рис. 16), что в данном случае это никак не сказывается на скорости осаждения при $i < i_{\text{лп}}$, но существенно увеличивает предельную скорость осаждения.

Одной из причин наличия предельной скорости электроосаждения является замедленность скорости ионного массопереноса в порах (в данном случае вследствие молекулярной диффузии и миграции). Поэтому использование импульсного тока соответствующих параметров должно обеспечивать диффузию в период отсутствия тока и, как следствие, при фиксированном количестве пропущенного заряда увеличивать толщину осажденного слоя нанопродукта.

Скорость размерного осаждения. Импульсный ток. Используемые в настоящей работе импульсные условия предполагали исследование влияния паузы при пропуске тока определенной плотности. В качестве плотности тока в импульсе i_p использовали максимальную плотность тока – 10 А/см^2 . При этой плотности тока средняя скорость осаждения при постоянном токе была равной $\sim 2 \text{ мкм/час}$ (рис. 15), то есть практически такой же, как при плотности тока в пять раз меньшей.

На рис. 17 приведена зависимость измеренных высот слоев продукта от скважности импульсного тока q при $Q = 45 \text{ Кл/см}^2$ и $\tau_p = 0,5 \text{ с}$ (τ_p – длительность импульса тока электроосаждения).

Величина скважности рассчитывалась следующим образом:

$$q = \frac{\tau_p + \tau_o}{\tau_p} = 1 + \frac{\tau_o}{\tau_p}, \quad (3)$$

где τ_0 – длительность паузы пропускания тока. Использованные параметры импульсного тока соответствовали низким частотам (0,09 – 1 Гц). Видно, что импульсное осаждение приводит к неоднозначным результатам. Если при уменьшении частоты до 0,4 Гц (увеличении скважности, $\tau_p = 0,5$ с, $\tau_0 = 2$ с) высота возрастает в несколько раз (по сравнению с полученной на постоянном токе) и практически приближается к расчетной по (2), то при еще большем увеличении τ_0 (до 5 с) скорость осаждения снижается до величины меньшей, чем при использовании постоянного тока (рис. 17).

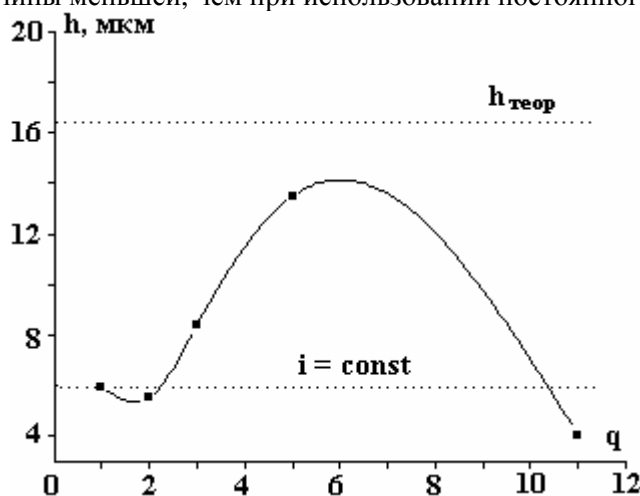
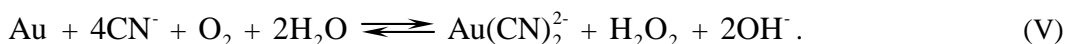


Рис. 17. Влияние скважности q импульсного осаждения меди на толщину полученных слоев при $Q = 45$ Кл/см², плотности тока в импульсе 10 мА/см² и длительности импульса $0,5$ с, $h_{теор}$ соответствует расчету по (2)

Причиной уменьшения скорости осаждения (высоты слоя при $Q = const$) при увеличении паузы может быть только коррозия образующегося продукта в отсутствие протекания тока. Очевидно, что она происходит при участии растворенного кислорода. В [10] указывается на возможность подобного процесса в комплексном электролите (с цианидом) даже для золота:



Не исключено, что реакция подобного типа возможна и для растворения меди в пиррофосфатном растворе.

Возможность протекания такой реакции объясняет эффект увеличения скорости осаждения в области высоких плотностей тока при удалении растворенного кислорода (рис. 16).

Очевидно, что возможность увеличения скорости процесса при импульсном осаждении в области низких частот импульсного тока посредством восстановления концентрации электроактивного иона в паузе молекулярной диффузией и миграцией ограничивается коррозией продукта под действием растворенного кислорода. Следовательно, его удаление является одним из способов увеличения скорости осаждения.

О роли перенапряжения при электрохимическом получении мезо- и наноструктур. Рассмотренные электрохимические системы различаются не только предельными скоростями электроосаждения, в результате чего возможно их осаждение с различной скоростью при выполнении условий реализации фарадеевского процесса, но также и различным перенапряжением при $i < i_{пр}$. А осаждение из комплексных электролитов при высоком перенапряжении позволяет получать более мелкозернистую структуру, а следовательно, продукт с иными физико-механическими свойствами. Результаты настоящего исследования показывают, что в условиях гальваностатического осаждения при $i < i_{пр}$ различия в величинах перенапряжения не сказываются на скорости осаждения (так же как и наличие или отсутствие растворенного O_2 в системе). Это позволяет подбирать такие электролиты (электрохимические системы), осаждение из которых приводит к образованию структур с необходимыми свойствами.

Заключение

На примерах электрохимического осаждения Ag из роданидного раствора и Cu из пиррофосфатного показана взаимосвязь предельных токов диффузии восстановления металлов из этих электролитов и возможности расчета скоростей размерного осаждения в условиях темплатного синтеза на основе расчета скорости фарадеевского процесса. Обнаруженная предельная скорость осаждения Cu при $i \geq i_{пр}$ ($i_{пр}$ – плотность предельного тока диффузии в стационарных условиях) может быть увели-

чена с помощью импульсных режимов электроосаждения, а также осаждения в режиме удаления растворенного кислорода из электролита.

Показано, что использование импульсных режимов с определенной длительностью паузы имеет ограничения, связанные с коррозией образующегося продукта под действием растворенного кислорода.

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.I., Fokkink G.J., Henny M., Schmid C., Kruger M., Bachtold A., Huber R., Brik H., Stauffer 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., Dikusar 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. *Schuchert I.U., Toimil Morales M.E., Dobrev D., Vetter J., Neumann R., Martin M.* Electrochemical copper deposition in etched ion Trac membranes. Experimental Results and a qualitative kinetic model // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 154. P. C189–C194.
9. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука.1972. 344с.
10. *Вишомирский Р.М.* Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М.: Наука. 1969. 243 с.
11. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
12. *Radovici O., Vass C., Solacolu I.* Some aspects of copper electrodeposition from pyrophosphate electrolytes // *Electrodeposition Surface Treatm.* 1973/74. V. 2. P. 263–273.
13. *Гриликес С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. 288 с.

Поступила 16.01.09

Summary

It was shown correlation between the rates of ionic mass transfer limiting the rate of silver electrodeposition from rodanide and copper from pyrophosphate electrolytes and the limiting rate of dimensional electrodeposition of this metals into nanopores 100-200 nm of size at conditions of template synthesis. It has been determined that the thicknesses of deposited layers at fixing values of passed charge may be increased by pulse electrodeposition and by electrodeposition in atmosphere of inert gas. It was shown that limitations of control of electrodeposition rates possibilities by pulse electrodeposition are depended by corrosion metal in the time off.

В.В. Квасницкий*, В.Д. Кузнецов*, Н.Н. Коваль**, Ю.Ф. Иванов**, А.Д. Тересов**,
Л.И. Маркашова***, В.Ф. Квасницкий****

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА, НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА*

**Национальный технический университет Украины „Киевский политехнический институт”, пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина, kafedra.svarki@gmail.com*

***Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академический, 2/3, г. Томск, 634055, Россия,*

****Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, ул. Боженко, 11, Киев, 03680, Украина,*

*****Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова, пр. Героев Сталинграда, 9, г. Николаев, 54025, Украина*

Введение

В современных технологиях высококонцентрированные источники энергии находят широкое применение [1–3]. Сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения позволяют получать уникальные структуры и свойства материалов, резко отличающиеся от их строения и свойств в исходном равновесном состоянии, модифицировать поверхность, формировать особые защитные и упрочняющие поверхностные слои. К высококонцентрированным источникам энергии относятся плазменные потоки, лазерные, ионные и электронные пучки. Наиболее распространены лазерная, плазменная и электронно-лучевая технологии. Перспективными являются низкоэнергетические сильноточные импульсные электронные пучки, позволяющие регулировать в широком интервале энергию электронов, глубину их проникновения в металл, характеристики и динамику полей температур и напряжений. Объемный характер выделения энергии и возможность изменения длительности импульса делают импульсный электронный пучок универсальным источником [4]. Различают высокоэнергетические и низкоэнергетические сильноточные электронные пучки (ВСЭП и НСЭП соответственно). НСЭП имеют существенные преимущества перед ВСЭП, так как позволяют обеспечить высокую плотность энергии пучка электронов (до 35 Дж/см²) при низком ускоряющем напряжении и энергии электронов, не превышающей 20–30 кэВ, что существенно упрощает радиационную защиту [5]. Поэтому исследования модификации и свойств материалов, обработанных НСЭП, являются **актуальными**.

1. Методика эксперимента

Эксперименты выполнялись на вакуумной импульсной электронно-пучковой установке СО-ЛО, предназначенной для сглаживания микрорельефа путем оплавления поверхностного слоя деталей и поверхностной модификации металлов путем импульсной закалки. Установка состоит из рабочей камеры с вакуумной системой, с форвакуумным и турбомолекулярным насосами, низкоэнергетического импульсного источника электронов, шкафа высоковольтного электропитания, стойки управления и контроля. Основным узлом установки является электронный источник с плазменным эмиттером на основе дугового или тлеющего разряда. В обоих случаях извлечение электронов из плазмы разряда и их ускорение осуществляются под действием напряжения, приложенного между эмиссионным сетчатым и цилиндрическим ускоряющим электродами. Генерация электронного пучка осуществляется с использованием плазменного катода [5]. Рабочее давление составляет 10⁻² Па, а плотность мощности – 10⁶-10⁹ Вт/см². Принципиальная схема импульсного электронного источника показана на рис. 1.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Укр_ф_а 09-02-90456–Ф 28.7/050.

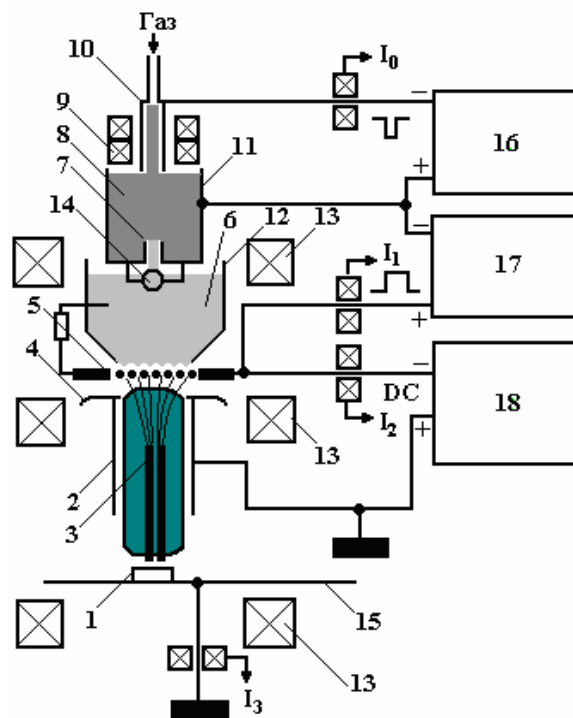


Рис. 1. Принципиальная схема импульсного электронного источника с плазменным катодом: 1 – изделие; 2 – труба дрейфа; 3 – пучковая плазма; 4 – ускоряющий электрод; 5 – эмиссионный электрод с сеткой; 6 – анодная плазма; 7 – контрагирующее отверстие; 8 – катодная плазма; 9 – постоянный магнит; 10 – полый магниевый катод; 11 – корпус катодного узла; 12 – цилиндрический полый анод; 13 – соленоид; 14 – перераспределяющий сферический электрод; 15 – манипулятор; 16, 17 – источники питания, обеспечивающие соответственно поджиг и существование разряда; 18 – источник ускоряющего напряжения; I_0 , I_1 , I_2 , I_3 – силы токов соответственно поджига и разряда на ускоряющий электрод и изделие

Источник электронов имеет катодный узел с корпусом 11, полый анод 12 с металлической сеткой 5, ускоряющий электрод 4 и манипулятор 15. В корпусе катодного узла 11, который является одновременно поджигающим электродом, установлены на фторопластовом изоляторе цилиндрический магниевый катод 10 длиной 15 мм и диаметром 4 мм и постоянный кольцевой магнит 9, создающий магнитное поле с индукцией 0,02 Тл. Цилиндрический анод 12 длиной 160 мм и диаметром 150 мм имеет на торце эмиссионное окно 5 диаметром 80 мм, закрытое мелкоструктурной металлической сеткой с размером ячейки 0,1 x 0,1 мм и геометрической прозрачностью 40 %. Полый анод 12 соединен с электродом 5 через сопротивление 75 Ом. Внутри полого анода на расстоянии 20 мм от катодного узла расположен перераспределяющий сферический электрод 14 диаметром 10 мм, находящийся под потенциалом поджигающего электрода. Электрод 14 обеспечивает равномерность распределения плотности плазмы вблизи сеточного электрода и равномерность распределения эмиссионного тока, снижение или исключение проникновения материала катода в область формирования пучка и на обрабатываемую поверхность детали. Ускоряющий электрод 4 расположен на расстоянии 5 мм от эмиссионного электрода 5, выполнен в виде диафрагмы с отверстием диаметром 85 мм и соединяется с трубой дрейфа 2 длиной 90 мм и диаметром 100 мм. Коллектор (манипулятор) 15 установлен на расстоянии 100–600 мм от эмиссионного электрода 5. Напуск рабочего газа (гелий, аргон) с натеканием 30 МПа·м³/с производится через канал полого магниевого катода 10. Давление в системе регулируется от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 Па за счет изменения натекания инертного газа.

Для измерения тока поджига разряда I_0 , тока эмиссии I_1 , тока на ускоряющий электрод I_2 и тока пучка на изделие I_3 используются пояса Роговского. Для предотвращения замыкания межэлектродных промежутков плазмой, образуемой электронным пучком на коллекторе, последний снабжается специальным охранным кольцом.

Принцип работы электронного источника с дуговым разрядом описан в работе [5].

Питание электронного источника происходит при подаче на катод регулируемого от 100 до 1600 А импульса тока длительностью 45 мкс, формирующегося при разряде конденсатора на первичную обмотку импульсного трансформатора. Вначале разряд возникает между катодом 1 и поджигающим электродом (корпусом) 11. После возникновения катодного пятна возбуждается разряд меж-

ду катодом 10 и полым анодом 12. Наличие кольцевого магнита 9 и контрагирующего отверстия в корпусе катодного узла позволяет значительно понизить напряжение зажигания дугового разряда между катодом и полым анодом за счет повышения давления в катодной области и удлинения траектории электронов в магнитном поле. Плазма заполняет полый анод, и через ячейки сетки 5 электроны поступают в ускоряющий промежуток. Они эффективно ионизируют газ, создавая в области ускоряющего электрода и коллектора анодную плазму, которая приобретает потенциал, близкий к потенциалу анода. Между эмиссионным сеточным электродом и анодной плазмой образуется слой пространственного заряда, в котором ускоряются электроны. Анодная плазма, ответственная за компенсацию пространственного заряда пучка и его формирование, создается в условиях отсутствия внешнего магнитного поля в результате ионизации напускаемого рабочего газа электронами, извлеченными из плазменного катода на основе квазистационарного дугового разряда низкого давления, и сжатия пучка собственным магнитным полем [5].

Плазменные эмиттеры с сеточной стабилизацией на основе дугового разряда, обеспечивающие плотности тока до нескольких ампер на см^2 , в микросекундном диапазоне длительностей импульса обладают высокой эмиссионной способностью, но имеют ограниченный срок службы вследствие эрозии холодного катода. Значительно увеличивает ресурс работы эмиттера и плотность тока до $60 \text{ A}/\text{см}^2$ при использовании тлеющего разряда.

При выполнении исследований использовался электронный источник с плазменным катодом. Для контроля процесса токи I_1 , I_2 , I_3 и I_0 записываются осциллографом. Например, осциллограмма токов для одного из режимов показана на рис. 2.

Исследования проводили при энергии электронов 15-20 кэВ и изменении длительности импульса воздействия от 50 до 150 мкс и плотности энергии пучка электронов от 10 до $35 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Частота следования импульсов во всех случаях равнялась 0,3 Гц. Для исследований использовали армко-железо, нержавеющую сталь 12X18H9T и никелевый жаропрочный дисперсионно-упрочняемый сплав. Торцевую поверхность обрабатывали электронным пучком после точения и полирования с очисткой в ультразвуковой ванне. Режимы обработки поверхности выбирали таким образом, чтобы получить оплавленный поверхностный слой различной толщины.

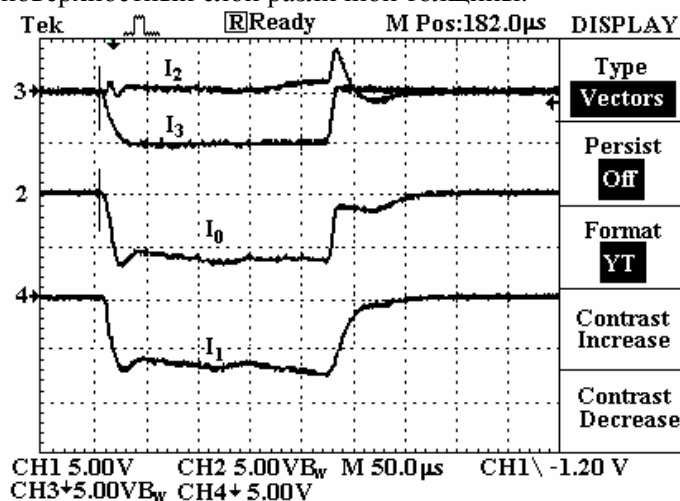


Рис. 2. Осциллограмма токов в электронном источнике с дуговым разрядом при параметрах обработки жаропрочного сплава: $U = 18 \text{ кВ}$; $I_3 = 100 \text{ А}$; $t = 200 \text{ мкс}$; I_0 – ток отжига разряда; I_1 – ток эмиссии; I_2 – ток, ускоряющий электрод; I_3 – ток пучка на образце. Масштаб: $100 \text{ А}/\text{дел}$ и $50 \text{ мкс}/\text{дел}$

Исследования проводили методами рентгеноструктурного анализа, оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на установке ДРОН-УМ1 при монохроматическом CuK_α –излучении. Дифрактограммы обрабатывали с помощью программы полипрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фаз. Микротвердость металла измеряли на микротвердометре фирмы «Леко». Электронно-микроскопические микродифракционные исследования осуществляли на приборе JEM-200 CX (фирма JEOL, Япония) при ускоряющих напряжениях 160 и 200 кВ.

Для сохранения структуры поверхность образцов перед препаративными операциями (резкой, шлифовкой, электролитическим предварительным и окончательным ионным утонением) покрывали защитным лаком (раствором полистирола в толуоле).

2. Результаты и обсуждение

На первом этапе определяли параметры обработки, обеспечивающие формирование равномерного слоя оплавленного металла на торцевой поверхности цилиндрического образца диаметром 12 мм. Влияние предварительной подготовки поверхностей и параметров электронного пучка на состояние обработанной поверхности подробно описано в работе [6]. Установлено, что формирование оплавленного слоя на поверхности железа зависит в первую очередь от плотности энергии. При значениях $E_s=20-25$ Дж/см² и длительности импульса 50 мкс образуется равномерный по толщине слой с гладкой поверхностью даже после точения. Полированная поверхность оплавляется равномерно, поскольку глубина оплавления больше высоты микронеровностей. При плотностях энергии $E_s = 10 - 15$ Дж/см² глубина оплавленного металла недостаточна для плавления микровыступов после точения (до 6 мкм), и на поверхности видны следы механической обработки.

Аналогичная картина наблюдается и при обработке поверхности нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Увеличение плотности энергии пучка электронов до 35 Дж/см² при длительности импульса 50 мкс приводит к образованию поверхности с мелкими волнами, что, вероятно, связано с увеличением объема расплава и проходящими в нем процессами.

При обработке электронным пучком дисперсионно-твердеющего жаропрочного никелевого сплава в поверхностном слое обнаружены микротрещины, которые не наблюдаются при уменьшении энергии пучка до 15 Дж/см².

Исследования показали, что выбранные режимы электронно-пучковой обработки обеспечивают получение гладкой поверхности со значением R_a менее 0,3 мкм.

Рентгеноструктурным фазовым анализом армко-железа установлено, что параметр решетки α -Fe для необработанного металла равняется 2,8708 Å. После электронно-пучковой обработки параметр решетки α -Fe составляет 2,8669 Å, то есть в обработанном поверхностном слое параметр кристаллической решетки незначительно уменьшается.

Результаты измерения микротвердости армко-железа, обработанного при указанном выше режиме, для двух исследованных состояний показали, что её среднее значение при нагрузке на индентор 100 Н равняется 1210 МПа для основного металла и 2105 МПа в модифицированном слое, т.е. в последнем случае микротвердость повышается в среднем в 1,7 раза.

Микроструктура основного металла α -Fe представлена ферритом: средняя величина зерна равняется 40–50 мкм. Для модифицированной поверхности характерно значительное измельчение зерна. Микроструктура железа на косом шлифе (10° к поверхности) в зоне обработки электронным пучком показана на рис. 3.

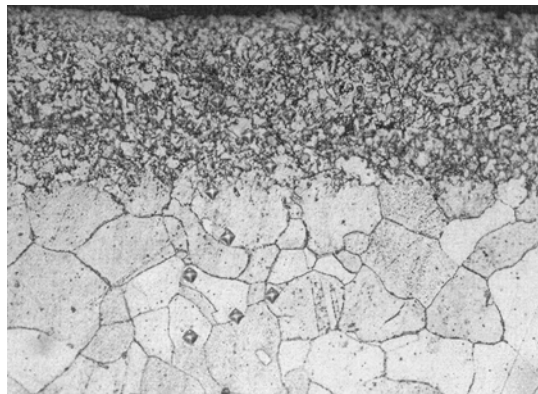


Рис. 3. Микроструктура армко-железа в зоне обработки электронным пучком (30 Дж/см²; 100 мкс); $\times 320$

Установлено, что обработка поверхности электронным пучком приводит к измельчению зерна в среднем на один и более порядок. Структура модифицированного слоя, судя по размытому контрасту границ зерен, является неравновесной.

Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры на просвет, проводившиеся в состояниях основного металла и после поверхностной обработки, показали что для основного металла характерна общая невысокая плотность дислокаций во внутренних объемах зерен (рис. 4,а), которая составляет $8 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^9$ см⁻². Распределение дислокаций хаотичное и сравнительно равномерное, а тип дислокационной структуры можно охарактеризовать как блочный при отсутствии каких-либо субструктурных границ. Межзеренные границы равномерные, стянутые и скомпенсированные. Равномерность структуры основного металла подтверждается характером микродифракционных от-

ражений – дифракционные рефлексы четкие, а сама микродифракционная картина состоит из геометрически равномерного и симметричного распределения в ней отдельных рефлексов.

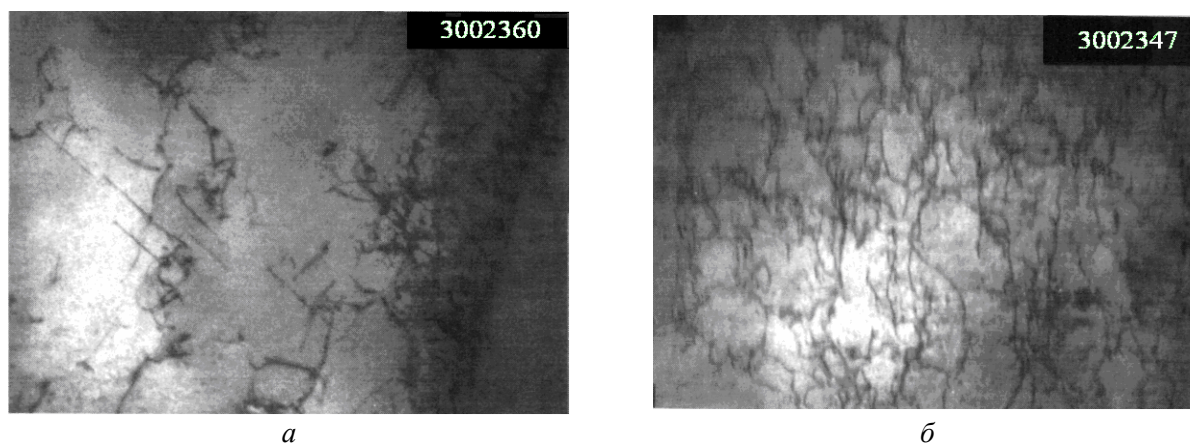


Рис. 4. Тонкая структура армко-железа без обработки электронным пучком (а) и модифицированного слоя (б); x 30 000 (при печати уменьшено в 1,5 раза)

Тонкая структура поверхности после ее обработки представлена на рис. 4,б. Следует отметить значительное повышение объемной плотности дислокаций до величины $\sim 10^{10} - 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Распределение дислокационной плотности неравномерно: наряду со сравнительно невысокой плотностью наблюдаются области со значительно более высоким по плотности распределением дефектов кристаллической решетки.

Особенностью тонкой структуры обработанного электронным пучком металла является формирование во внутренних объемах зерен четко выраженной субструктуры различных типов. Это и ячеистая субструктура с малоугловыми субграницами и со значительными углами разориентировки типа субзеренных (малоугловых) границ. Субструктурные микрообъемы идентифицируются как фрагменты. Таким образом, можно считать, что непосредственно в поверхностных слоях металла обработка способствует фрагментации, то есть диспергированию структуры до размеров порядка 0,3–0,5 мкм и меньше. Последнее подтверждается и характером микродифракционных отражений: на микродифракционных картинах наблюдается размытие рефлексов в азимутальном направлении, что обусловлено дроблением и измельчением структуры.

Рентгеноструктурными исследованиями нержавеющей стали установлено, что основным металлом и оплавленный слой являются γ -Fe. Параметр решетки основного металла равняется 3,5851 Å, а модифицированного слоя – 3,5775 Å, то есть в обработанном поверхностном слое наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки.

Средний размер зерен основного металла равняется 25 мкм. При исследовании тонкой структуры на просвет четко просматриваются характер и структура субзерен. Субзеренная структура с размерами зерен 2,0–7,0 мкм имеет равноосное строение и четкие скомпенсированные субграницы. Для внутренних объемов зерен и субзерен характерна низкая плотность дислокаций, составляющая $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$. В отдельных зернах дислокации не наблюдаются, в других участках зерен проявляются дислокационные скопления. Наблюдаются отдельные системы скольжения, связанные, по-видимому, с процессами релаксации локальных внутренних напряжений. Проявляются также процессы двойникования. Наличие растянутых дислокаций в отдельных системах скольжения является характерным для металлов, отличающихся низкими значениями энергии дефектов упаковки, например для нержавеющей стали. Все наблюдаемые признаки тонкой структуры основного металла свидетельствуют о сравнительно равновесном состоянии. Тонкая структура нержавеющей стали без обработки электронным пучком показана на рис. 5,а, а модифицированного слоя – на рис. 5,б.

Структура в поверхностном слое стали, подвергнутой обработке электронным пучком, кардинально изменяется. Резко увеличивается плотность дислокаций, достигая величины $\approx 5 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Во внутренних объемах зерен формируется субструктура различного типа (ячейки, фрагменты, клубковая). Размеры структурных элементов (ячеек и фрагментов) изменяются от 0,15 до 2,0 мкм. Субграницы «рыхлые», нескомпенсированные, что свидетельствует о неравновесном состоянии модифицированного слоя. Последнее подтверждается и сложным видом микродифракционных отражений от исследуемых структур, на которых проявляются радиальные и азимутальные размытия основных рефлексов.

Наряду с повышением плотности объемно распределенных дислокаций и измельчения субструктуры в поверхностном слое наблюдаются активное множественное скольжение дислокаций, а также интенсивное двойникование.

Микротвердость модифицированного слоя стали 12Х18Н9Т несколько повышается (1980 МПа) по сравнению с основным металлом (1810 МПа).

Аналогичные исследования проведены на жаропрочном никелевом сплаве, структура которого показана на рис. 6,а и 6,б, а модифицированного слоя – на рис. 6,в.

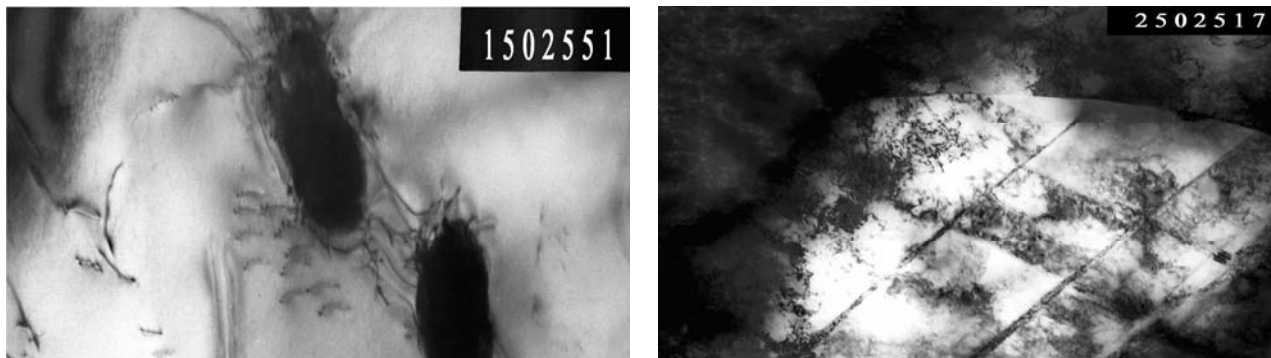


Рис. 5. Тонкая структура нержавеющей стали 12Х18Н9Т без обработки электронным пучком (а; $\times 15\,000$) и модифицированного слоя (б; $\times 20\,000$)

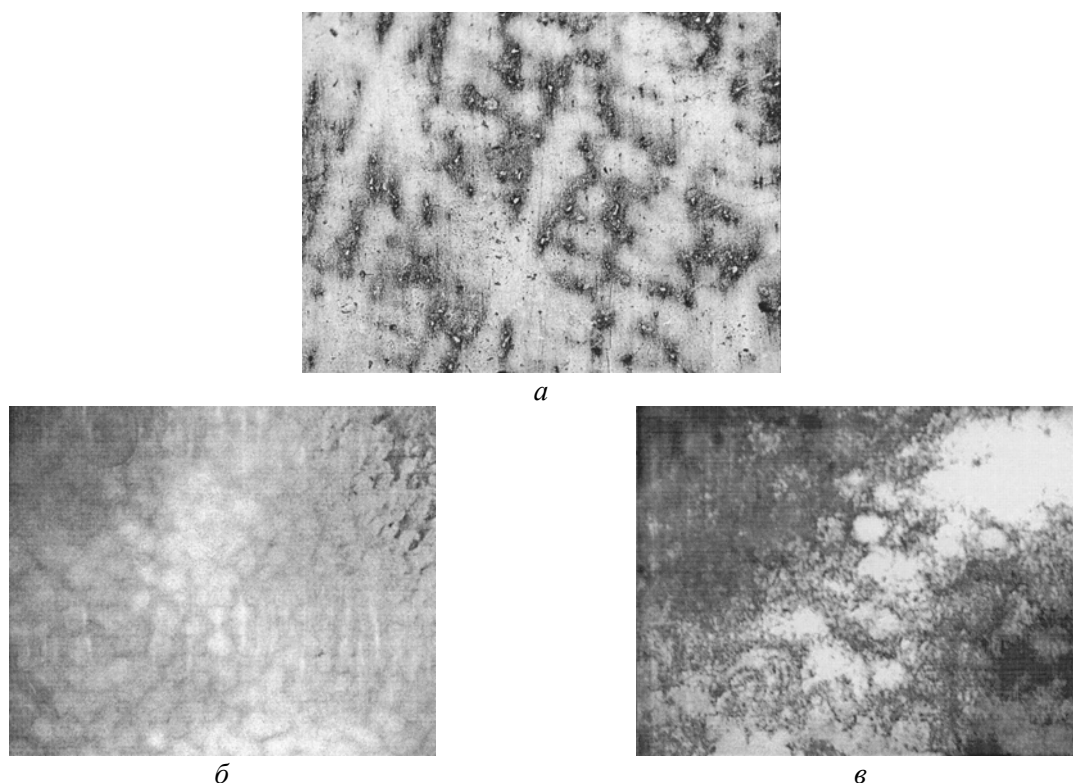


Рис. 6. Микроструктура (а; $\times 250$), тонкая структура (б; $\times 20\,000$) жаропрочного никелевого сплава и модифицированного слоя (в; $\times 20\,000$)

Исследование методом просвечивающей микродифракционной электронной микроскопии показало, что для основного металла характерна невысокая плотность дислокаций (порядка 10^9 см^{-2}), а крупные субструктурные фрагменты по размерам достигают 3 мкм. Это свидетельствует о равновесности исходного структурного состояния металла, обусловленного предшествующей высокотемпературной обработкой. Во внутренних объемах зерен наблюдаются дисперсные фазовые выделения частиц упрочняющих фаз диаметром 0,15–0,25 мкм (рис. 6,б), распределение и морфология которых аналогичны γ' -фазе, когерентной с матрицей. Микротвёрдость основного металла в среднем равна 3320 МПа.

В модифицированном слое (рис. 6,в) в объеме матричных зерен с выделениями γ' -фазы наблюдается рост количества дислокаций, плотность которых достигает $2 \cdot 10^{10}$ – $2 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$. Наиболее

высокие плотности дислокаций формируются по границам γ' -фазы, находящейся внутри зёрен. Микротвердость слоя составляет в среднем 2670 МПа.

На микродифракционной картине чётко просматривается азимутальное размытие рефлексов, что свидетельствует о формировании в модифицированном слое внутреннего напряженного состояния.

Выявленные особенности тонкой структуры в модифицированных поверхностных слоях жаропрочного никелевого сплава свидетельствуют не только о накоплении в них внутренних напряжений, но и о протекании активных процессов сброса этих напряжений путём зарождения и движения дислокаций и двойникования.

Глубина оплавленного поверхностного слоя жаропрочного никелевого сплава зависит главным образом от плотности энергии пучка электронов и длительности импульсов воздействия. При плотности энергии пучка 30 Дж/см², длительности импульса 100 мкс и пяти импульсах воздействия глубина оплавления металла составляет 17–20 мкм. При плотности энергии 10–15 Дж/см² глубина оплавления уменьшается до нескольких микрометров.

Заключение

1. Обработка поверхности металлов сильноточным низкоэнергетическим электронным пучком позволяет получать тонкие оплавленные гладкие слои после предварительной обработки как полированием, так и точением. Толщина оплавленного слоя зависит от плотности энергии и длительности импульса воздействия.

2. Структура модифицированного поверхностного слоя резко отличается от основного металла и характеризуется малым размером зерна (десятые доли и единицы микрометра), неравновесностью состояния, формированием субструктуры различного типа (клубки, ячейки, фрагменты), высокой плотностью дислокаций и следами активного протекания процессов релаксации напряжений. Сброс напряжений проявляется в виде зарождения и движения дислокаций и двойникования.

3. Высокая плотность дислокаций до $2 \cdot 10^{11}$ см⁻² и дисперсность структурных (зерен и элементов субзеренной структуры) элементов порядка 0,15–0,30 мкм свидетельствуют о высоком уровне энергии, запасенной поверхностным слоем металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Д.М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона: Пер. с англ. Н.К. Мышкина и др.; Под ред. А.А. Углова. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
2. Грибков В.Г., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / Под ред. Б.А. Калина. М.: Круглый год, 2001. 528 с.
3. Валяев А.Н., Погребняк А.Д., Кишимото Н., Ладосеев В.С. Модификация свойств материалов и синтез тонких плёнок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками. Усть-Каменогорск: ВКТУ, 2000. 345 с.
4. Итин В.И., Коваль В.А., Коваль Н.Н., Лыков С.В., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И., Ротштейн В.П., Чухланцева И.С. Поверхностное упрочнение сплавов на основе железа при воздействии интенсивного импульсного электронного пучка // Известия вузов. Физика. Томск: ТГУ, 1985. № 6. С. 38–43.
5. Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Получение сильноточных низкоэнергетических электронных пучков в системах с плазменным эмиттером // Известия вузов. Физика. Томск: ТГУ, 2004. № 9. С. 36–43.
6. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Kvasnytsky V.V., Kvasnytsky V.F., Markashova L.I. Structure and Properties of Armko Iron and Stainless Steel, Manufactured by High-Current Low-Energy Electronic Beam // 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceeding. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. P. 274–277.

Поступила 12.12.08

Summary

The structure and hardness of surface coating of iron, stainless steel and high-temperature alloy after processing by high-current low-energy electron beam is considered. The methods of optical metallography - ray structure analysis, transmission electronic microscopy are used. The formation of submicrocrystal structure of fritted coating with high density of dislocation is established.

Н.И. Кускова, В.Ю. Бакларь, С.А. Хайнацкий

О ПОЛУЧЕНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТИ. Часть II. ОПТИМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТИ

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

В первой части работы [1] приведены результаты исследования особенностей электрического взрыва металлических проводников в жидкости, термодинамические и электрические параметры которых различаются в широком диапазоне. Для определения влияния этих свойств на характер взрыва геометрические размеры проводников и энергетические параметры контура во всех опытах были одинаковы. Оказалось, что зависимость размера получаемых частиц от плотности энергии, введенной к моменту взрыва в единицу массы проводника, и обратная зависимость между энергией дуговой стадии взрыва и размером частиц – свидетельствуют о том, что поиск режимов взрыва проводников, приводящих к минимально возможным размерам получаемых частиц, следует проводить в области наибольших скоростей ввода энергии. Такими режимами, скорее всего, могут оказаться так называемые «согласованные» режимы взрыва проводников из тех же материалов. Поискам согласованных режимов взрыва для проводников из титана, никеля и никельсодержащих сплавов (нихром, сталь ЭИ-868 и ВЖ100) посвящена данная часть работы. Результаты, полученные для медных проводников, как и ранее, приводятся для сравнения. В основном методика эксперимента была та же, что и изложенная в ч. I статьи. Только на этот раз при одинаковых во всех опытах наборах электротехнических параметров велся поиск согласованного режима для каждого из проводников за счет варьирования его геометрическими параметрами: длиной, диаметром или площадью сечения. Использовалось в основном два набора электротехнических параметров: в первом начальное напряжение на конденсаторной батарее $U_0 = 30$ кВ, емкость конденсаторной батареи $C = 3$ мкФ и индуктивность разрядного контура $L \approx 3$ мкГн, во втором $U_0 = 9$ кВ, $C = 6$ мкФ и $L = 3,32$ мкГн. Для общности результатов выбор параметров был сделан произвольно.

Согласованный режим взрыва проводников и подобие электрических характеристик.

Под согласованным режимом подразумевается режим, при котором совокупность параметров разрядного контура и взрывающегося проводника обеспечивает выделение энергии, запасенной в конденсаторной батарее, в течение первого полупериода разряда (впервые термин был применен, по видимому, в [2]). Для импульсных устройств с сосредоточенными параметрами, каковым и является используемый в эксперименте разрядный RLC -контур, такой режим реализуется при нагружении линии на согласованную нагрузку (откуда и название режима), когда практически вся мощность поглощается чисто активным сопротивлением. Такие режимы взрыва проводников в литературе называют также «одиночными» [3] – из-за вида осциллограмм тока и напряжения и «оптимальными» [4] – с точки зрения эффективности энерговода. Наиболее удачные из всех известных соотношений для определения оптимальных длины и диаметра проводника, обеспечивающие условия для его электрического взрыва в согласованном режиме при заданных параметрах контура, получены в [4] (они приведены в первой части статьи).

Можно предположить, что электрические характеристики (ток и напряжение) взрыва проводников в согласованных режимах подобны. Для оптимальных режимов критерии подобия Π_2 и Π_3 [4], определяющие процесс разрушения проводника, происходящий в течение спада тока в первом импульсе, и фазу вторичного зажигания разряда в соответствии с соотношениями для определения оптимальных длины и диаметра проводника, должны быть константами. Если построить экспериментальные зависимости тока от времени для различных согласованных режимов взрыва, используя

масштабы для тока $m_I = U_0(C/L)^{1/2}$ и времени $m_t = (LC)^{1/2}$, то эти кривые должны совпасть, как совпадают приведенные в [4] зависимости тока разряда от времени при Π_2 и Π_3 , равных *idem*. Расчет отношения запасенной в конденсаторной батарее энергии $W_0 = CU_0^2/2$ к массе взрываемого проводника W_0/m для приведенных режимов показывает, что, несмотря на очень большие различия в параметрах контура и размерах проводников, отношение W_0/m для них совпадает с точностью, превышающей точность эксперимента. Естественно предположить, учитывая сказанное, что для оптимальных режимов $(W_0/m)_{opt}$ является не просто постоянной, а константой, характеризующей свойства вещества.

Результаты экспериментальных исследований. В табл. 1 представлены расчетные параметры, характеризующие взрыв в целом и его отдельные фазы: оптимальный диаметр проводника d_{opt} , геометрические параметры взрываемого проводника – диаметр d (для фольги указаны толщина и площадь сечения S), его длина l , критерии подобия Π_1 , Π_2 и Π_3 , значения $(W_0/m)_{opt}$ для исследуемых проводников и отношение запасенной энергии W_0 к массе взрываемого проводника m . Оптимальная длина согласно [4] не зависит от материала проводника, поэтому для всех проводников при выбранных параметрах контура она одинакова – для первой группы параметров $l_{opt} = 103,9$ мм, для второй – 38 мм. Однако, поскольку для проволонок трудно подобрать проводник необходимого сечения, в эксперименте приходилось корректировать оптимальную длину исходя из наличия проводника определенного диаметра. Корректировка производилась с помощью соотношений подобия – зная $(W_0/m)_{opt}$ для данного металла и диаметр проволоки, несложно вычислить оптимальную длину проводника. Поэтому табл. 1 включает также и этот параметр. Кроме того, таблица содержит результаты взрыва проводников при различных наборах параметров, поэтому в первом ее столбце металл взрываемого проводника указывается с индексами, отвечающими этим наборам. Так, цифра 2 соответствует второму набору параметров.

Таблица 1

Металл	$d_{opt}, \text{Мм}$	$d, \text{мм}$	$l_{opt}, \text{Мм}$	$l, \text{мм}$	$S, \text{мм}^2$	Π_1	Π_2	Π_3	$(W_0/m)_{opt}, \text{кДж/г}$	$W_0/m, \text{кДж/г}$
Cu	0,3	0,3	104	104	-	0,125	0,203	0,04	20,56	20,56
Cu2	0,21	0,2	38	38	-	0,127	0,249	0,04	20,56	22,79
Ni	0,4	0,3	104	90	-	0,187	0,624	0,03	11,98	24,25
Ni2	0,28	0,3	38	38		0,172	0,22	0,04	11,98	10,34
Ti	0,73	-	104	170	0,23	0,51	0,67	0,11	6,9	7,673
Ti2	0,51	-	38	35	0,08	0,42	1,34	0,03	6,9	19,29
HX	0,79	0,3	104	90	-	1,53	9,68	0,03	3,325	26,5
HX2	0,55	0,3	38	28	-	0,7	2,34	0,02	3,325	15,3
ЭИ	0,72	-	104	140	0,12	1,57	2,43	0,07	3,658	9,35
ЭИ2	0,5	-	38	30	0,09	0,62	0,886	0,03	3,658	9,65
ВЖ	0,63	-	104	115	0,11	0,88	1,65	0,05	4,743	18,1
ВЖ2	0,44	-	38	25	0,11	0,33	0,4	0,02	4,743	10,1

Для медной проволоки переход к оптимальным параметрам, по сравнению с результатами [1], заключался в увеличении длины проводника с 80 до 104 мм. Такое изменение размеров проводника привело к существенному изменению характера взрыва (вида осциллограмм) и его основных параметров. Увеличились пик перенапряжения и максимальный ток, соответственно увеличился пик мощности, при этом несколько уменьшилось максимальное сопротивление, а таким образом, и отношение R_{max}/R_0 (R_0 , естественно, увеличилось) – см. табл. 2. Время достижения пика перенапряжения уменьшилось, как и все остальные характерные времена.

При увеличении емкости C до 6 мкФ при $U_0 = 30$ кВ и изменении геометрических параметров взрываемого проводника d до 0,4 мм и $l = 124$ мм удельная запасенная энергия $(W_0/m) = 20,42$ кДж/г также оказалась близкой к $(W_0/m)_{opt}$ для меди. Безразмерные кривые тока разряда и пики напряжения при этом, как и следовало ожидать, совпали. Для медной фольги с параметрами $S = (0,05 \times 1,37)$ мм² и $l = 104$ мм при $C = 3$ мкФ, $W_0/m = 21,23$ – немного больше, чем $(W_0/m)_{opt}$. Соответственно вид осциллограммы «деформировался» в сторону аperiodического режима (глубокий спад тока, ярко выражена дуговая стадия), пик перенапряжения немного увеличился, максимальный ток и пик мощности уменьшились, время до взрыва сократилось, вся энергия выделилась в первом полупериоде, но с существенным увеличением времени – за 17–18 мкс. Незначительное увеличение (до 1,38 мм) ширины фольги привело к совпадению безразмерных кривых тока с двумя предыдущими.

Переход ко второй группе параметров контура при $d = 0,2$ мм и $l = 38$ мм только подтвердил предыдущие результаты, хотя, несмотря на практическое совпадение приведенных осциллограмм, значение $W_0/m = 22,79$ кДж/г несколько отличается от значения $(W_0/m)_{opt}$. Таким образом, значение отношения W_0/m для взрыва медных проводников в согласованных режимах не зависит от параметров контура и размеров проводника и составляет $(W_0/m)_{opt} = 20564,77$ Дж/г.

Опыты с никелевым проводником диаметром 0,3 мм показали, что для первой группы параметров контура достичь согласованного режима взрыва проводников невозможно. Для Ni при представленных в табл. 1 размерах проводника и выбранных параметрах контура $W_0/m = 24,25$ – значительно больше, чем $(W_0/m)_{opt}$. Следует учесть, что, как следует из таблицы, в этом случае диаметр проводника меньше оптимального почти в 1,5 раза. Для проводника же с $d = 0,3$ мм (при тех же электрофизических параметрах) расчетное по величине $(W_0/m)_{opt}$ для Ni значение $l_{opt} = 220,3$ мм – то есть в 2,5 раза больше взятого. При постепенном увеличении длины проводника от 80 до 100 мм пик перенапряжения уменьшается, при этом “полка”, соответствующая стадии плавления, поднимается, увеличивается максимальный ток, первый спад тока становится глубже. Немного увеличиваются пик мощности, максимальное сопротивление и отношение R_{max}/R_0 , увеличиваются все характерные времена. Дальнейшее увеличение длины проводника приводит к возникновению паузы тока уже при длинах чуть больше 100 мм, при этом с увеличением длины увеличивается также длительность паузы. При 130 мм она составляет около 10 мкс, при 150 мм – 20 мкс, для проводника длиной 220 мм – значительно превышает 500 мкс. На величину пика перенапряжения (около 38 кВ), на напряжение «полки» паузы, на максимальный ток и на все характерные времена взрыва увеличение длины проводника при этом влияния практически не оказывает. Немного увеличивается напряжение, при котором начинается плавление проводника, а при существенном увеличении длины проводника (более 150 мм) постепенно начинает возрастать напряжение, при котором возникает пауза тока. Таким образом, взрыв никелевого проводника диаметром 0,3 мм при $L = 3$ мкГн и $C = 3$ мкФ в согласованном режиме невозможен ни при каких длинах.

Увеличение емкости конденсаторной батареи до 6 мкФ для никелевого проводника диаметром 0,3 мм позволяет определить набор оптимальных параметров, которые при $U_0 = 9$ кВ и $l = 38$ мм подтверждаются экспериментально. Эти результаты приведены в табл. 1–4 в строках, обозначенных Ni2.

Из табл. 1 видно, что геометрические параметры проводника мало отличаются от расчетных оптимальных параметров для второго набора параметров контура. Длина проводника отличается на 0,03 мм (~ 0,1%), а диаметр – примерно на 0,02 мм. При этом удельная запасенная энергия для такого проводника отличается от $(W_0/m)_{opt}$ почти на 14%. Такое довольно сильное отличие объясняется значительным влиянием индуктивности контура на оптимальный диаметр и длину проводника.

Тенденции зависимости характера взрыва никелевого проводника диаметром 0,3 мм от длины при втором наборе параметров контура существенно отличаются от указанных для 3 мкФ и 30 кВ. В диапазоне 30–90 мм максимальные ток и напряжение, а также все характерные времена отличаются незначительно. С ростом длины максимальный ток I_m уменьшается, для $l \leq 50$ мм величина пика напряжения U_m и напряжение, при котором начинается плавление, растут, время до I_m при росте l уменьшается, а до U_m растет при длине $l \leq 50$ мм. При длине проводника 70 мм напряжение, при котором начинается плавление, по амплитуде становится больше «взрывного» пика, а при $l = 90$ мм вместо пика перенапряжения – небольшой перегиб в целом падающей после пика (отвечающего моменту начала плавления) кривой напряжения. Во всем диапазоне длин проводников – от 30 до 90 мм – не обнаружены ни «паузные», ни колебательные режимы разряда. Характер изменения вида осциллограмм при увеличении длины проводника до 70 мм свидетельствует о смене механизма разрушения проводника – от «взрывного» до «механического». Проведение серии экспериментов по взрыву никелевых проводников для второй группы параметров, а также для напряжения 8,2 кВ при $C = 18$ мкФ и той же индуктивности (диаметр проводника 0,4 мм, длина 45,5 мм) дало одинаковое значение для $(W_0/m)_{opt}$, равное 11,98 кДж/г. Таким образом, для никеля $(W_0/m)_{opt}$ также является константой материала, не зависящей от параметров контура и размеров проводника.

Вид осциллограмм тока и напряжения при взрыве **титановой фольги** толщиной 0,1 мм, шириной 2,3 мм и длиной 170 мм при первом наборе параметров контура довольно существенно отличается от характерных осциллограмм тока и напряжения для меди и никеля. На осциллограмме напряжения на переднем фронте практически нет “полок” (или они не выражены), на заднем фронте – колебания и небольшая “полка”, – возможно, это связано с разрушением проводника и формированием дугового разряда. Напряжение достигает максимального значения примерно на 2,5 мкс раньше максимума тока. При этом значение пика – меньше трети от U_0 . Энергии в проводнике к этому времени

выделяется также меньше трети от запасенной. Ток имеет вид «купола», без каких-либо изгибов, изохронных пику напряжения. Удельная запасенная энергия для этого режима $W_0/m = 7,673$ кДж/г. Судя по виду осциллограмм, вся запасенная энергия выделяется в течение первого полупериода. Для титановых проводников круглого сечения при этих параметрах оптимальный диаметр должен был быть равным 0,713 мм. При этом объем проводника $V = 41,464$ мм³. Объем фольги длиной 180 мм и сечением 2,3 мм отличается в третьем знаке. Варьирование размерами проводника при неизменных параметрах контура позволяет получить более точное $(W_0/m)_{opt} = 6,9$ кДж/г.

Для второй группы параметров контура в таблицах для сравнения приведен режим взрыва, по значению $W_0/m = 19,29$ кДж/г существенно отличающийся от оптимального. Это значение почти втрое меньше, чем для параметров [1], и почти втрое больше, чем для оптимальных параметров. Соответственно отсутствует колебательная стадия разряда, характерная для режима [1]. В то же время, несмотря на то что вся запасенная энергия выделяется в первом полупериоде, характер осциллограмм существенно отличается от согласованных. Разряд имеет скорее всего аperiодический характер с достаточно длинной (до 20 мкс) фазой спада тока и напряжения. Следует отметить также появление для этого режима характерной «полки» на осциллограмме напряжения, обычно соответствующей фазе плавления проводника. Обработка осциллограмм и проведенные расчеты показывают (см. табл. 4), что в проводнике за соответствующий момент времени энергии выделяется на порядок больше, чем необходимо для фазового перехода.

Нихромовый проводник ведет себя в процессе электровзрыва во многом так же, как и никелевый, что вовсе не удивительно, исходя из его состава (до 80% Ni). При напряжении 30 кВ и емкости 3 мкФ для проводника диаметром 0,3 мм также не удалось реализовать оптимальный режим взрыва, поэтому по аналогии с результатами взрыва никелевого проводника такого же диаметра поиск согласованного режима при взрыве нихромового проводника был продолжен при емкости конденсаторной батареи $C = 6$ мкФ. Оптимальную длину проводника искали в окрестности 20–40 мм с шагом 2 мм. Близким к согласованному (судя по осциллограммам) оказался режим взрыва проводника длиной 28 мм. Зато оптимальный диаметр, как раз зависящий от свойств материала проводника, при расчете по формулам [4] оказался почти вдвое больше выбранного: $d_{opt} = 0,55$ мм.

Анализ осциллограмм тока и напряжения показывает, что для выбранного режима не вся запасенная энергия выделяется в процессе взрыва – в конце активных процессов, когда ток в проводнике прекращается, на разрядном промежутке видно еще небольшое (порядка 200 В) остаточное напряжение, которое сохраняется длительное время. Доля энергии, выделившейся на разрядном промежутке, при этом довольно большая – до 95%. Этот факт свидетельствует о том, что режим близок к оптимальному. Однако большая разница между оптимальным и реальным диаметрами и наличие на осциллограмме напряжения «хвоста» позволяют предположить, что существуют другие варианты точной реализации оптимального режима нихромового проводника диаметром 0,3 мм при таких параметрах контура. Компьютерное моделирование и контрольный эксперимент показали, что такой режим реализуется при очень большой индуктивности контура – около 440 мкГн. При этом $l_{opt} = 129$ мм, а $(W_0/m)_{opt} = 3,325$ кДж/г. В остальном характер зависимости режима взрыва проводника от его длины для нихрома сходен с поведением никелевого проводника. Длина нихромового проводника, при которой происходит смена механизма его разрушения при взрыве, при этих параметрах несколько меньше, чем для никелевого (примерно 50 мм).

Для стали ЭИ-868 в таблицах приведены данные по двум режимам взрыва: для первой группы параметров контура при размерах фольги $S = (0,27 \times 0,43)$ мм² и $l = 140$ мм результаты находятся в строках, обозначенных «ЭИ», и для второй («ЭИ2») – при $S = (0,27 \times 0,35)$ мм² и $l = 30$ мм. В первом случае при $W_0/m = 9,35$ кДж/г на осциллограмме тока наблюдается характерная пауза длительностью около 12 мкс. Общая длительность разряда – 45 мкс. На кривой напряжения имеется «полка», соответствующая по времени и выделившейся энергии (см. табл. 3) участку плавления проводника. Сопротивление проводника к моменту пика напряжения растет незначительно, основной его рост приходится на участок перед паузой тока.

«Точный» согласованный режим был реализован при увеличении сечения проводника до $S \cong (0,27 \times 1,5)$ мм² и расчетной длине $l_{opt} = 104$ мм. Значение $(W_0/m)_{opt}$ составило 3,658 кДж/г. Характер поведения параметров взрыва при изменении размеров проводника примерно такой же, как и у проводников из других металлов. Уменьшение сечения проводника за счет длины или ширины фольги приводит к более раннему взрыву, при этом энергии к моменту взрыва выделяется меньше, уменьшаются также максимальный ток и мощность, зато максимальное напряжение и отношение R_{max}/R_0 увеличиваются. Во всех случаях к моменту максимума напряжения энергии в проводнике выделяется меньше, чем необходимо для его полного испарения (т.н. энергии сублимации), –

см. табл. 3, 4. В случаях, когда длина проводников составляла 140 мм, а ширина – от 0,33 до 0,43 мм, энергия сублимации оказывалась больше запасенной энергии, но на виде осциллограмм это не сказывалось. Вид осциллограмм практически во всех режимах, кроме первого (с $l = 80$ мм [1]), свидетельствовал о том, что разряд носит аperiodический характер – то есть на всех стадиях взрыва сопротивление нелинейной нагрузки превышает характеристическое сопротивление контура. В ряде случаев при переходе к более узким проводникам на осциллограмме возникала пауза тока. В целом при увеличении W_0/m за счет уменьшения длины проводника (при одинаковом сечении) пик мощности растет, при этом увеличение W_0/m за счет уменьшения ширины приводит к противоположному результату.

Ближкий к оптимальному режим взрыва стальной фольги (ЭИ868) для второй группы параметров контура был реализован при размерах проводника $0,27 \times 0,35 \times 30$ мм³, при этом W_0/m составило 9,65 кДж/г – несколько больше, чем в приведенном выше режиме. Зависимость напряжения от времени для этого режима по форме очень похожа на осциллограмму для титановой фольги при тех же параметрах контура и равном отношении $(W_0/m)_{opt}/(W_0/m)$. Значения энергии, выделившейся к моментам начала «полки» и ее окончания, совпадают с расчетными значениями (табл. 3). К моменту максимума напряжения в проводнике выделяется почти вдвое меньше энергии, чем необходимо для его полного испарения (табл. 4), причем вся выделившаяся в проводнике в процессе взрыва энергия меньше энергии сублимации. Всего же в проводнике выделяется немногим больше 80% всей запасенной энергии.

Осциллограммы тока и напряжения при взрыве проводников из стали ВЖ100, как уже было замечено в [1], при близких электротехнических и геометрических параметрах качественно ближе всего к нихрому. Для первой группы параметров при фиксированном сечении фольги увеличение длины проводника также приводит к паузным режимам. Режим, приведенный в таблицах, – пограничный между паузными и аperiodическими. Оптимальный режим реализуется при ширине фольги около 1,15 мм и дает значение $(W_0/m)_{opt} \cong 4,74$ кДж/г. Для второй группы параметров контура такое же значение W_0/m реализуется при взрыве фольги с размерами $0,27 \times 0,56 \times 38$ мм³. Приведенный же в таблицах режим ($W_0/m = 10$ кДж/г) по виду осциллограмм очень близок к оптимальному – «основной» импульс тока и напряжения и незначительные, в ширину луча, «хвосты». Но энергия, выделившаяся на активной стадии разряда, составляет при этом не более 75% – остальная энергия теряется в «хвостах» и на элементах контура. По-видимому, такая ситуация является характерной для проводников с относительно невысокой электропроводностью.

Временные и амплитудные характеристики процесса взрыва представлены в табл. 2. Здесь $t_{вз}$ – время взрыва (соответствует пику перенапряжения).

Таблица 2

Ме-талл	$t_{вз}$, мкс	I_m , кА	U_m , кВ	N_{max} , МВт	R_{max}/R_0
1	2	3	4	5	6
Cu	5,38	27,2	56,1	1148	140
Cu2	8	10,9	16,4	135	138
Ni	5,46	19,9	36	400	46,2
Ni2	9,59	8,99	9,45	40	57,9
Ti	3,62	15,7	19	268	3,2
Ti2	6,5	5,58	8,48	43,2	7,1
HX	3,82	16,8	40	540	2,7
HX2	8,05	7,32	10	55	4,3
ЭИ	5,95	12,54	28	284	4,25
ЭИ2	8,68	7,25	6,37	33,2	3,6
ВЖ	4,41	12,54	32,1	290	4,9
ВЖ2	4,91	5,73	7,4	40,3	8,1

По-прежнему наиболее близки по представленным в табл. 1 и 2 параметрам взрыва Cu и Ni, Ti и сталь ЭИ-868. Безразмерные значения времени взрыва и максимального тока точно совпадают только для согласованных режимов взрыва медных проводников. Взрыв титановых проводников происходил без пика перенапряжения, причем для первой группы параметров $U_m \ll U_0$.

В табл. 3 приведены экспериментальные и расчетные значения энергии, выделившейся в проводниках на различных стадиях взрыва: W_1 – нагрев проводника до температуры плавления; W_2 – плавление (скрытая теплота плавления); W_3 – нагрев до кипения; W_4 – кипение; W_s – энергия, необходимая для полного испарения проводника (энергия сублимации). W_s рассчитывалась для двух возможных «сценариев» – равновесного испарения (обозначено буквой b) и спиноподального распада (обозначено буквой s).

Таблица 3

Металл	W_1 , Дж		W_2 , Дж		W_3 , Дж		W_4 , Дж		W_s		
	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	
										b	s
Cu	19,65	27,43	126,5	13,44	182,8	38,3	430,4	314,1	1122	393,23	540
Cu2	10,6	4,46	16,8	2,18	17,1	6,22	144,8	51	189,3	63,86	87,7
Ni	48,8	35,5	177,2	16,82	491	32,9	241,1	360,9	958,2	446,15	630
Ni2	5,25	14,99	23,11	7,13	46,2	13,9	141,4	152,4	216	188,4	266,1
Ti	13,3	153,3	6,6	56,9	102,9	148,2	292,5	1580	415,2	1937,9	2720
Ti2	25,4	10,98	71,01	4,08	33,12	10,61	37,79	113,1	129,6	138,8	194,8
HX	66,8	35	139	16,29	110,6	35,9	408	381,7	724,7	468,8	654,5
HX2	19,7	10,9	14,5	5,1	34,6	11,2	98,6	118,8	167,4	145,9	203,6
ЭИ	61,4	78,1	75,6	70	83,8	75,2	733,6	1567	954,4	1790,5	2129
ЭИ2	15,1	13,6	17,4	12,2	16,9	13,1	116	273,4	165,4	312,3	371,3
ВЖ	96,3	62,1	81,7	54,4	79,4	58,9	484,3	1225	742,3	1400	1667
ВЖ2	17,3	13,5	11,8	11,8	14,8	12,8	38,4	266,3	82,4	304,4	362,3

Как видно из представленных в табл. 3 данных, по характеру разрушения проводники можно разделить на две группы. В первую входят медный, никелевый и нихромовый проводники. В этих проводниках к моменту взрыва выделяется энергии больше (а для медного проводника значительно больше), чем необходимо для их полного испарения. Это может свидетельствовать о том, что разрушение этих проводников носит, скорее всего, тепловой характер и связано с каким-либо механизмом испарения металла проводника. Для меди этот процесс может носить характер фазового перехода II рода, поскольку энергии выделяется вдвое больше, чем необходимо для спиноподального распада.

Таблица 4

Металл	W_{B3}/W_0			W_{B3}/W_s		$(W_s/W_0)_{opt}$	$\bar{a}, 10^{-6} \text{ м}$	
	Эксп.	Теор.		b	s		b	s
		b	s					
Cu	0,83	0,29	0,4	2,85	2,08	0,29	0,013	0,033
Cu2	0,78	0,26	0,36	2,96	2,16	0,29	0,015	0,03
Ni	0,71	0,33	0,47	2,15	1,52	0,809	0,03	0,085
Ni2	0,89	0,78	1,1	1,15	0,81	0,809	0,2	0,56
Ti	0,31	1,44	2,02	0,21	0,15	1,6	30,5	84,3
Ti2	0,53	0,57	0,8	0,93	0,67	1,6	1,02	0,37
HX	0,54	0,35	0,48	1,11	1,55	2,77	0,08	0,22
HX2	0,69	0,6	0,84	1,15	0,82	2,77	0,2	0,54
ЭИ	0,71	1,33	1,58	0,53	0,45	3,39	1,98	3,33
ЭИ2	0,68	1,26	1,53	0,53	0,45	3,39	2,02	3,39
ВЖ	0,55	1,04	1,23	0,53	0,45	2,67	2,01	3,4
ВЖ2	0,34	1,25	1,49	0,27	0,23	2,67	15,1	25,5

Разрушение же проводников второй группы, включающей в себя проводники из титана и стали двух марок, необходимо связывать с другим механизмом, поскольку к моменту взрыва в них выделяется меньше энергии, чем необходимо для их полного испарения (в титановом проводнике – значительно меньше). Таким механизмом может быть развитие перегретной неустойчивости, которая, как показано в [5], развивается во взрывающихся проводниках вне зависимости от режима взрыва. Скоростная фоторегистрация взрыва проводников второй группы показывает, что, во-первых, процесс разрушения проводника происходит так же, как и для первой группы, практически одновременно по всему объему, то есть носит взрывной характер, а во-вторых, имеет регулярную неоднородную по длине коротковолновую возмущенную структуру. Перераспределение энергии в зонах с различной

электропроводностью в конечном итоге, по-видимому, и приводит к прекращению тока без полного (объемного) разрушения проводника.

В табл. 4 приведены некоторые энергетические соотношения, иллюстрирующие сказанное выше, а также расчетное отношение энергии сублимации проводника в оптимальном режиме к запасенной энергии, имеющее важное значение для понимания природы разрушения проводника при электровзрыве. В последних двух столбцах приведено расчетное значение среднего размера получаемых при взрыве частиц. Расчет проводился, как и в [1], по соотношениям, полученным в работе [6]. Все расчеты в табл. 4, как и выше, приведены для двух возможных сценариев теплового разрушения проводника.

Результаты таблицы свидетельствуют о том, что к моменту взрыва в оптимальном режиме в медном и никелевом проводниках выделяется почти вся запасенная энергия, в то время как для титанового проводника это соотношение составляет всего 30–50%. Отношение $(W_s/W_0)_{opt}$, как следует из табл. 4, является константой материала проводника, не зависящей от режима взрыва. Оно позволяет априори определять, для каких материалов возможен «одиночный» взрыв проводника, при котором к моменту взрыва в проводник вводится энергия, равная энергии сублимации, что достаточно важно для разработки методик получения нанодисперсных материалов [7].

Выводы. Таким образом, из приведенных в работе данных следует, что «одиночный», или оптимальный, режим взрыва проводников реализуется для всех исследованных материалов проводников. Механизм разрушения последних при этом может быть разный. Тем не менее соотношения [4] для определения оптимальных размеров проводников практически пригодны для всех этих проводников. В работе экспериментально установлено, что для оптимальных режимов взрыва проводников в жидкости существуют некоторые важные для понимания характера процесса взрыва соотношения, зависящие только от свойств материала проводника и не от внешних регулируемых параметров. Это отношение запасенной энергии к массе проводника $(W_0/m)_{opt}$ и отношение энергии сублимации к запасенной энергии $(W_s/W_0)_{opt}$. Первое из этих отношений можно использовать для определения оптимальных размеров и режимов взрыва проводника, второе – для определения режимов «одиночного» взрыва, при которых в проводник к моменту взрыва вводится энергия, равная энергии сублимации.

Расчет среднего размера частиц, получающихся при взрыве проводников, показывает, что эти размеры минимальны для оптимальных режимов взрыва, причем они также не зависят от внешних параметров, а зависят только от свойств металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Гордиенко В.И., Хайнацкий С.А. О получении ультрадисперсных порошков металлов при электрическом взрыве проводников в жидкости. Часть I. Особенности взрыва проводников в жидкости // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 44–50.
2. Bennett F.D., Burden H.S., Shear // Phys. Fluids. 1962. № 5. P.102.
3. Oktay E. // Rev.Sci.Instrum. 1965. № 36. P. 1327–1328.
4. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка, 1986. 206 с.
5. Орешкин В.И. Перегревные неустойчивости при электрическом взрыве проводников // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 25. Вып. 1. С. 76–82.
6. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: Автореф. дисс... канд. техн. наук: 05.14.12 / Томский политехнический институт им. С.М.Кирова. Томск, 1982. 24 с.
7. Sedoi V.S., Ivanov Yu.F. // Nanotechnology. 2008. №19. P. 145–710.

Поступила 12.01.09

Summary

The electric explosion of different metallic conductors was experimentally explored in a liquid at the optimum mode. The terms of the optimum mode's realization of conductors' explosion were certain, when all energy, stocked in a condenser, was entered into conductor during the first semi-period of discharge. It was discovered that specific energy, entered into conductor at the optimum mode, does not depend on conductor's sizes and parameters of discharge contour. Correlation, showing what amount of energy can be entered into conductor at the process of it's explosion at the optimum mode was got. It is shown that the size of particles, getting in the process of explosion of conductor at the optimum mode, depends only on properties of metal.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ КАПИЛЛЯРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТРУИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ПРОДОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

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

Введение. Хорошо известно, что любая изолированная система стремится занять положение с минимальной потенциальной энергией. Поэтому цилиндрический столб жидкости будет неустойчив по отношению к самопроизвольному разбиению под действием сил поверхностного натяжения на сферические капли, общая площадь поверхности которых меньше площади цилиндрической поверхности [1–2]. Такую неустойчивость называют капиллярной, и она впервые была строго исследована Рэлеем в 19-м веке [5]. Он показал, что цилиндрический столб жидкости (струя) неустойчив по отношению к осесимметричным капиллярным волнам с длинами, удовлетворяющими соотношению $\lambda > 2\pi R$, где R – радиус столба жидкости (струи). Короткие же волны с $\lambda < 2\pi R$ могут распространяться по струе, не вызывая ее дробления на капли. Неосесимметричные волны (то есть волны с азимутальными числами m , отличными от нуля, $m \geq 1$) на незаряженной поверхности струи всегда устойчивы. Если же струю (как электропроводной, так и диэлектрической жидкости) зарядить так, чтобы в окружающем ее пространстве появилось радиальное по отношению к оси струи электрическое поле, то устойчивость ее поверхности понижается. В этом случае в зависимости от величины электрического заряда, приходящегося на единицу длины струи, становятся неустойчивыми и несколько первых неосесимметричных волн ($m = 1; 2; 3 \dots$). Волна с $m = 1$, возбуждение которой приводит к изгибной неустойчивости струи, теряет устойчивость уже при каком угодно малом заряде [4]. Коллинеарное же незаряженной струе внешнее электростатическое поле увеличивает устойчивость капиллярных волн на поверхности струи [6–7] за счет сокращения диапазона неустойчивых длин волн. В этой связи в [8] была высказана идея, что достаточно сильное электростатическое поле может полностью подавить капиллярную неустойчивость струи. Исследованию такой возможности и посвящена настоящая работа.

1. Формулировка задачи. Пусть имеется бесконечная, движущаяся параллельно однородному электростатическому полю E_0 с постоянной скоростью U_0 (то есть $U_0 \parallel E_0$) цилиндрическая струя идеальной несжимаемой диэлектрической жидкости с массовой плотностью ρ , диэлектрической проницаемостью ϵ_{in} и коэффициентом поверхностного натяжения γ , имеющая радиус R . Диэлектрическая проницаемость внешней среды ϵ_{ex} .

В инерциальной системе отсчета, движущейся вместе со струей со скоростью U_0 , поле скоростей течения жидкости в струе $U(r, t)$ полностью определится имеющими тепловую природу капиллярными волнами на поверхности. Движение жидкости будем считать потенциальным, то есть $U(r, t) \equiv \nabla U(r, t) \equiv \nabla \psi(r, t)$, где $\psi(r, t)$ – потенциал поля скоростей волнового движения жидкости. Зададимся целью исследования критических условий реализации неустойчивости капиллярных волн на поверхности такой струи.

Весь анализ проведем в цилиндрической системе координат с осью OZ , орт n_z которой совпадает по направлению с осью симметрии цилиндрической струи. Уравнение свободной поверхности струи, возмущенной тепловым капиллярным волновым движением бесконечно малой амплитуды, запишем в виде

$$F(r, \varphi, z, t) = r - (R + \xi(\varphi, z, t)) = 0.$$

В этом соотношении $\xi(\varphi, z, t)$ – возмущение цилиндрической поверхности струи, вызванное капиллярным волновым движением.

Математическая формулировка задачи о расчете капиллярного волнового течения жидкости в струе имеет вид:

$$\Delta\psi(r,t) = 0; \quad \Delta\Phi_{in}(r,t) = 0; \quad \Delta\Phi_{ex}(r,t) = 0;$$

$$E_j = -\nabla E_j = -\nabla\Phi_j(r,t), \quad j \in \{in; ex\};$$

с граничными условиями:

$$r = R + \xi: \quad \frac{dF}{dt} \equiv \frac{\partial F}{\partial t} + \nabla\psi \cdot F = 0; \quad P_{in} - P_{ex} + P_E = P_\gamma;$$

$$\varepsilon_{in} \cdot [n \cdot \nabla\Phi_{in}(r,t)] = \varepsilon_{ex} \cdot [n \cdot \nabla\Phi_{ex}(r,t)];$$

$$\tau \cdot \nabla\Phi_{in}(r,t) = \tau \cdot \nabla\Phi_{ex}(r,t);$$

$$r \rightarrow 0: \quad \nabla\psi(r,t) \rightarrow 0; \quad \Phi_{in}(r,t) < \infty;$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \nabla\Phi_{ex}(r,t) = E_0,$$

τ и n – единичные вектора касательной и нормали к возмущенной поверхности струи; $\Phi_{in}(r,t)$ и $\Phi_{ex}(r,t)$ – электростатические потенциалы в струе и в среде соответственно; P_{ex} – давление во внешней среде;

$$P_{in}(r,t) = P_{in}^{(0)} - \rho \frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t} - \frac{\rho}{2} (\nabla\psi(r,t))^2$$

– поле давлений внутри струи; $P_{in}^{(0)}$ – постоянное давление в цилиндрической струе в отсутствие волнового движения в ней; $P_\gamma \equiv \gamma \cdot \text{div} n$ – давление сил поверхностного натяжения; P_E – давление электрического поля на поверхность капли:

$$P_E = -\frac{\varepsilon_{ex}}{8\pi} [(\nabla\Phi_{ex})^2 - 2(n \cdot \nabla\Phi_{ex})^2] + \frac{\varepsilon_{in}}{8\pi} [(\nabla\Phi_{in})^2 - 2(n \cdot \nabla\Phi_{in})^2].$$

Кроме выписанных условий должно выполняться требование постоянства объема участка струи, длина которого равна длине волны λ :

$$\int_{z_0}^{z_0+\lambda} \int_0^{R+\xi} \int_0^{2\pi} dz r dr d\varphi = \pi\lambda.$$

Решая сформулированную задачу стандартными методами [1–2], нетрудно получить дисперсионное уравнение задачи для капиллярной волны с произвольным азимутальным числом m :

$$\omega_m^2(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}, w) \equiv F_m(kR) \left\{ k^2 R^2 + m^2 - 1 + w \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})^2 k^2 R^2}{\varepsilon_{in} \cdot F_m(kR) + \varepsilon_{ex} \cdot D_m(kR)} \right\} \frac{\gamma}{\rho R^3}; \quad (1)$$

$$w \equiv \frac{E_0^2 R}{4\pi\gamma}; \quad F_m(kR) \equiv kR \frac{I_{m+1}(kR)}{I_m(kR)} + m; \quad D_m(kR) \equiv kR \frac{K_{m+1}(kR)}{K_m(kR)} - m,$$

где $\omega_m(k)$ – частота волны с волновым числом k и азимутальным числом m ; $I_m(kR)$ и $K_m(kR)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода соответственно. При $m=0$ получается дисперсионное уравнение для осесимметричных капиллярных волн на незаряженной струе идеальной несжимаемой диэлектрической жидкости в однородном электростатическом поле, выведенное ранее в [6–7]. Безразмерный параметр w , входящий в уравнение (1), составлен по тому же правилу, что и безразмерный параметр, характеризующий электростатическую неустойчивость заряженной струи, капли или плоской заряженной поверхности жидкости [3–4], и, кроме величины напряженности электростатического поля, зависит от радиуса струи R и величины коэффициента поверхностного натяжения жидкости γ .

2. Анализ дисперсионного уравнения. Волна с заданными значениями волнового k и азимутального m чисел претерпевает неустойчивость, когда квадрат ее частоты $\omega_m^2(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}, w)$ переходит через ноль и становится отрицательным. Тогда частоты становятся мнимыми $\omega \sim \pm i$, а

амплитуда одной из волн начинает экспоненциально нарастать со временем, а амплитуда волны с противоположным знаком при мнимой единице экспоненциально убывает со временем.

Как видно из рис. 1 и 2, функциональные множители $F_m(kR)$ и $D_m(kR)$ в дисперсионном уравнении (1) являются вещественными положительными при произвольных k и m . Это означает, что при $m \geq 1$ правая часть (1) всегда положительна, частоты $\omega_m(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}, w)$ вещественны и, следовательно, струя устойчива по отношению к неосесимметричным виртуальным деформациям ее поверхности. При $m=0$ приходим к дисперсионному уравнению, выведенному ранее в [6–7], имеющему мнимые решения для длинных волн, волновые числа которых удовлетворяют условию

$$k^2 R^2 + w \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})^2 k^2 R^2}{\varepsilon_{in} \cdot F_0(kR) + \varepsilon_{ex} \cdot D_0(kR)} \leq 1. \quad (2)$$

В указанном диапазоне волновых чисел струя претерпевает осесимметричную капиллярную неустойчивость, приводящую к дроблению струи на капли. Из (2) видно, что в отсутствие электрического поля (при $w=0$) диапазон волновых чисел неустойчивых осесимметричных волн определяется условием $0 < kR < 1$, как и было получено Рэлеем [1].

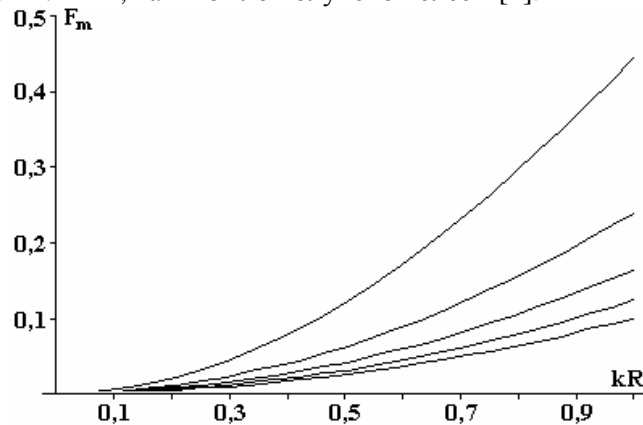


Рис. 1. Зависимости $F = F(k, m)$ для первых пяти мод, расположенных в порядке убывания азимутального числа m , нижняя линия соответствует $m=4$, верхняя — $m=0$

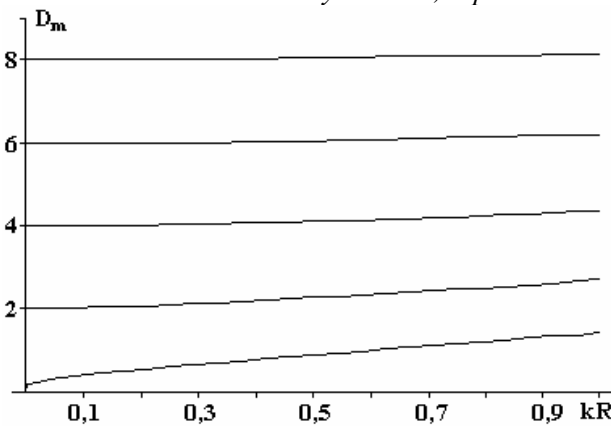


Рис. 2. Зависимости $D = D(k, m)$ для первых пяти мод, расположенных в порядке возрастания m , нижняя линия соответствует $m=0$, верхняя — $m=4$

На рис. 3–4 приведены результаты численного расчета при $m=0$ по дисперсионному уравнению (1) зависимости обезразмеренного на $\gamma/\rho R^3$ квадрата частоты ω^2 осесимметричных волн от произведения волнового числа k на радиус струи R при различных значениях параметров w , ε_{in} и ε_{ex} . Несложно видеть, что с ростом параметров w , ε_{in} и ε_{ex} ширина диапазона волновых чисел волн, претерпевающих капиллярную неустойчивость, сужается, а максимальные величины инкрементов неустойчивости (соответствующие минимумам кривых на рис.3) уменьшаются. Этот феномен и интерпретируется как стабилизация электростатическим полем, коллинеарным оси струи, капиллярных волн на ее поверхности. Теперь исследуемую проблему можно сформулировать более конкретно: *существует ли такой набор реальных значений физических параметров,*

характеризующих задачу, W , ϵ_{in} и ϵ_{ex} , при которых правая граница диапазона волновых чисел неустойчивых волн достигнет нуля.

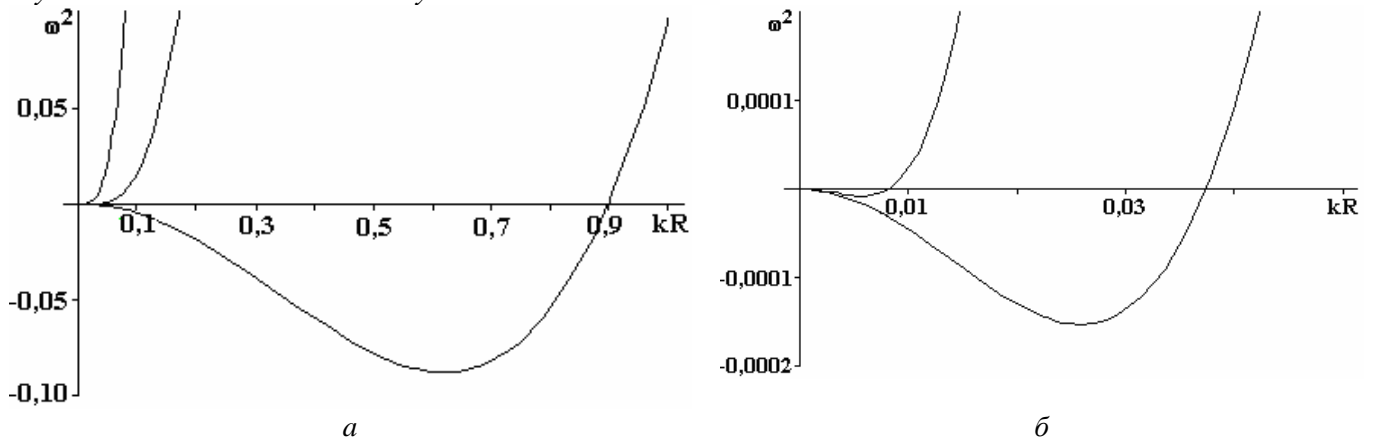


Рис. 3. Зависимости обезразмеренного на $\gamma / \rho R^3$ квадрата частоты ω^2 осесимметричных волн от произведения волнового числа k на радиус струи R при $w=0,5$ и $\epsilon_{ex}=1$, рассчитанные для жидкостей с различными диэлектрическими проницаемостями:

а) слева направо: вода $\epsilon_{in} = 80$; этиловый спирт $\epsilon_{in} = 25$; жидкий водород $\epsilon_{in} = 1,23$;

б) те же зависимости, что и на рис. 3,а, для воды $\epsilon_{in} = 80$ и этилового спирта; $\epsilon_{in} = 25$, рассчитанные в другом масштабе

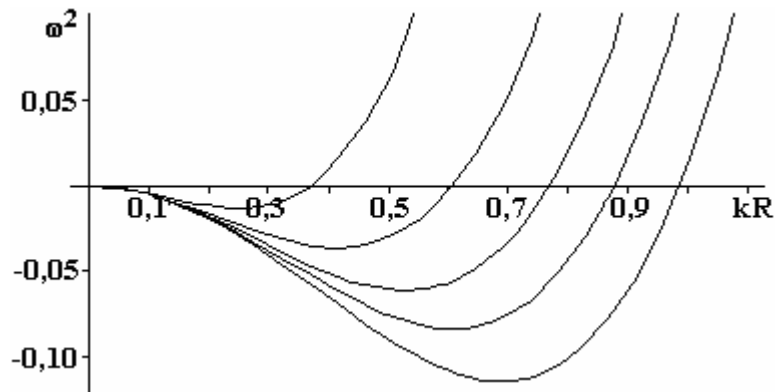


Рис. 4. Зависимости обезразмеренного на $\gamma / \rho R^3$ квадрата частоты ω^2 осесимметричных волн от произведения волнового числа k на радиус струи R , рассчитанные для жидкого водорода при $\epsilon_{ex} = 1$ и различных значениях параметра W : справа налево $w = 1; 10; 20; 40; 100$

Перепишем выражение (2) в виде

$$k^2 R^2 + w \frac{(\epsilon_{in} - \epsilon_{ex})^2 k^2 R^2}{\epsilon_{in} \cdot F_0(kR) + \epsilon_{ex} \cdot D_0(kR)} - 1 = 0 \quad (3)$$

и разрешим его относительно W как функцию от остальных физических параметров. По полученному соотношению можно исследовать зависимость ширины диапазона волновых чисел неустойчивых волн от физических параметров системы. В частности, при фиксированных значениях ϵ_{in} и ϵ_{ex} это соотношение определит правую границу диапазона неустойчивых волн на плоскости $\{w, kR\}$. При заданном W неустойчивым волнам соответствует диапазон значений kR от $kR = 0$ слева до пересечения с кривой $w = w(kR)$ справа. На рис. 5 приведены результаты расчетов по (3) для жидкого водорода. На рис. 5,а приведены результаты формального расчета для произвольных значений параметра W , характеризующего напряженность электростатического поля, а на рис. 5,б – результаты реалистических расчетов, учитывающих невозможность создания в среде сколь угодно больших напря-

женностей поля из-за явления электрического пробоя. Тем не менее из рис. 5,а видно, что при сколько угодно больших значениях напряженности электростатического поля диапазон значений волновых чисел, для которых будет реализовываться капиллярная неустойчивость, остается отличным от нулевого. Согласно рис. 5,б для реальных условий струи жидкого водорода в газе при атмосферном давлении ширина диапазона неустойчивых волн на поверхности струи относительно велика даже при предпробойных значениях напряженности электростатического поля. Из (3) также видно, что при фиксированном W ни при каких конечных значениях ε_{in} и ε_{ex} не может быть достигнуто значение $kR = 0$. Из сказанного следует, что полная стабилизация капиллярной неустойчивости струи диэлектрической жидкости коллинеарным оси струи электростатическим полем невозможна.

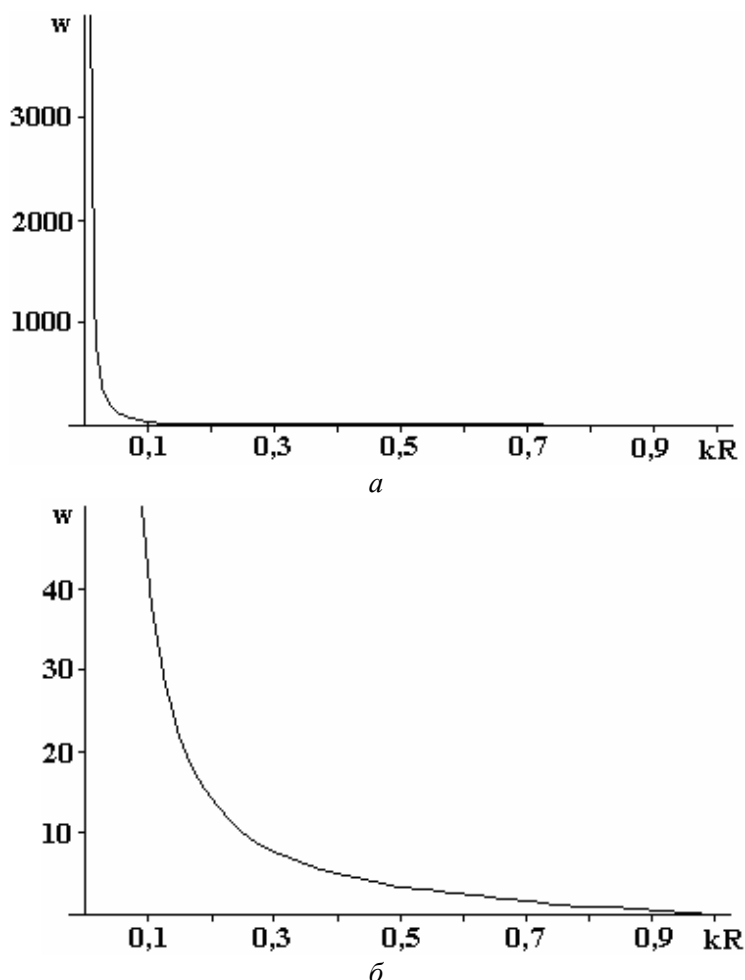


Рис. 5. Зависимость $w = w(kR)$, полученная при $\varepsilon_{ex} = 1$ по (3) для жидкого водорода, определяющая положение правой границы диапазона волновых чисел, соответствующих неустойчивым волнам: а) для больших значений параметра W ; б) для значений параметра W , ограниченных предпробойными для воздуха (при атмосферном давлении) значениями напряженности электростатического поля

Отметим, что напряженность электростатического поля, при которой реализуется пробой воздушной среды $E = E_*$, зависит от давления газа и его сорта, а соответствующее значение параметра W согласно его определению имеет вид: $w = w_* \equiv E_*^2 R / 4\pi\gamma$, то есть кроме E_* , зависит от величины коэффициента поверхностного натяжения γ и радиуса струи R . Поэтому для струи жидкого водорода с $\gamma = 1,8 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ значение W_* будет в четырнадцать раз больше, чем для струи этилового спирта с $\gamma = 25 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ при $R = \text{const}$. Для жидкостей с большими значениями диэлектрической проницаемости, например для этилового спирта, значения параметра w , соответствующие предпробойным величинам напряженности электрического поля, будут ниже ($w < 1$), а диапазон волновых чисел неустойчивых волн уже, как это видно из рис. 6.

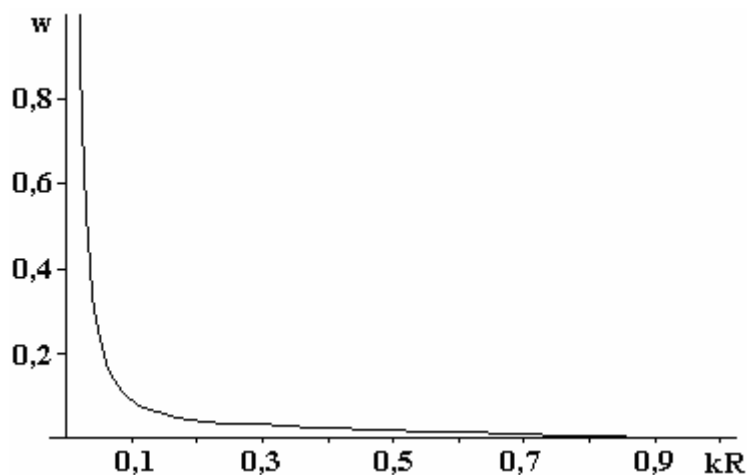


Рис. 6. Та же зависимость, что и на рис.5,б, но построенная для этилового спирта ($\epsilon_m = 25$)

Проведенный анализ был основан на модели идеальной жидкости. Тем не менее учет реальной вязкости струи не может привести к изменению полученных результатов, поскольку роль вязкости сводится лишь к уменьшению величин инкрементов неустойчивости [2–4, 9–12]. Иными словами, влияние вязкости приведет лишь к замедлению скорости нарастания амплитуд перетяжек, возникающих из-за действия сил поверхностного натяжения и дробящих струю на отдельные капли, так как действие вязкости проявляется только при наличии относительного движения частиц жидкости и сводится к замедлению этих движений.

Представляется необходимым провести нелинейное исследование закономерностей распада струи диэлектрической жидкости в коллинеарном электростатическом поле, например по методике, использованной в [13–16]. Нелинейные поправки к частотам волн, порождаемые их взаимодействием и включающие в себя слагаемые, пропорциональные квадрату напряженности электростатического поля, возможно, смогут привести к качественному изменению схемы капиллярного распада, получающейся в проведенном линейном анализе.

Заключение. В проведенном исследовании выяснилось, что продольное однородное электростатическое поле в отличие от радиального электростатического поля [3–4, 9–12] частично стабилизирует капиллярную неустойчивость струи диэлектрической жидкости по отношению к осесимметричным волновым деформациям, однако полная стабилизация капиллярной неустойчивости не реализуется. Иными словами, ни при каких значениях физико-химических характеристик жидкости и величины напряженности электрического поля, коллинеарного оси симметрии невозмущенной цилиндрической струи, невозможно добиться прекращения дробления струи на отдельные капли.

Работа выполнена в рамках тематического плана университета при поддержке грантов: губернатора Ярославской области, Рособразования №2.1.1/3776, РФФИ № 09-01-00084 и № 09-08-00148.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрэтт Дж. В. (Лорд Рэлей). Теория звука. Т.2. М.: Гостехиздат, 1955. 475 с.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Воронина Н.В., Егорова Е.В. Об осцилляциях и спонтанном распаде заряженных жидких струй // ЭОМ. 2006. №6. С.23-34.
4. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. Спонтанный капиллярный распад заряженных струй. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 2007. 340 с.
5. Strutt J.W. (Lord Rayleigh) On the instability of jets // Proc. London Math. Soc. 1878. V.10. P. 4–13.
6. Глонти Г. А. К теории устойчивости жидких струй в электрическом поле // ЖЭТФ. 1958. Т.34. №5. С.1328–1330.
7. Nayyar N.K., Murty G.S. The stability of a dielectric jet in a presence of a longitudinal electric field // Proc. of the Phys. Soc. 1960. V.75. Pt.3. №483. P.369–373.
8. Saville D.A. Electrohydrodynamic stability: fluid cylinders in longitudinal electric fields // Phys. of Fluids. 1970. V.13. №12. P.2987–2994.

9. *Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В., Рыбакова М.В.* О спонтанном распаде заряженной струи вязкой электропроводной жидкости // *Электронная обработка материалов*. 2003. №1. С. 38–43
10. *Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В., Рыбакова М.В.* Об устойчивости неосесимметричной заряженной струи вязкой электропроводной жидкости // *ЖТФ*. 2003. Т.73. Вып.5. С. 5–12.
11. *Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В.* Об устойчивости неосесимметричных мод объемно заряженной струи вязкой диэлектрической жидкости // *ЖТФ*. 2003. Т.73. Вып.11. С. 22–30.
12. *Григорьев А.И., Воронина Н.В., Ширяева С.О.* Неосесимметричные осцилляции заряженной струи вязкой жидкости конечной проводимости // *ЖТФ*. 2008. Т.78. Вып.2. С. 33–41.
13. *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Егорова Е.В.* О некоторых особенностях нелинейного резонансно-го взаимодействия мод заряженной струи // *ЭОМ*. 2005. № 1. С. 42–50.
14. *Воронина Н.В., Ширяева С.О., Григорьев А.И.* О нелинейных поправках к частотам неосесимметричных мод объемно заряженной струи диэлектрической жидкости // *ЖТФ*. 2008. Т.78. Вып.6. С.1–14.
15. *Григорьев А.И., Воронина Н.В., Ширяева С.О.* Нелинейные неосесимметричные осцилляции объемно заряженной струи // *ЖТФ*. 2008. Т.78. Вып.7. С. 21–29.
16. *Ширяева С.О.* Аналитическое асимптотическое решение задачи о нелинейных осцилляциях толстой заряженной струи вязкой жидкости // *Изв. РАН. МЖГ*. 2008. № 5. С. 14–29.

Поступила 26.02.09

Summary

On the base of dispersion equation for capillary waves on a surface of volumetrically charged jet of dielectric liquids in a longitudinal electrostatic field analysis was found that full stabilization of the capillary instability did not occur at any finite values of physical parameters.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТИТАНОВЫХ ПОДВЕСОЧНЫХ ПРИСПОСОБЛЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ ЗОЛОТА БИПОЛЯРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА

*Костромской государственной технологической университет,
ул. Чайковского, 17, г. Кострома, Россия, ikalinnikov@yandex.ru*

Введение

В ряде электрохимических процессов, например при электрохимическом полировании (ЭХП) ювелирных изделий и заготовок из различных сплавов золота, в качестве материала для анодных подвесочных приспособлений используются титан и его сплавы, так как их поверхность легко пассивируется. Основной конструкцией таких приспособлений при технологическом процессе ЭХП чаще всего является перфорированная корзина, в которую полируемые изделия загружаются «насыпью». При промышленном использовании ЭХП неизбежным становится вопрос о потерях технологического тока, связанных с формированием анодных пассивирующих плёнок на поверхности титана и протеканию части тока через достаточно развитую поверхность корзин. В практически единственном технологическом труде, связанном с исследованием процесса ЭХП сплавов золота, а точнее, процесса удаления поверхностного слоя с отливок из сплавов золота, отмечается, что через титановую корзину протекает незначительная часть технологического тока [1]. Однако в последнее время предложен более прогрессивный способ ЭХП поверхности изделий из различных сплавов золота с использованием биполярных импульсов тока [2–8], отличающийся рядом существенных преимуществ по сравнению с использованием постоянного тока. Естественно, в условиях прохождения через электролитическую ванну биполярных импульсов тока потери могут быть принципиально другими. Представляемая работа посвящена исследованию распределения тока между обрабатываемыми изделиями из ювелирных сплавов золота и титановым подвесочным приспособлением в условиях ЭХП биполярными импульсами тока.

Описание эксперимента

Применялись образцы размером 10×10×1 мм, выполненные литьём по выплавляемым моделям из сплавов золота, состав которых представлен в табл. 1. Титановые образцы изготавливались из листового титана марки ОТ4-1, размер образцов 10×10×1 мм. Исследования проводились при следующих соотношениях площадей поверхности золота и титана:

$$K = \frac{S_{Au}}{S_{Ti}} = 2,0; 1,0; 0,5.$$

При необходимости изменения площади образцов часть их поверхности закрывалась лаком. Указанные соотношения выбирались из практических соображений – при площади поверхности корзины из титана в 300 см² общая площадь одновременно обрабатываемых ювелирных изделий находилась в диапазоне 150–600 см². Катод выполнялся тоже из листового титана марки ОТ4-1 (табл. 2 [9]). Площадь поверхности катода в 20 раз превосходила площадь поверхности анода. Образцы закреплялись в ячейке из винипласта при помощи специальных титановых зажимов. Ошибки измерений минимизировались по методике [10, 11]. Поверхность образцов тщательно очищалась от загрязнений, промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

Таблица 1. Химический состав сплавов золота (ГОСТ 6835-2002)

Марка сплава	Цвет сплава	Состав сплава, %						
		<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Pd</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>In</i>
ЗлСрМ 58,5-5,5	Красный	59,50	5,77	33,80	—	—	0,93	—
ЗлСрМ 58,5-30	Желтый	58,31	31,14	10,56	—	—	—	—
ЗлНМЦ 5,5-25-5,5	Белый	60,20	1,16	26,66	—	5,70	5,81	0,47

Таблица 2. Химический состав материала ОТ4-1

Fe	C	Si	Mn	N	Ti	Al	Zr	O	H	Примеси
до 0,3	до 0,1	до 0,15	0,7-2	до 0,05	94,138-94,3	1-2,5	до 0,3	до 0,15	до 0,012	0,3

Электролит – водный раствор тиокарбамида и серной кислоты: 9% $SC(NH_2)_2$ + 7% H_2SO_4 . Нагревательная система поддерживала заданную температуру электролита (25°C), которая выбиралась из целесообразности использования относительно холодных электролитов для ЭХП сплавов золота [2, 3, 5].

Образцы поляризовались непрерывной последовательностью биполярных импульсов тока от импульсного источника питания (ИИП), выполненного на основе программируемого логического контролера ОР6800 [5]. ИИП независимо задает временные параметры импульсов от 100 мкс до 10 мс с шагом 100 мкс. Форма выходного напряжения ИИП представлена на рис. 1. Амплитуды тока в импульсах независимо регулируются от 0 до 10 А.

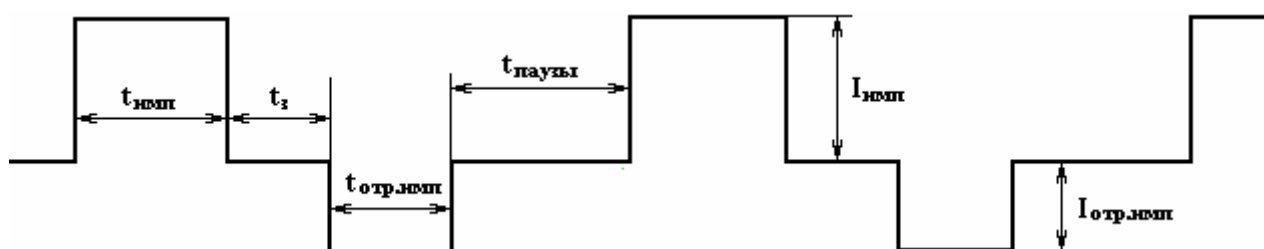


Рис. 1. Форма выходного напряжения импульсного источника питания: $t_{имп}$ – длительность импульса тока положительной полярности (ИТПП) – длительность первого временного интервала; $t_{отр.имп}$ – длительность импульса тока обратной полярности (ИТОП) – длительность второго временного интервала; t_3 – задержка между окончанием ИТПП и началом ИТОП – длительность третьего временного интервала; $t_{лаузы}$ – пауза между окончанием ИТОП и началом последующего ИТПП – длительность четвертого временного интервала; $I_{имп}$ – амплитуда ИТПП; $I_{отр.имп}$ – амплитуда ИТОП

Зависимости «ток-время» фиксировались цифровым двухканальным осциллографом GRS-6052A с оцифровкой данных, снабженным портом RS-232 для связи с компьютером. Сервисное программное обеспечение позволяет управлять осциллографом программно, отображать полученные данные на экране и сохранять их в файлы *.csv, содержащие информацию о выбранном канале осциллографа, масштабе (вольты и секунды на деление), а также таблицу из 1000 оцифрованных данных, принимающих значение от 0 (минимум) до 255 (максимум). Так как этот формат неудобен для дальнейшей математической обработки и графического отображения данных, разработана программа, преобразующая информацию из большого количества *.csv файлов в базу данных, состоящую из таблиц значений измеренных величин. Возможно составление сводных таблиц отдельных экспериментальных результатов и их отображение в графическом виде.

Результирующие зависимости «ток-время» представляют собой функцию, построенную по средним значениям из пяти экспериментов, проведенных в одинаковых условиях. Проводилось математическое «сглаживание» полученных зависимостей.

Схема подключения образцов представлена на рис. 2. Измерения формы и значений тока производились при условии:

- погружения в электролит одного анода из сплава золота (1) с площадью поверхности $S_{Au} = 1,0 \text{ см}^2$;
- погружения в электролит только анода из титана (2) с площадью поверхности $S_{Ti} = 0,5; 1,0; 2,0 \text{ см}^2$;
- при погружении обоих анодов в электролит одновременно при различных соотношениях площадей между анодами (1) и (2), выражаемых коэффициентом K . В этом случае ток фиксировался как общий через ячейку, так и частичный ток через каждый анод в отдельности.

Ток через ячейку выбирался на основании технологических рекомендаций по процессу ЭХП и составлял величины, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Анодная плотность тока при различном соотношении площадей анодов

№ опыта	$I_{общ}^{**}, A$	$S_{Au}/S_{Ti} (cm^2/cm^2)$	K	$i_{общ}^*, A/cm^2$
1	2,0	1,0/0	–	2,2
2		0/0,5	–	1,4
3		0/1,0	–	0,9
4		0/2,0	–	0,6
5		1,0/0,5	2,0	1,5
6		1,0/1,0	1,0	1,1
7		1,0/2,0	0,5	0,7
8	5,0	1,0/0	–	5,1
9		0/0,5	–	4,2
10		0/1,0	–	2,2
11		0/2,0	–	1,5
12		1,0/0,5	2,0	3,7
13		1,0/1,0	1,0	3,0
14		1,0/2,0	0,5	2,1

*Максимальная амплитудная плотность тока в импульсе.

**Максимальная амплитуда тока в импульсе.

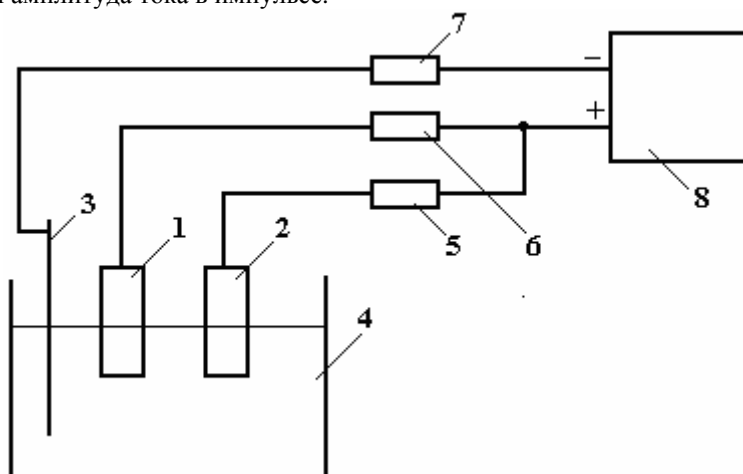


Рис. 2. Схема подключения образцов: 1 – образец из сплава золота; 2 – образец из титана; 3 – титановая катодная пластина; 4 – электрохимическая ячейка; 5, 6, 7 – коаксиальные шунты; 8 – импульсный источник питания

Результаты эксперимента и их обсуждение

Импульсы тока, проходящего через ячейку только при погружении в электролит образца из сплава золота, при различных плотностях тока и площадях поверхности образца представлены на рис. 3 (опыты №1, 8, табл. 3).

Из рисунка видно, что форма импульсов тока в этих условиях почти не искажается, оставаясь более или менее прямоугольной. Лишь на переднем фронте ИТПП и ИТОП при малых плотностях тока наблюдается небольшой «завал», по-видимому, связанный с большой приэлектродной емкостью и соответственно длительными переходными процессами на границе раздела «электрод-электролит» при относительно малых плотностях тока.

Форма импульсов тока, проходящего через ячейку с образцом из титана, при различных плотностях тока и площадях поверхности образца представлена на рис. 4 (опыты №2–4, 9–11, табл. 3). Форма импульсов тока свидетельствует о том, что за достаточно короткий промежуток времени от начала анодного импульса тока (примерно 150–250 мкс) поверхность титана успевает почти полностью пассивироваться. Об этом говорит резкое падение амплитудной плотности тока. Причем чем больше начальная амплитудная плотность тока, тем этот процесс протекает быстрее. В остальное время в импульсе протекает очень незначительный ток (около 50 мА), который, по-видимому, связан с полупроводниковым характером пленки, формируемой на поверхности титана. Эта пленка успевает

сформироваться за 150–250 мкс. В дальнейшем протекание тока через нее в течение анодного импульса обеспечивается за счет незначительно туннельного эффекта заряженных частиц через анодную пассивную пленку, то есть за счет тока «утечки».

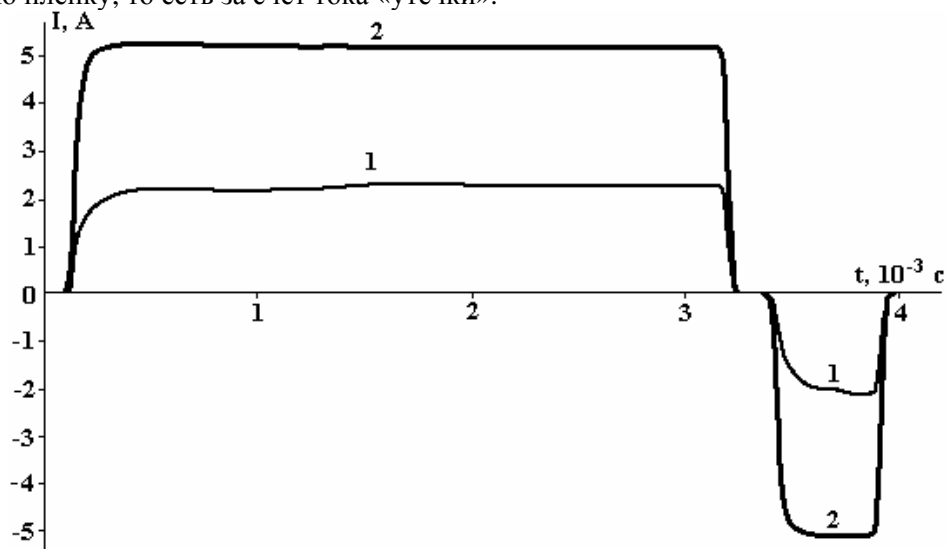


Рис. 3. Форма импульсов тока, проходящих через ячейку при обработке образца из сплава золота при плотности тока, A/cm^2 : 1 – 2, 2 – 5 ($t_{ИМП} = 3$ мс; $t_3 = 0,2$ мс; $t_{ОТР.ИМП} = 0,5$ мс; $t_{ПЛАУЗЫ} = 0,2$ мс)

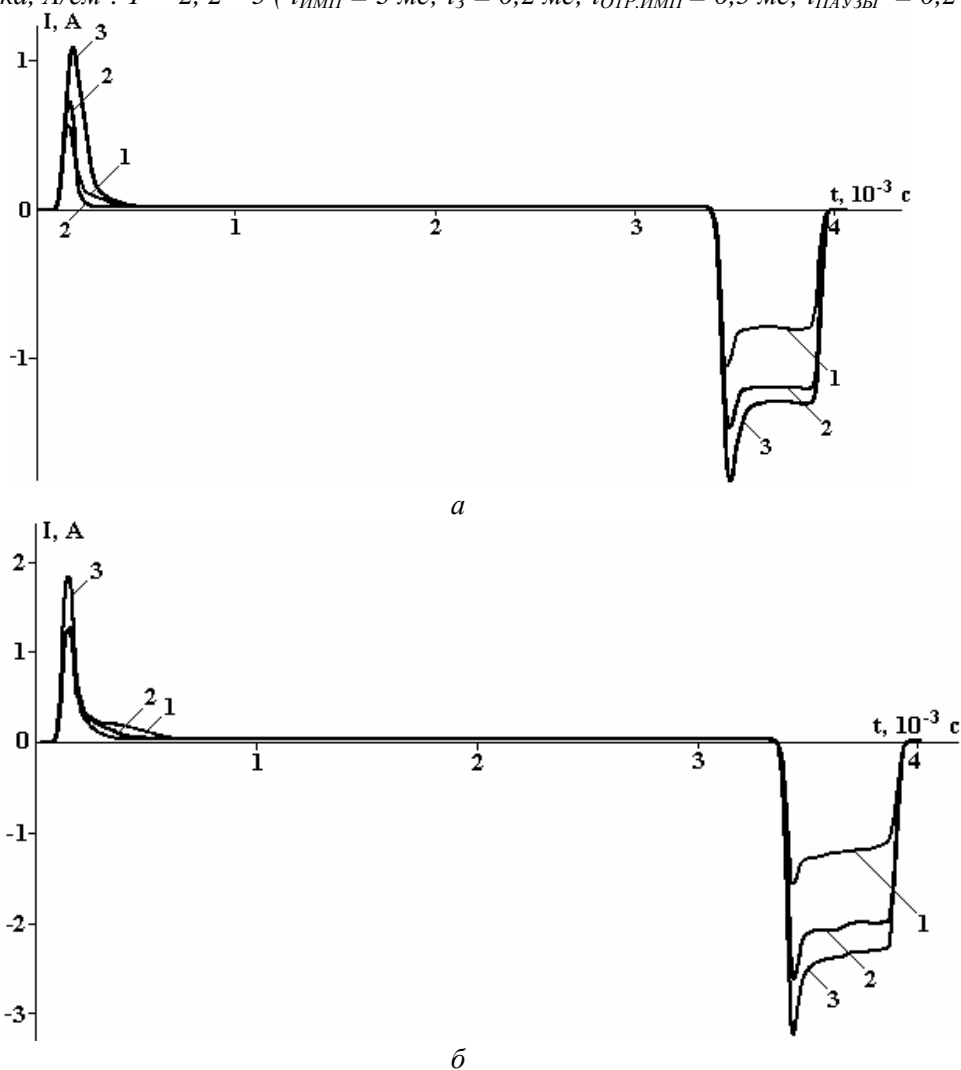


Рис. 4. Форма импульсов тока, проходящих через ячейку при обработке образца из сплава ОТ4-1 при плотности тока, A/cm^2 : а – 2, б – 5 ($t_{ИМП} = 3$ мс; $t_3 = 0,2$ мс; $t_{ОТР.ИМП} = 0,5$ мс; $t_{ПЛАУЗЫ} = 0,2$ мс). Площадь поверхности образца $S_{Тб}$, cm^2 : 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 2,0

За катодный импульс (за время «горба» на переднем фронте длительностью 50–100 мкс) пленка частично растворяется и в течение последующего анодного импульса формируется вновь. Чем быстрее падение тока после начала анодного импульса, тем толще формируется пленка. Электрическую схему замещения пассивной пленки в первом приближении можно представить в виде диода и емкости, шунтированных сопротивлением «утечки» (рис. 5).

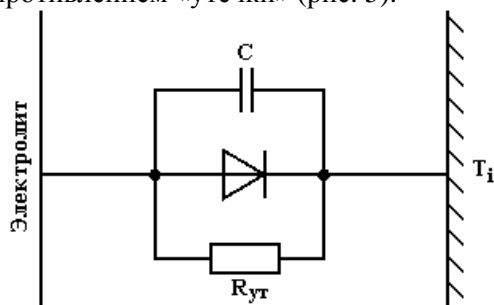


Рис. 5. Электрическая схема замещения пассивной анодной пленки, формирующейся на поверхности титана: C – емкость пленки, $R_{ут}$ – сопротивление «утечки»

При одновременном растворении обоих анодов форма импульсов тока меняется (рис. 6). Ток протекает одновременно через золото и титан, и образцы как бы шунтируют друг друга. Ток, протекающий через титановый образец, спадает уже не так значительно, амплитуда всплеска анодного импульса меньше, а на катодном импульсе всплеск вообще отсутствует, то есть картина сглажена. Это может быть связано с тем, что амплитуды тока (то есть количества электричества) в импульсе уже не достаточно для формирования столь мощных пленок, как в эксперименте с одним титановым образцом.

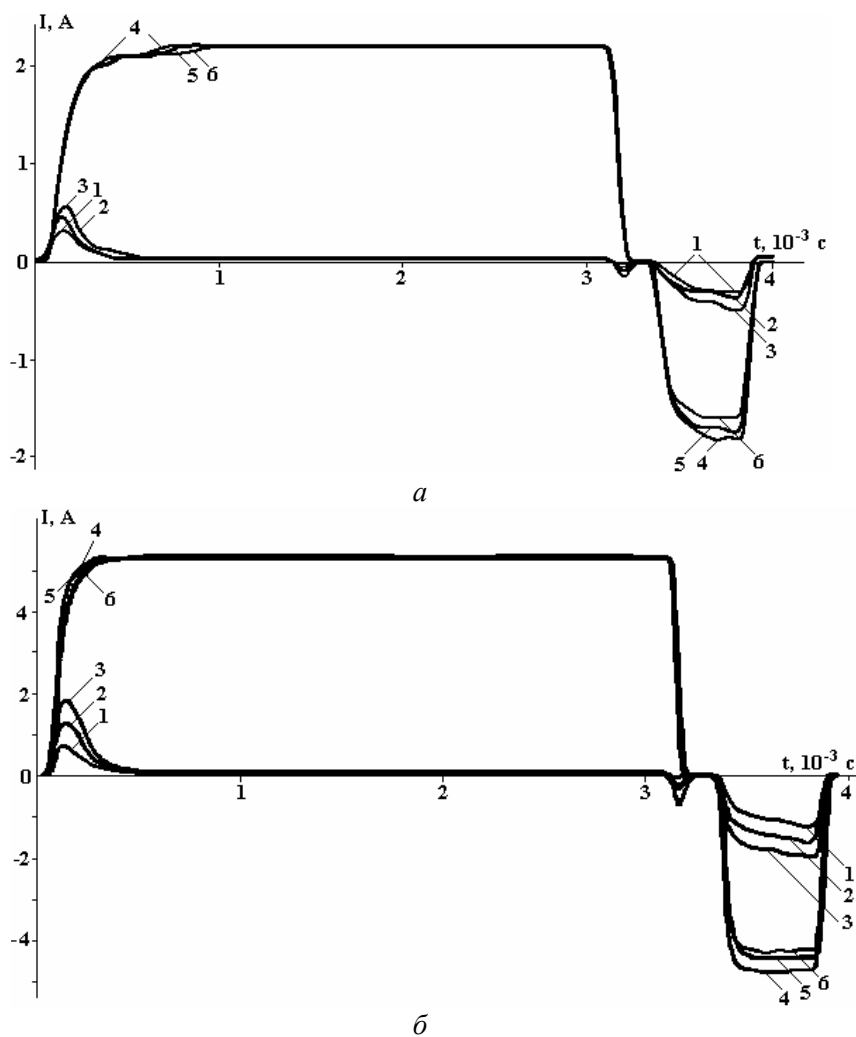


Рис. 6. Форма импульсов тока, протекающих через образец из золота (4, 5, 6) и через образец из титана (1, 2, 3) при одновременной обработке обоих образцов при плотности тока, A/cm^2 : а – 2; б – 5. Площадь образца из титана S_{Ti} , cm^2 : 1,4 – 0,5, 2,5 – 1,0, 3,6 – 2,0

Измерения величины общего тока показывают, что образуется как суперпозиция двух частных токов (через титановый и золотой образцы) не зависимо от плотности тока (рис. 7). Следует подчеркнуть, что формы импульсов тока для различных сплавов золота идентичны.

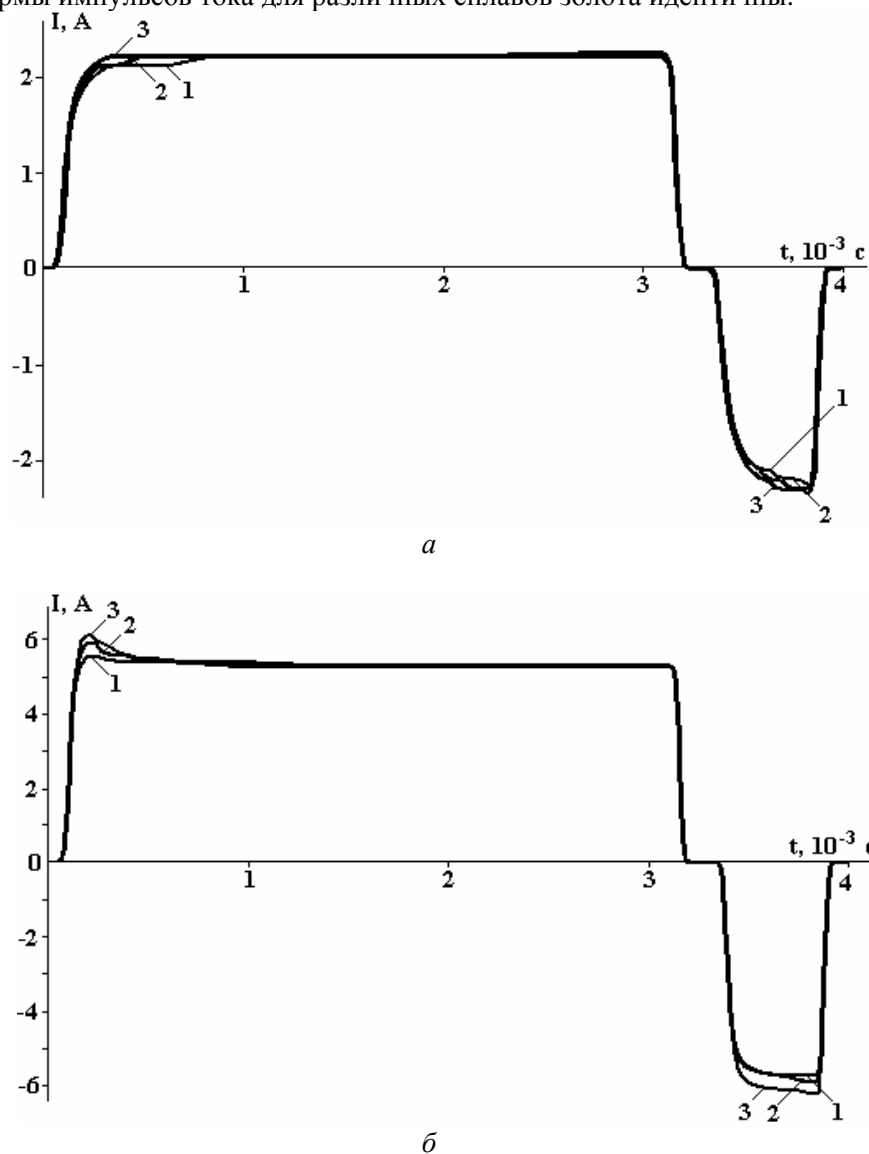


Рис. 7. Форма импульсов суммарного тока, протекающих через образцы из золота и титана при плотности тока, A/cm^2 : а – 2, б – 5 ($t_{имп} = 3$ мс; $t_3 = 0,2$ мс; $t_{отр.имп} = 0,5$ мс; $t_{паузы} = 0,2$ мс). Площадь титанового образца S_{Ti} , cm^2 : 1 – $0,5$ cm^2 , 2 – $1,0$ cm^2 , 3 – $2,0$ cm^2

Полученные экспериментальные данные позволяют определить, какая часть общего тока проходит через золотой образец, а какая – через титановый. Расчеты показывают, что не зависимо от соотношения площадей образцов между собой и соответственно от плотности импульсного тока, протекающего через эти образцы, величины частных токов между собой соотносятся, как 4:1.

Выводы и рекомендации

1. При ЭХП с использованием импульсных токов в технологической ванне наличие анодной системы «золото-титан» приводит к изменению формы импульсов тока по сравнению с таковой при обработке только титана или только золота.

2. Поверхность титана при использовании исследованного электролита покрывается пассивной анодной пленкой, что снижает долю тока, идущего через титановую корзину, при ЭХП золота.

3. Независимо от соотношения площадей поверхности титановых корзин и обрабатываемых изделий из золота через корзину протекает 20%, а через изделия – 80% от общего тока, протекающего через технологическую ванну. Этот вывод чрезвычайно важен для определения технологических параметров ЭХП в реальных производственных условиях.

4. Состав сплава золота на распределение тока в ячейке и на форму импульсов тока влияния не оказывает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анодная обработка изделий из сплавов золота: Пособие по технологическому процессу производства ювелирных изделий. ВНИИювелирпром. Ленинград, 1975. 28 с.
2. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Электрохимическое полирование поверхности ювелирных изделий с использованием импульсных токов // Материалы IV Международного симпозиума ювелиров «Традиции, инновации и перспективы современного ювелирного производства», июль 2005. Санкт-Петербург. С. 186–198.
3. Галанин С.И., Субботин Д.Н., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Эффективность различных процессов полирования поверхности ювелирных изделий из сплава золота 585 пробы // Металлообработка, 2006. № 4. С. 20–25.
4. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю., Галанина А.С. Полирование и глянцеование сложнопрофильных изделий из золота импульсами тока // Ювелирное обозрение, март 2007. С. 77.
5. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Электрохимическое полирование ювелирных сплавов золота импульсами биполярного тока // Физика и химия обработки материалов, 2007. № 5. С. 67–71.
6. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Изготовление ювелирных изделий из золота с использованием электрохимического полирования поверхности импульсами тока // Дизайн. Материалы. Технология, 2007. № 2(3). С. 91–94.
7. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Способ обработки отливок из сплавов на основе золота. Патент РФ № 2284381, зарегистрирован 27.09.2006 г.
8. Галанин С.И. Способ электрохимического полирования сплавов на основе золота импульсным биполярным током. Патент РФ на изобретение № 2288978, зарегистрирован 10.12.2006 г.
9. www.splav.kharkov.com.
10. Галанин С.И. Теория и практика анодной электрохимической обработки короткими импульсами тока. Дисс... докт. техн. наук. Кострома, 2001. 277 с.
11. Рыбалко А.В., Галанин С.И. О повышении точности измерений электрических характеристик межфазной границы металл-электролит импульсным методом // Электронная обработка материалов. 1985. № 3. С. 85–88.

Поступила 12.01.09

Summary

Current distribution between treated jewelries made of gold alloys and titanitic hanging up device in the conditions of electrochemical polishing of a surface by means of bipolar current pulses has been investigated.

О МЕХАНИЗМЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ В ПОЛЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИЛ

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

Интенсификация теплообменных процессов остается одной из первостепенных задач при усовершенствовании существующих и создании новых установок и аппаратов в различных областях техники. При этом один из эффективных методов интенсификации процессов теплопереноса основывается на воздействии электрических полей и неизменно привлекает внимание ученых и практиков. Однако из-за отсутствия ясных представлений о механизме воздействия электрического поля в определенных условиях и возникающих при этом явлений, а также недостаточности опытных данных многие результаты не вышли за пределы экспериментальных, технологических и технических разработок.

В настоящей статье наряду с обзором, включающим рассмотрение фактического материала, зависимостей, связывающих между собой экспериментальные результаты, а также отдельные теоретические предпосылки, приводятся рассуждения авторов, которые помогут взглянуть по-новому на характер воздействия электрических полей в процессе кипения. Для простоты изложения основное внимание обращено на результаты экспериментальных исследований и на те теоретические концепции, которые подтверждаются опытом, а следовательно, дают правильное представление о физической сущности происходящего процесса.

Специфика метода интенсификации теплообмена, основанного на применении электрических полей, состоит в том, что под влиянием поля изменяются физические параметры теплоносителя и возникают дополнительные возмущения в виде электроконвективных течений. Приведенные сведения показывают, что воздействие полей в некоторых случаях является фактором увеличения теплопроводности, конвективной теплоотдачи и теплообмена при кипении диэлектрической жидкости.

Воздействие электрического поля на процесс кипения качественно отличается от случая конвективной теплоотдачи, поскольку существенный вклад вносят факторы, связанные с фазовым превращением, а также силы, действующей на возникший пузырек пара, а при кипении растворов процесс усложняется также тем, что сказываются и диффузионно-электрические эффекты, учет которых крайне затруднен. Поэтому не удивительно, что при естественной конвекции газов и жидкостей вопрос влияния электрического поля на теплообмен в значительной степени решен, а в области фазовых превращений исследованию подлежит еще широкий круг задач.

Электрическая объемная сила при пренебрежимо малом градиенте давления равна [1, 2]:

$$F = qE - \frac{1}{2} E^2 \text{grad} \varepsilon + \frac{1}{2} \text{grad} [E^2 \rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T]. \quad (1)$$

Первый член – это сила, действующая на единицу объема электрически заряженного жидкого диэлектрика, второй – сила, обусловленная неоднородностью по диэлектрической проницаемости ε , а следовательно, появлением отличной от нуля плотности связанных зарядов; третий представляет силу, действующую на диэлектрик в неоднородном электрическом поле, – электрострикционную, приводящую к понижению давления на величину последнего члена (1). Поскольку данная величина не обращается в нуль и в однородном диэлектрике, то физическая сущность в его поляризации как бы стремится “растянуться” вдоль силовых линий поля.

К первым исследованиям процесса кипения в электрическом поле следует отнести работы [3–5], в которых представлены частные зависимости теплообмена при кипении гексана, этилена, бензина на проволоке диаметром 0,2 мм при атмосферном давлении. Применительно к процессу кипения были введены электромеханические силы [3], и при пузырьковом и пленочном режимах влияние поля объяснялось воздействием на приэлектродный слой жидкости. Позднее [6, 7] проведена оценка сил, действующих на сферический газовый пузырек постоянного радиуса,двигающийся в потоке заряженной жидкости. Суммарная сила определялась соотношением

$$F = -k V \left(\frac{\varepsilon}{2} \right) \text{grad} E^2, \quad (2)$$

где $k=1+k_s+k_p$; k_s, k_p – электрострикционная и поляризацияционная составляющие электродинамического градиента давления; V – объем пузырька пара.

Из приведенного соотношения следует выражение для электромеханической силы (поляризацияционной составляющей):

$$F_{эл} = 3/2\varepsilon V (\varepsilon - \varepsilon_T) / (2\varepsilon + \varepsilon_T) grad E^2, \quad (3)$$

где ε и ε_T – диэлектрические постоянные жидкости и газа (пара) соответственно.

Развитые в [3–9] представления, объясняющие влияние электрического поля на теплообмен при кипении действием на паровые пузырьки, не объясняют результаты исследований работы [10], в которой описано кипение изопропана и воды на трубке (диаметром 9,5 мм) в большом объеме и кольцевом канале при атмосферном давлении. Показано, что слабонеоднородное электрическое поле приводит к росту теплового потока, переходу пленочного режима кипения в развитый пузырьковый, при этом сокращается число действующих центров парообразования, уменьшаются отрывные диаметры паровых пузырьков. С учетом слабооднородного внешнего поля электромеханическая сила (поляризацияционная составляющая), определяемая соотношением (3), незначительна, поэтому эффекты в области развитого кипения, обусловленные воздействием электрического поля, не могут быть объяснены представленными в [3–9] результатами, и авторы [10] связывают их также с конденсаторным эффектом, обусловленным притяжением к поверхности нагрева, границы раздела фаз, под действием кулоновских сил.

Результаты исследования теплоотдачи и внутренних характеристик процесса кипения в постоянном и переменном электрических полях на тонких нагревателях диаметром 0,05–0,5 мм изложены в [11–15]. Эксперименты выполнены при атмосферном давлении с использованием различных жидкостей (R-113, этана, толуола, бензола), что позволило выявить влияние электрических свойств теплоносителя на кипение в электрическом поле.

О внешнем проявлении действия поля говорит изменение как картины генерации пара на поверхности нагрева, так и самих стадий процесса кипения. Пузырьковая область переходит в конвективную, а пленочная – в развитую пузырьковую. При пузырьковом кипении ($q = 0,5 \cdot 10^6$ Вт/м²) центры, генерирующие мелкие пузырьки, исчезают с поверхности нагрева, и жизнеспособными остаются лишь те, которые в отсутствие поля генерировали крупные пузырьки. При воздействии поля уменьшается диаметр паровых пузырьков и увеличивается частота их отрыва. В зависимости от жидкости переменное или постоянное поле действует на интенсификацию теплообмена по-разному. Для кипящего бензола при градиенте температур (6–10 град) и напряженностях до 30 кВ/см слабый эффект наблюдается в постоянном электрическом поле, а при более высоких напряженностях интенсификация проявляется в переменном поле. В случае двухлористого этана картина иная – постоянное поле оказывает большее влияние во всем интервале напряженности. Влияние давления проявляется в той мере, в какой оно воздействует на интенсивность электроконвекции; в интервале 0,1–1,0 МПа интенсификация теплообмена остается практически неизменной.

Причиной интенсификации теплообмена при кипении согласно [11–15] служит непосредственное действие на паровые пузыри электрических сил, изменяющих условия парообразования на поверхности нагрева, что согласуется с трактовкой, представленной в [3–9]. С другой стороны, авторы [11–15] считают, что электромеханическая сила не является единственным фактором интенсификации теплообмена, которую связывают с ростом изменения градиента электрических свойств среды, обусловленного увеличением перепада температур в области, прилегающей к поверхности нагрева, что приводит к увеличению плотности объемных пондеромоторных сил, формирующихся в кипящем теплоносителе, действие которых вызывает его интенсивное перемешивание.

В условиях кипения в неоднородном поле авторы [16–18] учитывают и стрикционные силы, возникающие вследствие взаимного притяжения молекул жидкости. Предложены формулы для расчета плотности пондеромоторных сил и обобщены экспериментальные результаты по критическим тепловым потокам в виде зависимости [10]:

$$\frac{q}{q_{кр}} = f \left(\frac{F_e \pm F_g}{F_g} \right), \quad (4)$$

где q и $q_{кр}$ – текущая и критическая плотности теплового потока, Вт/м²; F_e и F_g – плотность объемной силы в электрическом и гравитационных полях, Н/м².

В работах [16–18] дана оценка электрических сил, действующих в пограничном слое двухфазной среды, но не анализируются механизм переноса тепла, внутренние характеристики процесса кипения и отсутствуют рекомендации по расчету интенсивности теплоотдачи.

Кинематографические исследования воздействия однородного поля [19–20] на рост парового пузыря в бинарных смесях ацетон–бензол и дихлорэтан–бензол показали, что время жизни паровых пузырей на поверхности нагрева существенно сокращается, отрывной диаметр уменьшается, а частота их отрыва значительно возрастает. Произведение отрывного диаметра на частоту отрыва парового пузыря постоянно и практически не зависит от напряженности поля.

Отмечается [21, 22], что присутствие паровых пузырей тормозит развитие электроконвекции, и существенная деформация теплового пограничного слоя наступает при больших напряженностях поля, чем в режиме свободной конвекции. Уменьшение размеров паровых пузырей с увеличением напряженности поля носит немонокотный характер и наступает с существенной деформацией и разрушением пограничного слоя. Процесс кипения бензола и воды изучался в неоднородном электрическом поле с использованием платиновой проволоки диаметром 0,07–0,4 мм и пластины размером 0,7x0,2x60 мм, расположенной на стеклянной подложке шириной 10 мм. При напряжениях до 1 кВ размеры паровых пузырей и их количество практически не изменяются. При этом паровые пузыри остаются “погруженными” в тепловой пограничный слой, который сохраняется вплоть до напряжения 1 кВ, хотя и деформируется.

На рис. 1 и 2 приведены характерные зависимости коэффициента теплоотдачи α от плотности теплового потока q при различных напряженностях поля E [19, 23]. С возрастанием E влияние плотности теплового потока на коэффициент теплоотдачи уменьшается. Таким образом, влияние плотности теплового потока и напряженности поля на коэффициент теплоотдачи определяется их соотношением, в результате можно выделить две области относительно малых значений напряженности, когда коэффициент теплоотдачи $\alpha \sim f(q)$ и слабо зависит от E (рис. 1, кривые 2, 3; рис. 2, кривые 5, 8). При больших напряженностях $\alpha \sim \psi(E)$ мало зависит от плотности теплового потока (рис. 1, кривая 5). Следовательно, на состояние пограничного слоя и теплоотдачу оказывают влияние как образование паровых пузырей, которые при отрыве разрушают пограничный слой жидкости, так и возмущения, обусловленные движением паровых пузырьков в двухфазном потоке, и $\alpha \sim \omega(q, E)$.

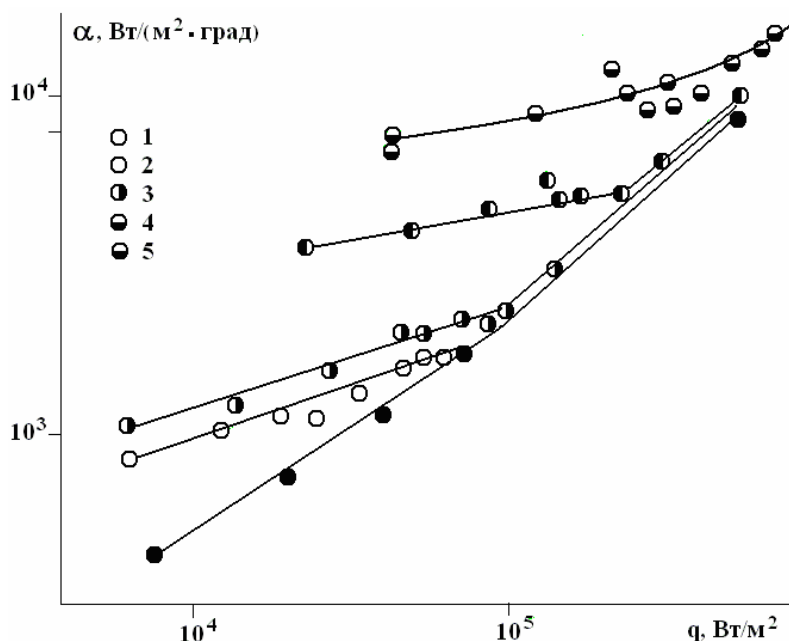


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплоотдачи от тепловой нагрузки и напряженности электрического поля при кипении двухлористого этана на проволоке диаметром 500 мкм при $t = 94^{\circ}\text{C}$; положительная полярность высоковольтного электрода: $E = 0$ (1), 11 (2) кВ/см; $E_v = 11$ кВ/см (3); $E_c = 11$ (4), 107 (5) кВ/см; по данным [3]

Представляет интерес динамика паровых пузырьков при кипении в отсутствие поля и под его воздействием. В этой связи рассмотрим рост парового пузырька в нижней части образующей поверхности нагрева (рис. 3). Теплоотдающий элемент – трубка из нержавеющей стали диаметром 4 мм, высоковольтный электрод расположен над поверхностью нагрева (рис. 4). В отсутствие поля (рис. 3,А) паровые пузырьки растут до отрывных диаметров непосредственно на теплоотдающей поверхности и, отрываясь, движутся в двухфазном слое вблизи поверхности нагрева; при этом возмож-

но их слияние с расположенными выше пузырьками. Наблюдаемая картина характерна [24–26] для кипения на профильной поверхности в отсутствие поля. Под действием электрических сил центры парообразования действуют самостоятельно, при этом пузырьки отбрасываются радиально от поверхности по всему периметру (рис. 3,В).

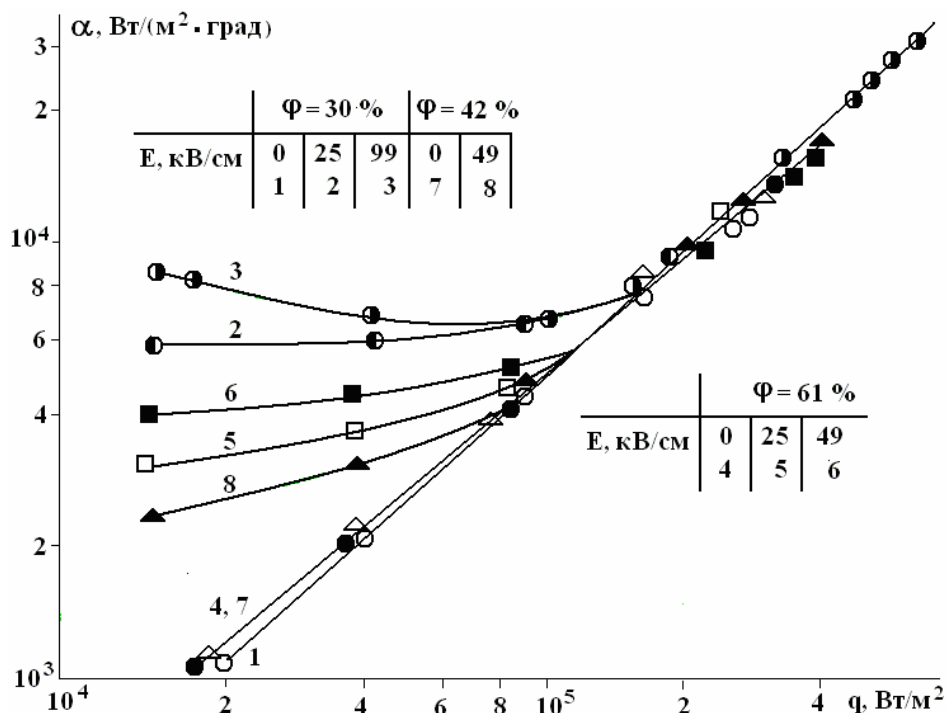


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от удельного теплового потока и напряженности электрического поля при кипении смесей ацетон – бензол (1–3) и дихлорэтан – бензол (4–8) на трубке диаметром 4 мм; по данным [19]

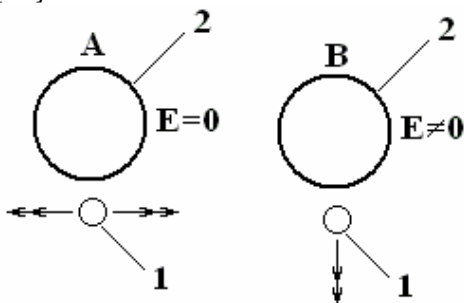


Рис. 3. Движение парового пузыря в отсутствие электрического поля (А), под действием электрических сил (В). 1 – паровой пузырь, 2 – поверхность нагрева

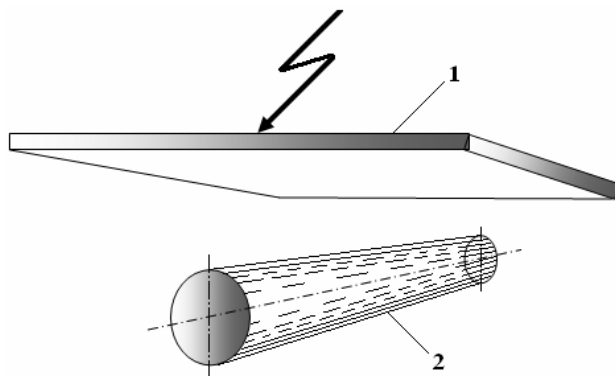


Рис. 4. Схема экспериментального участка. 1 – высоковольтный электрод, 2 – поверхность теплообмена

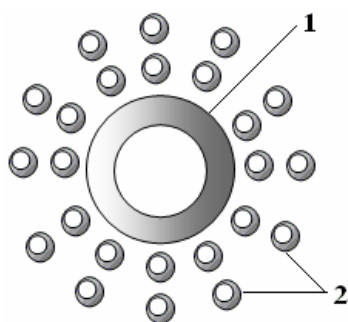


Рис. 5. Размещение паровых пузырьков при кипении в поле действия электрических сил. 1 – поверхность теплообмена, 2 – паровые пузыри

Таким образом, кипение в большом объеме (рис. 5) под воздействием поля может быть уподоблено кипению в затопленной структуре. Для изучения процесса теплосъема в пористом теле исследования [27–31] проводились на модельных участках. Для моделирования пористого тела используется структура, образованная из не связанных металлических или стеклянных шаров одинакового размера. В [29] пористое тело, составленное из шаров (из монеля), было затоплено водой при атмосферном давлении, обогрев производился снизу, а сверху шары прижимались сеткой. По мере увеличения теплового потока первоначально наблюдается линейная его зависимость от температурного напора, затем при определенном (критическом тепловом потоке) небольшое увеличение q приводит к резкому повышению температуры поверхности. Пересчет коэффициента теплоотдачи показывает, что в пределах линейной зависимости $q = f(\Delta T)$ α практически не зависит от q .

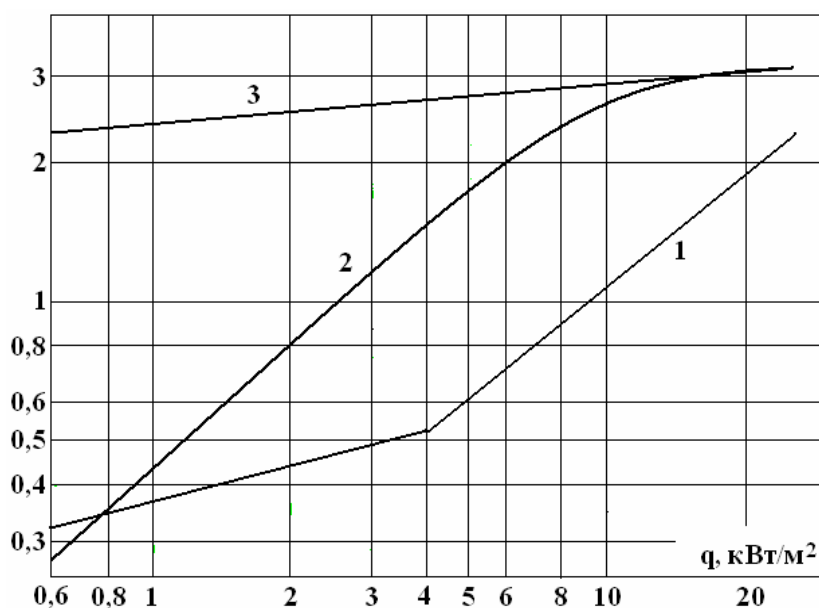


Рис. 6. Влияние расположения греющей поверхности на теплоотдачу при кипении [32]. 1 – греющая поверхность сверху; 2 – греющая поверхность снизу; 3 – то же, что и 2, при генерировании дополнительных пузырей на проволоке

Механизм теплопереноса заключается в передаче тепла теплопроводностью через капиллярную структуру (шарики) тонкой пленкой жидкости примерно постоянной толщины, причем она поддерживается в пористом материале капиллярными силами в пределах первого слоя частиц; пар проходит между шарами. Ограничение теплового потока вызвано способностью пористого материала удерживать слой жидкости на теплоотдающей поверхности, что предопределяет использование пористого материала с анизотропной поверхностью. Переток жидкости по капиллярным ходам подпитывает поверхность нагрева, обеспечивая непрерывное испарение со свободной поверхности.

Для достижения больших тепловых нагрузок, очевидно, наиболее пригодна структура, в которой облегчено удаление паровой фазы от поверхности нагрева и достигается большое капиллярное давление в структуре. То есть для получения больших тепловых нагрузок на поверхности нагрева требуются небольшие диаметры каналов, что обеспечивается использованием мелких структур.

При кипении в электрическом поле с ростом градиента напряженности поля отрывной диаметр парового пузыря уменьшается [3, 23], что ведет к независимости коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока (рис. 1, кривая 5).

Обоснованность изложенных соображений по интенсификации теплообмена при кипении в условиях воздействия электрического поля может быть проиллюстрирована экспериментами [32], проведенными при атмосферном давлении на пластине, погруженной в объем жидкости (R-113, $t_s = 47, 7^\circ\text{C}$). Коэффициенты теплоотдачи на пластинке, обращенной греющей поверхностью вниз, примерно в 2 раза выше, чем на обращенной греющей поверхностью вверх (рис. 6). При кипении на поверхности, обращенной вниз, пузырьки имеют форму эллипсов, прижатых в вертикальном направлении к поверхности нагрева, периодически объединяются и уходят в объем жидкости; кипение начинается при меньших значениях q . Изучалась также роль искусственно вводимых в перегретый слой жидкости центров парообразования. Под поверхностью нагрева размещалась проволока, на которой с помощью электрообогрева генерировались пузырьки пара, поднимающиеся вверх и поступающие в пограничный слой пластины. В области невысоких q теплоотдача резко возрастает (рис. 6).

Изложенное позволяет считать, что влияние электрического поля на интенсификацию теплообмена при кипении в большом объеме проявляется формированием вокруг поверхности нагрева капиллярной структуры в виде паровых пузырей. Эта структура образует на поверхности нагрева жидкостную пленку, и интенсивность теплоотдачи зависит от ее толщины, которая в свою очередь определяется диаметром структуры (размерами паровых пузырей). С ростом напряженности поля диаметр паровых пузырей уменьшается, что ведет к утонению пограничного жидкостного слоя вблизи поверхности нагрева и уменьшению термического сопротивления, а следовательно, к росту теплоотдачи, что и отмечалось ранее [11–20]. Удаление паровой фазы происходит за счет подвижности капиллярной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1971. 272 с.
2. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
3. Bonjour E., Verdier I., Weil L. Amelioration des echanges thermiques dans les liquids bouillants sans l'effet du champ electrique // Journees internat. Transmission chaleur, Paris, 1962, p. 19 – 24; 483 – 493.
4. Bochrol L., Bonjour E., Weil L. Etude de l'action de champs electriques sur les trasferts de chaleur dans liquids bouillante // Comptes rendus des séances de l'Academie des sciences, 1960.
5. Bonjour E., Verdier I. Mecanisme de l'ebullition sous champ electrique // Ibid. Moue 251.N. 7, p. 924–926.
6. Штютцер О. Газовые пузыри в заряженной жидкости // Вопросы физики кипения. М.: Мир, 1964. С. 427–441.
7. Stuetzer O. M. Gas Bubbles in a charged liquid // Journal of Applied Physics. 1963. Vol. 34. N 4. P. 958–963.
8. Kronig R., Schwarz N. On the theory of heat transfer from a vire in electric field // Applied Scientific Research. 1947. V. A1. P. 35–46.
9. Ashmann V., Kronig R. The influence of the electric fields on the convective // Applied Scientific Research. 1950. V. A2. N3. P. 235–244.
10. Markels M., L. Durfee R.A. The effect of applied voltage on boiling heat transfer // The American institute of Chemical Engineers journal. 1964. V. 10. N 1. P. 106–110.
11. Болога М.К., Бабой Н. Ф. Влияние электрического поля на теплообмен при кипении органических жидкостей // Электронная обработка материалов. 1967. № 3. С. 30–40.
12. Бабой Н. Ф., Болога М. К., Ключанов А. А. Некоторые особенности процесса кипения в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 1968. № 2. С. 57–70.
13. Бабой Н. Ф., Болога М. К. Теплообмен при кипении органических жидкостей в электрическом поле // Тепло- и массоперенос. Минск, 1968. Т. 2. С. 197–204.
14. Бабой Н. Ф., Болога М.К. Влияние полярности напряжения на теплообмен при кипении // Электронная обработка материалов. 1969. № 2. С. 44–55
15. Лазаренко Б.Р., Бабой Н.Ф., Болога М.К. Интенсификация теплообмена и развитие процесса кипения в электрическом поле // Тепло- и массоперенос. Минск, 1972. Т. 2. Ч. 1. С. 210–214.
16. Жоржוליани А. Г., Шекриладзе И. Г. Исследования воздействия электростатического поля на теплообмен в процессе кипения диэлектрических жидкостей // Вопросы теплообмена и чистоты водяного пара. Тбилиси: Моцинерба. 1970. С. 63–89.

17. *Жоржוליანი А.Г.* Анализ механизма воздействия электростатического поля на процесс кипения // Сообщения АН ГрузССР. 1968. Т. 52. № 1. С. 155–158.
18. *Жоржוליანი А.Г., Гомелаури В.И.* Исследование воздействия электростатического поля на кипение диэлектрических жидкостей // Тр. Груз.политехн. ин-та. 1967. Вып. 7 (119). С. 224–238.
19. *Скимбов А.А.* О механизме парообразования при кипении бинарных смесей в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 1977. № 6. С. 36–39.
20. *Скимбов А.А., Болога М.К., Кожухарь И.А.* Воздействие неоднородного электрического поля на теплообмен при кипении бинарных смесей // Электронная обработка материалов. 1974. № 3. С. 45–50.
21. *Смирнов Г.Ф., Бараненко В.И., Белый Л.М.* Исследование теплообмена при кипении воды и бензола в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 1973. № 6. С. 49–52.
22. *Бараненко В.И.* Исследование механизма теплообмена при кипении с помощью ядерного дифракционного интерферометра / Автореф. дис. канд. техн. наук. Одесса, 1971. 24 с.
23. *Болога М.К., Смирнов Г.Ф., Дидковский А.Б., Климов С.М.* Теплообмен при кипении и конденсации в электрическом поле. Кишинев: Штиинца. 1987. 239 с.
24. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача при конденсации и кипении. М.; Л.: Машгиз, 1952. 232 с.
25. Теплопередача в двухфазном потоке. Под ред. Д. Баттерворса и Г. Хьюитта. М.: Энергия, 1980. 328 с.
26. *Григорьев В.А., Павлов Ю.М., Аметистов Е.В.* Кипение криогенных жидкостей. М.: Энергия, 1977. 288 с.
27. *Ferral J. K., Devis R., Winston H.* Heat transfer in heat pipe wick materials. In: Proc. Intern. Heat Pipe Conf. Stuttgart. FRG. 1973, p. 64.
28. *Феррел Г.К., Джонсон Х.В.* Механизм теплообмена в испарительной зоне тепловой трубы // Тепловые трубы. М.: Мир, 1972. С. 9.
29. *Феррел Г.К., Олливитч Г.* Теплообмен при испарении в капиллярной структуре фитиля // Тепловые трубы. М.: Мир, 1972. С. 118.
30. *Winston H. M., Ferrell J. K., Davis R.* The mechanism of heat transfer in the evaporation zone of the heat pipe. In: Proc. Second Intern. Heat Pipe Conf. Bologna, Italy, 1976, p. 413.
31. *Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Ягодкин И.В.* Физические основы тепловых труб. М.: Атомиздат, 1978, 256 с.
32. *Бельский В.К., Данилова Г.Н.* Влияние расположения пластины на интенсивность теплообмена при кипении фреона-113 // Интенсификация теплообмена в испарителях холодильных машин. Гоголин А.А., Данилова Г.Н., Азарсков В.М., Медникова Н. М. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 224 с.

Поступила 11.12.08

Summary

The assay of the problem state and the relationships generalizing the experimental results, the explanation of the mechanism of electric field effect on the heat exchange at the pool boiling manifesting itself in formation of capillary structures of vapor bubbles round the heat exchange surface is presented. This structure favors the generation on the heating surface of liquid film the thickness of which determines the heat exchange rate and the character of the obtained experimental relationships.

В. В. Паршутин*, Н. С. Шолтоян*, С. П. Сидельникова*, Г. Ф. Володина*,
А. В. Коваль*, О. А. Болога**, В. Н. Шофранский*

ВЛИЯНИЕ ТИОКАРБОГИДРАЗИДА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ Ст. 3 В ВОДЕ

* *Институт прикладной физики АН РМ,*

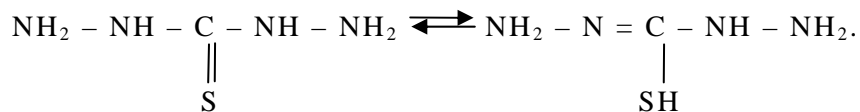
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова

** *Институт химии АН РМ,*

ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru

Ранее нами было изучено серосодержащее производное гидразина тиосемикарбазид $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$ (ТСК) как ингибитор коррозии стали Ст. 3 в водных средах [1]. Он содержит только одну группу $-\text{NH}-$ и представляет собой однокислотное основание, более слабое, чем гидразин.

Цель данной работы – исследование влияния тиокарбогидразида $\text{NH}_2\text{-NH-CS-NH-NH}_2$ (ТКГ), имеющего по сравнению с ТСК две симметричные группы $-\text{NH-NH}_2$, на коррозию сталей в воде. Отличия в химическом строении определяют различную структуру образуемых комплексных соединений и различное химическое поведение. Так, ТКГ соединяет в себе кислотные и основные свойства, является амфотерным и растворяется в разбавленных основаниях и кислотах. Однако точные измерения кислотности и основности, очевидно, не были сделаны, но известно, что рН чистого раствора ТКГ в свободной от CO_2 воде составляет 6,95 [2]. Слабые кислотные свойства могут быть обусловлены подвижностью водорода, примыкающего к тиокарбонильной группе, и способностью преобразовываться в изоформу:



Наличие изоформы также может приводить к образованию различных окрашенных комплексов с центральным атомом металла.

ТКГ может вести себя и как двухкислотное основание, образуя дигидрохлориды и моносульфаты, наличие которых устанавливалось титрованием в водных растворах. Однако от свойств карбогидразида химические свойства ТКГ отличны благодаря наличию $\text{C}=\text{S}$ – группы, которая химически более активна, чем кето-группа $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, следует ожидать, что различия в строении и свойствах ТКГ по сравнению с ТСК приведут к отличному от ТСК влиянию на коррозию стали в воде.

Методика эксперимента

При проведении экспериментов использовали методику, подробно описанную в [1]. Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода, по химическому составу средне-жесткая или умеренно жесткая. По значению индекса Ланжелье (-0,08) ее состояние близко к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по квалификации И. Л. Розенфельда [3] относится к сильноагрессивным средам.

Скорость коррозии определяли гравиметрически. Эффект действия ингибитора количественно оценивали по критерию степени защиты, определяемому по формуле $Z=(k - k_1)/k \cdot 100\%$, где k_1 и k – скорости коррозии металла соответственно с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов применяли также коэффициент торможения $\gamma = k/k_1$, показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали и осевших на дно стакана, проводили элементный химический анализ (на С, Н и N), рентгенофазовый анализ на универсальных дифрактометрах HZG-4В и ДРОН-3М при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 и Spectrum 100-FT-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для

элементного анализа и ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии, а также сухой осадок продуктов, осевших на дне стакана в процессе коррозии. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами его разложения изучали с помощью УФ-спектров поглощения растворов, полученных с использованием спектрофотометра Specord-40.

Влияние тиокарбоната на анодные потенциодинамические зависимости в стационарных условиях и при перемешивании электролита изучали на фоне 0,1 н. раствора Na_2SO_4 .

Качественный химический анализ растворов на наличие газов проводили по известным методикам: при определении NH_3 к 10 мл пробы прибавляли несколько кристалликов сегнетовой соли и 0,5 мл раствора Несслера [4], а при определении H_2S – несколько капель свежеприготовленного раствора нитропрусида натрия и несколько капель 10%-ного раствора едкого натра [5].

Элементный химический анализ осуществляла группа элементарного анализа Института химии АН Молдовы по общепринятым в микроанализе методикам [6]. В частности, для определения углерода и водорода навеску сжигали в кварцевой трубке в атмосфере кислорода с последующим поглощением продуктов окисления, а азота – универсальным методом Дюма со сжиганием в атмосфере двуокиси углерода с последующим сбором продукта химической реакции N_2 в азотомере.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Была выполнена серия экспериментов по определению весовых потерь при коррозии стали в воде с ингибитором и без него. При коррозии стали в воде без ингибитора вначале наблюдается монотонное убывание скорости коррозии (рис. 1, кривая 1) благодаря постепенному формированию на корродирующей поверхности нерастворимых продуктов коррозии (оксидов и гидроксидов железа), а также осаждению солей (кальцита CaCO_3 и оксисульфатов железа) и затруднению диффузии компонентов раствора и кислорода через них. После 120 часов испытаний скорость коррозии стали становится практически постоянной, уменьшаясь с $21,0 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ при 8 часах испытаний до $4,6 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. При этом с увеличением продолжительности экспонирования до 48 часов рН для воды без ингибитора растет от 7,5 до 8,5, оставаясь постоянным с дальнейшим увеличением длительности испытаний.

При введении в воду ТКГ внешне процесс коррозии идет, как и при ингибировании коррозии тиосемикарбазидом. Однако проведенный качественный химический анализ показал, что в составе выделяющихся газов находятся H_2S и NH_3 . О наличии сероводорода свидетельствовало фиолетовое окрашивание пробы, а о наличии NH_3 – появление красно-коричневого цвета осадка. Как и в случае использования ТСК, при испытаниях часть продуктов коррозии сползает с образцов на дно сосуда, а при извлечении образцов из стакана с их поверхности смываются продукты коррозии рыжеватого цвета. На поверхности остается темная пленка, увеличивающаяся со временем экспонирования. Раствор постепенно желтеет тем интенсивнее, чем продолжительнее испытания.

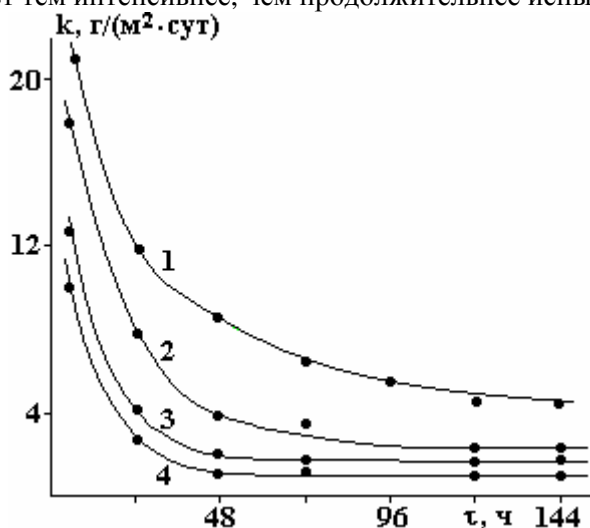


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1–0; 2–0,1; 3–0,25; 4–0,5

Введение в воду ТКГ, как и ТСК, не меняет характер зависимости скорости коррозии от времени испытаний, но приводит к ее менее значительному уменьшению, чем ТСК (рис. 1, кривые

2–4). Например, с 21,0 г/(м²·сут) при 8 часах испытаний и 6,6 г/(м²·сут) при 72 часах в воде без ингибитора она уменьшается до 17,89 г/(м²·сут) и 2,07 г/(м²·сут) соответственно при концентрации ТКГ, равной 0,1 г/л (а с ТСК соответственно 9,52 и 1,4 г/(м²·сут)). С увеличением концентрации ингибитора уменьшение скорости коррозии стали еще значительнее (рис. 1, кривые 2–4). При этом наблюдаются различия в действии по сравнению с ТСК ([1] и табл. 1). Так, если в случае с ТСК влияние величины его концентрации видно только до 48 часов испытания образцов (когда устанавливается постоянная скорость коррозии, и на этом участке влияние величин концентраций ингибитора не наблюдается), то при использовании ТКГ при концентрации, равной 0,1 г/л, постоянная скорость устанавливается только к 96 часам, но при больших концентрациях – уже при 48 часах испытаний. Если концентрация ТСК не влияет на величину коррозии на участке независимости скорости коррозии от времени испытаний после 48 часов испытаний, то при введении ТКГ каждой концентрации ингибитора соответствует своя величина скорости коррозии.

При концентрации добавки в 0,1 г/л ТКГ обеспечивает степень защиты стали в 3,7–1,1 раза меньшую, чем ТСК при тех же временах испытаний. Однако с увеличением концентрации до 0,25 г/л такой характер влияния ингибитора сохраняется только при малых временах испытаний, а с увеличением τ различия менее заметны. При концентрации ингибитора 0,5 г/л при $\tau = 48$ часов и более действие ТКГ эффективнее. Характерно, что в случае использования обоих ингибиторов всех исследованных концентраций наблюдается максимум зависимости коэффициента торможения и степени защиты от времени экспонирования образцов. Следует отметить, что максимум действия ТКГ при всех его концентрациях наблюдается при 48 часах испытаний, когда γ достигает значения 7,5 при концентрации 0,5 г/л (против 6,3 для ТСК той же концентрации). Для ТСК максимум защитного действия при концентрации 0,1 и 0,25 г/л наблюдается при 72 часах и только для 0,5 г/л – при 48 часах. Из сказанного следует, что оба ингибитора со временем (после двух-трех суток) расходуются или разлагаются и их действие ослабевает.

Таблица 1. Влияние концентрации ингибитора и времени испытаний на показатели ингибирования коррозионного процесса стали Ст. 3 в воде (числитель – ТКГ, знаменатель – ТСК)

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний τ , час	Коэффициент торможения γ	Степень защиты Z, %
0,1	8	1,2/2,2	14,8/54,7
	24	1,5/4,0	33,3/75,1
	48	2,3/4,1	57,2/75,6
	72	1,9/4,2	47,7/76,3
	144	2,0/3,0	50,7/66,7
0,25	8	1,7/3,4	41,1/70,2
	24	1,9/4,5	65,0/77,9
	48	4,4/4,6	77,1/78,4
	72	4,0/4,9	75,1/79,6
	144	3,1/3,5	68,0/71,4
0,5	8	2,2/4,7	54,3/78,8
	24	4,0/4,9	75,0/79,7
	48	7,5/6,3	86,7/84,1
	72	5,4/5,2	81,5/80,8
	144	5,3/3,5	81,1/71,1

Подобные зависимости от времени испытаний и концентрации ингибитора, как и в случае использования ТСК, наблюдаются и для степени защиты Z (табл. 1). При этом ее минимальное значение составляет всего 14,8% (концентрация ТКГ – 0,1 г/л, время испытаний 8 часов), а максимальное – 86,7% (соответственно 0,5 г/л и 48 часов). Однако для ТСК соответствующие значения Z чаще всего выше, особенно при малых концентрациях. Так, минимальное значение Z, равное 54,7%, наблюдается при концентрации 0,1 г/л и времени выдержки 8 часов. Оно более чем в три раза превышает то, что наблюдается при добавке ТКГ.

Сравнение величин коэффициентов торможения и степени защиты для ТКГ и ТСК в зависимости от концентрации и времени экспонирования позволяет по классификации

Д.С.Робинсона [7] отнести оба ингибитора к «хорошим», тем более что верхние пределы Z близки к значениям «отличный».

Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии показывает, что, как и при использовании ТСК, в присутствии ингибитора на корродирующей поверхности стали через 2–3 суток формируется защитная пленка, в то время как в воде без ингибитора она образуется только после 5 суток. Покровная темная пленка как при ТКГ, так и при ТСК состоит из оксидов и гидроксидов железа. Ее защитное действие, возможно, усиливается в результате адсорбции ингибитора или продуктов его разложения, а также образованием на корродирующей поверхности при больших временах выдержки (как с ТСК) и при добавлении мелкодисперсных осадков, о чем свидетельствует уширение линий дифрактограмм. Обнаружены также кальцит CaCO_3 и марказит FeS_2 . Однако, судя по интенсивности линий, марказита в этом случае значительно меньше, чем при использовании ТСК. Дисульфид железа не растворим в воде [8], и его включение в поры оксидно-гидроксидной пленки должно способствовать повышению ее защитной способности. Уменьшение его количества в пленке в присутствии ТКГ по сравнению с ТСК приводит к ослаблению адсорбции ингибитора и продуктов его разложения на корродирующей поверхности стали. Это, возможно, является одной из причин меньшей эффективности ТКГ по сравнению с ТСК.

В защитной пленке на корродирующей поверхности и осадке со дна сосуда накапливаются также продукты взаимодействия ионизированного железа с ТКГ и компонентами его разложения (как и при добавлении ТСК), о чем свидетельствуют данные элементного химического анализа (табл. 2), а также данные ИК-спектроскопии (рис. 4, 5 и табл. 3–5).

Таблица 2. Влияние времени испытаний на элементный состав продуктов коррозии в воде, содержащей 0,5 г/л ТКГ или 0,5 г/л ТСК

Время испытаний, ч	Элементный состав продуктов коррозии, вес. %		
	С	Н	Н
48	3,0/3,4	3.4/3,2	0.8/1,2
72	Следы/3,3	Следы/2,8	Следы/1,2
120	Следы/2,3	Следы/1,7	Следы/0,8
48*	3,8/2,7	4,0/2,3	10,1/0,9
72*	4,4/6,4	2,1/1,8	10,5/0,9

*Продукты коррозии со дна стакана. Числитель – ТКГ, знаменатель – ТСК

Интересно проследить влияние ТКГ или ТСК на содержание С, Н и N в продуктах коррозии на поверхности образцов или на дне стакана. Так, если в соскобах с прокорродировавших образцов после 48 часов испытаний их количество сопоставимо, то уже после 72 часов при вводе ТКГ наблюдаются только следы, то при наличии ТСК их содержание было заметно выше. Состав осадка со дна стакана тоже различен. Например, после двух суток экспонирования количество С и Н после введения ТСК было в 1,5–2 раза меньше, чем при введении ТКГ. Однако после трех суток выдержки в воде с ТКГ углерода в ~1,5 раза было меньше, чем при ТСК, количество водорода было сопоставимо, зато азота при введении ТСК примерно на порядок меньше, чем при введении ТКГ. При этом обращает на себя внимание тот факт, что (хотя после 48 часов испытаний при всех концентрациях ТКГ в продуктах коррозии, оставшихся на корродирующей поверхности, компонентов ингибитора уже нет) для каждой концентрации ТКГ устанавливается свой уровень скорости коррозии на участке, где ее величина не зависит от времени выдержки (рис. 1, кривые 2–4).

Все это свидетельствует о том, что различия в химическом строении и химических свойствах определяют также различия в механизме разложения ингибиторов и в их взаимодействии с ионизированным железом и в составе образующихся на корродирующей поверхности, и в растворе соединений, что в свою очередь определяет особенности ТКГ и ТСК как ингибиторов.

Методом УФ-спектроскопии было обнаружено (рис. 2, а, б и [1]), что при введении в воду ТКГ и ТСК образуются разные продукты окислительно-восстановительного процесса деструкции указанных реагентов. Так, в присутствии ТКГ образуются промежуточные продукты, которые поглощают при λ примерно 260 и 280 нм, а с ТСК – при 220 и 240 нм. Величина пиков оптической плотности при введении в раствор с ТКГ несколько ниже наблюдаемых при добавлении ТСК (рис. 2, а, б, 3 и [1]). При концентрации 0,1 г/л ТКГ после трех суток испытаний полосы поглощения сглаживаются, что свидетельствует о разложении образовавшихся продуктов. При концентрации 0,5 г/л ТКГ время образования и разложения продуктов, поглощающих в указанной области, различно. В случае использования ТСК в качестве ингибитора такого явления не наблюдается,

поскольку образуемые продукты более стабильны. Это также подтверждает тот факт, что в коррозионной среде с добавкой разных ингибиторов образуются различные соединения.

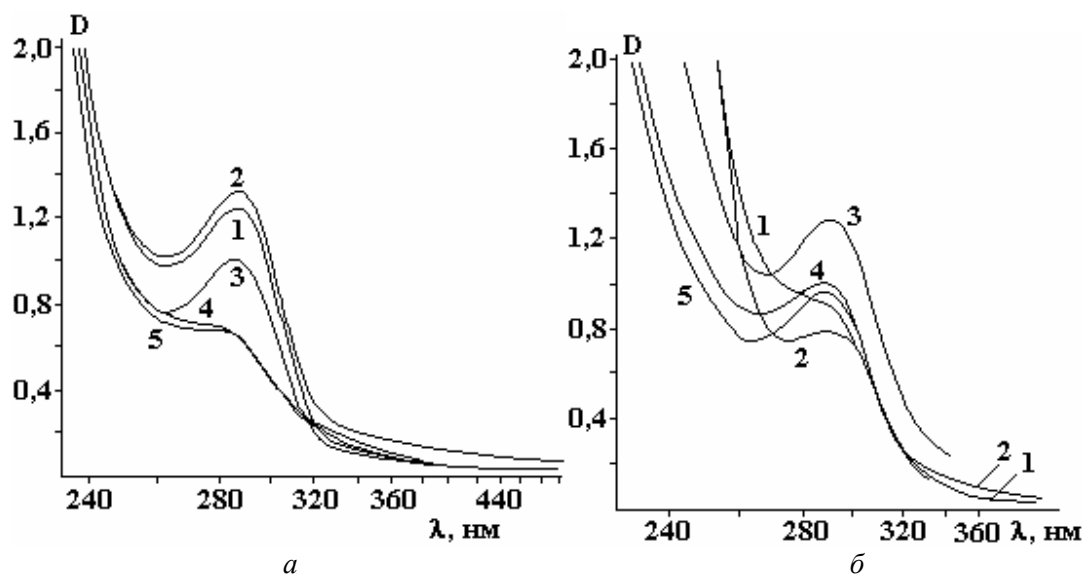


Рис. 2. УФ-спектры поглощения воды с добавкой 0,1 г/л ТКГ(а) и 0,5 г/л(б) при времени коррозии стали Ст.3, ч: 1–0; 2–8; 3–48; 4–72; 5–144

Следует отметить, что максимуму оптической плотности раствора с 0,5 г/л ТКГ, наблюдаемому при 48 часах испытаний, соответствует максимальная степень защиты Z (рис. 3). Однако при концентрации ТКГ, равной 0,1 г/л, максимум оптической плотности раствора соответствует 8 часам экспонирования.

Изучение ИК-спектров продуктов коррозии (рис. 4, 5 и табл. 3, 4) и анализ литературы [9–14] также позволяют сделать некоторые выводы об их составе. Подтверждено, что при коррозии стали в воде в присутствии кислорода воздуха на ее поверхности образуется слой оксидогидроксидных соединений типа $\text{FeO}(\text{OH})$ или же $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также наблюдаются следы кальцита CaCO_3 . Раствор остается прозрачным и практически бесцветным, а на дне стакана скапливается рыжий рыхлый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

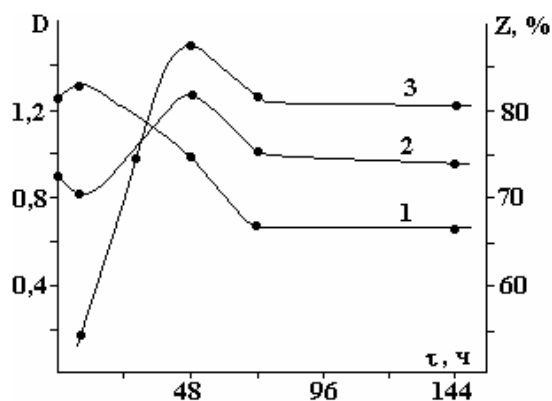


Рис.3. Влияние времени испытаний на интенсивность поглощения коррозионной среды (1– вода + 0,1 г/л ТКГ; 2– вода + 0,5 г/л ТКГ) в максимуме кривой поглощения и степень защиты при 0,5 г/л ТКГ(3)

В воде с добавкой ТКГ процесс формирования покровных слоев ускоряется, по сравнению с коррозией без ингибитора, состав и консистенция соскобов другие, часть продуктов коррозии оседает на дно (но это уже не $\text{Fe}(\text{OH})_3$), раствор становится коричневым, на корродирующей поверхности выделяется газ, о составе которого сказано выше. В спектрах соскобов продуктов коррозии в присутствии ТКГ наблюдаются полосы оксидных и гидроксидных продуктов, как это имело место и в отсутствие протора. Однако появляются и новые продукты взаимодействия металла с ингибитором

или его компонентами. Химический анализ соскобов и осадков указывает на элементный состав 10С-25Н-1N. По-видимому, почти весь азот выделился из ТКГ в составе газа (так как в ТКГ $nC:mN=1:4$). Процессы коррозии, происходящие на поверхности стали (вероятно, каталитические), идут с разложением молекул ТКГ на компоненты, которые образуют комплексы с ионами железа, остающиеся на поверхности образца и частично оседающие на дно сосуда. Об этом более полно можно судить по результатам анализа ИК-спектров соскобов и высушенных осадков. С увеличением концентрации ТКГ с 0,1 до 0,25 г/л раствора процесс ускоряется, судя по массе соскобов и осадков, образцы покрываются более плотной пленкой, достигающей максимальной толщины при добавлении 0,5 г/л ТКГ.

В ИК-спектрах максимумы полос поглощения, показывающие наличие $FeO(OH)$ - $Fe(OH)_3$, увеличивают своё значение, кроме того, появляется ряд полос, которые могут соответствовать комплексам железа с фрагментами разрушающейся молекулы ТКГ. Природа этих комплексов еще требует дальнейшего изучения, однако имеющиеся данные [9–14] позволяют заключить, что в ИК-спектрах продуктов частичного разрушения ингибитора и комплексообразования с ионами железа наблюдаются частоты, относящиеся к ν ($C=N$), ν ($C-N$), ν ($C-O$), ν ($Fe-O$), указывающие на присутствие таковых групп в образовавшихся продуктах. Интересно отметить на ИК-спектрах два факта: а) появление полос ν ($C-H$) при ~ 2930 и 2860 см^{-1} , а также при ~ 1460 и 1380 см^{-1} , относящихся, как известно, к CH_2 - или CH_3 -группам; б) появление интенсивной полосы ν ($C\equiv N$) при $\sim 2050\text{ см}^{-1}$, что может быть объяснено появлением такого продукта разложения, как $N\equiv C-R$, или даже образованием NCS^- -ионов. Такие процессы, по нашим данным [1], наблюдались и при использовании ТСК в качестве ингибитора.

Полоса при частоте $\sim 2050\text{ см}^{-1}$ со средней интенсивностью, свидетельствующая о наличии молекул или групп ($R-CN$, $R-NCS$ и др., а также ионов NCS^-), проявляется только в спектрах осадков на дне сосуда и полностью отсутствует в ИК-спектрах соскобов с корродирующей поверхности (тогда как при ТСК эта полоса присутствует в ИК-спектрах соскобов [1]). Следовательно, ТКГ разлагается на какие-то растворимые в воде компоненты, скорее всего на ионы NCS^- .

На ИК-спектрах соскобов и осадков, видно, что: а) в ИК-спектрах соскобов видны новые полосы абсорбции ν (OH) ($Fe-OH$) $\approx 3440\text{ см}^{-1}$; ν ($C=S$) $\approx 1030\text{ см}^{-1}$; ν ($M-O$) и ν ($Fe-S$) $\approx 460\text{ см}^{-1}$ и отсутствуют полосы поглощения исходного промотора ТКГ: $\nu_{as}(NH_2) \approx 3320\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(NH_2) \approx 3285\text{ см}^{-1}$; $\delta(NCS) \approx 683\text{ см}^{-1}$ и ν ($C=S$) $\approx 596\text{ см}^{-1}$. Отмеченные изменения указывают на образование фрагментов $Fe-OH$, групп $N\equiv C-S$ или $R-C\equiv N$ и связей $M-O(N)$ или $M-S$. Отсутствие полос ν (NH) в области $3320\text{--}3285\text{ см}^{-1}$ связано с разрывом водородных связей $NH\cdots O$ или $NH\cdots S$, а исчезновение полос с максимумами при 683 , 596 см^{-1} , по-видимому, обязано продуктам деструкции молекулы ТКГ.

В ИК-спектрах осадков появляются полоса поглощения ν (NH) или ν (OH) при $\approx 3550\text{ см}^{-1}$, а также полоса средней интенсивности ν ($C\equiv N$) $\approx 2050\text{ см}^{-1}$. При этом почти полностью исчезают полосы при частотах ≈ 1287 , 1007 и 927 см^{-1} , указывающие на фрагмент молекулы ТКГ.

При высокой концентрации ТКГ (0,5 г/л) в воде полос поглощения остатков ТКГ [$\nu(NH_2)$, $\delta(NH_2)$, $\nu(C=N)$, ν ($C=S$), $\delta(NCS)$] в ИК-спектрах содержится меньше или они даже полностью исчезают. Состав соскобов с прокорродировавших образцов включает смесь Fe_2O_3 - $FeO(OH)$ с небольшими примесями остатков фрагментов ТКГ (NH_3 или $R-NH_2$), вероятно, некоторое количество $Fe-S-R$ или $Fe-N-R$. Судя по интенсивности отдельных полос поглощения, процесс заканчивается при 48-72 часах.

Сопоставление ИК-спектров соскобов продуктов коррозии при введении ТКГ или ТСК (табл. 3–5 и рис. 4) дает возможность увидеть определенные различия. В частности, значение частот поглощения $\nu(FeOH)$ при наличии в среде ТКГ отличается на $\sim 150\text{ см}^{-1}$ по сравнению с водой с ТСК. Полоса поглощения $\nu(C\equiv N)$ от NCS^- -ионов при наличии ТКГ для всех соскобов с поверхности образцов не обнаруживается, но наблюдается в ИК-спектрах продуктов, осевших на дно стакана, а при добавлении ТСК выявляется только после 120 часов испытаний. При добавлении ТСК обнаруживается связь $\nu(C=O)$ от кислотной группы $RCOOH$, образовавшейся при коррозии, которая в воде с ТКГ не обнаруживается ни в осадках, ни в соскобах. При наличии ТКГ совместная полоса поглощения $\nu(C=S) + \nu(C=N)$ наблюдается при частоте $\sim 1100\text{ см}^{-1}$, в то время как у ТСК она обнаруживается только в непрореагировавшем продукте. Значение частоты деформационного колебания $\delta(Me-OH)$ при ТСК отмечено во всех образцах, тогда как при ТКГ этой частоты ($\sim 860\text{ см}^{-1}$) не наблюдается. Также в случае ТКГ полоса $\nu(Fe-S)$ проявляется при всех временах испытаний слабее, чем при наличии ТСК, а при ТСК сильно проявляется полоса при $\sim 450\text{ см}^{-1}$, в то время как для ТКГ более слабые полосы обнаружены при частотах в интервале $\sim 400\text{--}490\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3. Данные ИК-спектров (см^{-1}) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст. 3 при концентрации ТКГ 0,5 г/л при различных временах испытаний

Проба	$\nu(\text{OH})$ FeOH	$\nu(\text{NH}_2)$ ТКГ	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ NCS ⁻ R-NCS	$\delta(\text{OH})$ $\delta(\text{NH}_2)$ ТКГ	$\nu(\text{C}=\text{N})$ $\delta(\text{NH}_2)$ ТКГ	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{C}-\text{N})$ $\delta(\text{NCN})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\delta(\text{NCN})$ $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC})$ $\nu(\text{C}-\text{N})$ $\delta(\text{NCN})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$ $\delta(\text{NCS})$ $\rho(\text{CH})$	$\nu(\text{CS})$ $\nu(\text{FeN})$ $\nu(\text{Fe}-\text{S})$	$\nu(\text{CN})$ $\nu(\text{CS})$ $\delta(\text{NCS})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ $\nu(\text{Fe}-\text{S})$
ТКГ	-	3320ср 3285ср 3220ср 3170ср	-	1640ср 1620ср	1525сл 1490п	1285с	1140с	1075ср	1007с 927с	755с	683с	596с	-
8 часов	3420сл	3150сл	-	1700п 1590ср	?	1300п 1260п	1135ср	1065ср	1015п 960сл	740п	705ср	?	400ср 450ср 490п
48 часов	3410ср	3160ср	-	1700п 1590ср	?	1300п	1140ср	1065ср	1030п 960ср	750п	703ср	?	400п 460ср 490п
72 часа	3450с	3160с	-	? 1590с	?	1300п	1140с	1070ср	1030ср 960с	750п	710с	?	400ср 460с 490п
144 часа	3420с	3150ср	-	? 1595с	?	1300п	1140с	1065ср	1020ср 960с	760п	710с	?	400ср 460с 490п

* Здесь и далее: п – перегиб между полосами поглощения,
с – сильная интенсивность полосы поглощения,
ср – средняя,
сл – слабая.

Таблица 4. Данные ИК-спектров (см^{-1}) осадков на дне сосуда с прородированной поверхности стали Ст. 3 при различных временах испытаний

Проба	ν (OH) Fe-OH	TKГ ν (NH ₂)	ν (C≡N) NCS ⁻ R-NCS R-SCN	δ (OH) δ (NH ₂) TKГ FeOH	ν (C=N) δ (NH ₂) ν (C=S) TKГ	ν (C-N) δ (NCN) ν (C=S) TKГ	ν (C-N) ν (C=S) δ (NCN) TKГ	ν (C=S) ν (CN)	ν (CC) ν (CN) ρ (NH)	δ (NCS) ν (CS) ρ (NH)	ν (Fe-N) ν (Fe-O) ν (Fe-S) ν (C=S)	ν (CN) ν (CS) δ (NCS) TKГ	ν (Fe-N) ν (Fe-O) ν (Fe-S)
TKГ	-	3320ср 3285ср 3220ср 3170ср	-	1640ср 1620ср	1525сл 1490п	1287с	1140с	1075ср	1007с 927с	755с	683ср	596с	-
TKГ 0,5г/л 8 часов	3560ср 3410с	3180ср	2045сл	1670п 1615сл	?	1300сл	1140с	1115сл	970сл	750п 710ср	660ср	598сл	400с
TKГ 0,5г/л 48 часов	3555ср 3410с	3220ср	2050ср	1680п 1615ср	1540п	1300сл	1135с	1110с	970п	750п 710ср	660ср	598ср	460с
TKГ 0,5г/л 72 часа	3555ср 3410с	3200ср	2050ср	1660п 1625ср	1540п	1300сл	1135с	1115с	970сл	750п 710ср	665ср	598ср	460с
TKГ 0,1г/л 144 часа	3555ср 3420с	3200ср	2065ср	1660п 1620ср	1540сл	1300сл	1135с	1115с	970ср	750п 710ср	665ср	598ср	460с

Таблица 5. ИК-спектры (см^{-1}) соскобов с прородированной поверхности стали Ст.3 без ТСК, а также при 0,5 г/л ТСК

Проба	$\nu(\text{NH})$ ТСК $\nu(\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ обертон	$\nu(\text{C}=\text{O})$ RCOOH обертон	$\delta(\text{NH}_2)$ ТСК $\delta(\text{H}_2\text{O})$ H_2O	$\nu(\text{C}-\text{N})$ $\delta(\text{NH}_2)$ ТСК	$\nu(\text{C}-\text{N})$ ТСР $\delta(\text{OH})$ H_2O	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{NCN})$ ТСК	$\delta(\text{MeOH})$ $\rho(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CN})$ $\delta(\text{NCN})$	$\delta(\text{MeOH})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ $\rho(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ $\nu(\text{M}-\text{N})$ $\nu(\text{FeS})$
Тиосеми-карбазид	3400с 3280с 3180с	-	-	1630с	1545с	1345ср 1295с	1170с 805с	-	1000с	-	-	-
Сталь + $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 120 часов	3420п 3150с	2060ср	-	1600сл	1550сл	1300ср	-	1135ср 950ср	998ср	860ср	700сл	450с
Сталь + ТСК + H_2O + O_2 24 часа	3400п 3150с	-	1776п	1600сл	1540сл	1300ср	-	1140ср 950ср	1100сл	845с	705ср	450ср
37 часов	3400п 3150сл	-	1780сл	1600п	1540сл	-	-	1150сл 950сл	1000сл	870сл	700с	450ср
48 часов	3400п 3150сл	-	1780сл	1600п	1540сл	1345ср 1300ср	-	1130ср 945ср	995ср	860сл	700с	450с
72 часа	3420п 3150с	-	-	1630ср	1550сл	1350п 1300п	-	1135ср 1000ср	1000ср	870сл	700с	450с
120 часов	3400п 3150ср	2150ср 2060ср	-	1630ср	1550сл	1350п 1300п	-	1140сл 950ср	997сл	870сл	700с	450с
288 часов	3400п 3150ср	-	-	1610ср	1550сл	1350п 1300сл	-	1135ср 940сл	940сл	860сл	700с	450с

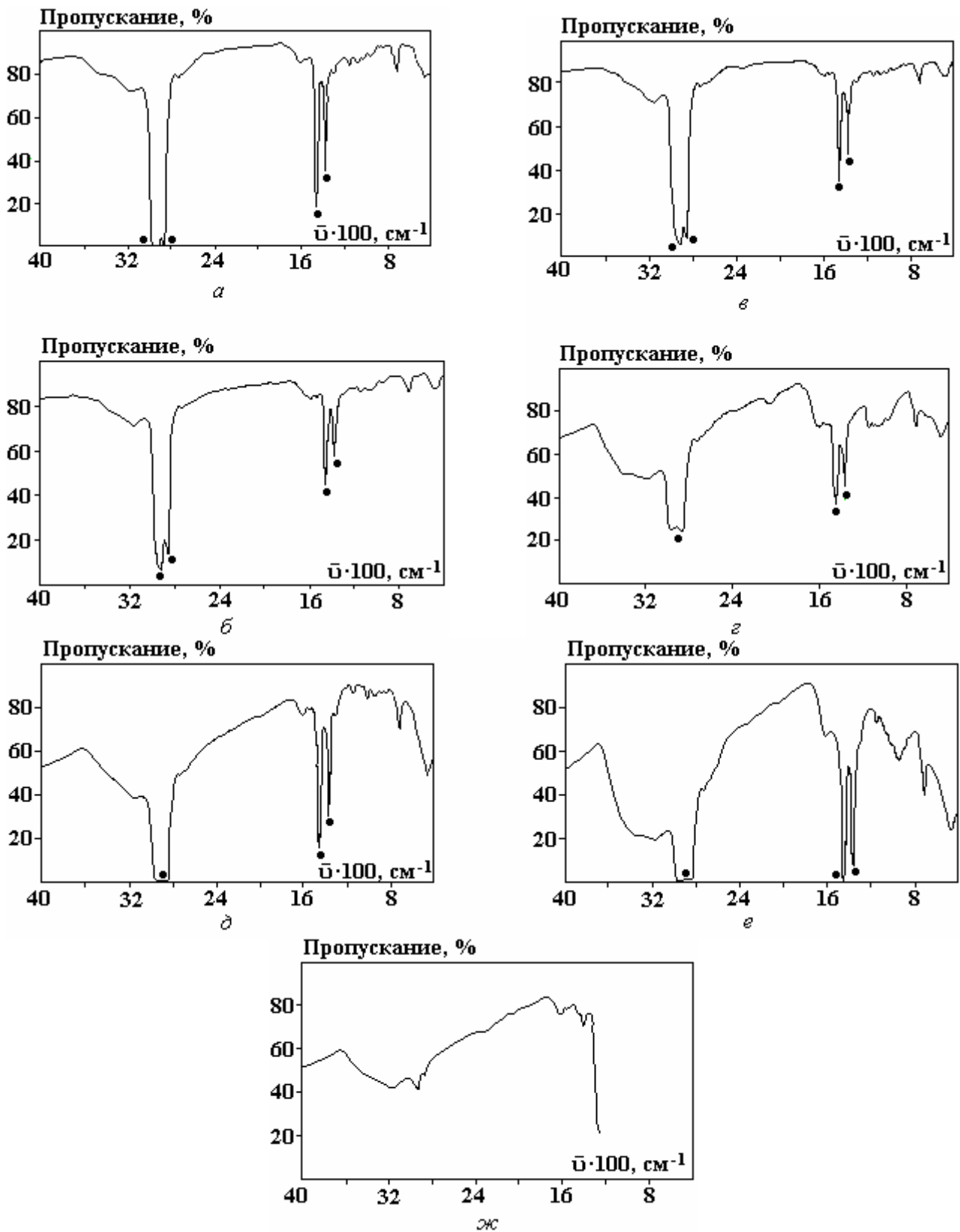


Рис. 4. ИК-спектры поглощения соскобов продуктов коррозии на стали Ст.3 в воде с добавкой 0,25 г/л ТКГ при временах выдержки, час: а-8; б-48; в-72; г-72 (черный соскоб); д-144; е-144 (рыжий соскоб); ж-144. В вазелиновом (а-е) и фторированном (ж) масле. Звездочкой здесь и на других рисунках отмечены полосы поглощения вазелинового масла

Поляризационные измерения показали, что стационарный потенциал стали в водопроводной воде в момент погружения образца в среду равен -160 мВ (рис. 6). За первые 10 минут он сдвигается в отрицательную сторону до -310 мВ, а за 120 минут достигает -430 мВ. При дальнейшем

увеличении времени выдержки $\phi_{ст}$ изменяется незначительно. Таким образом, основное разблагораживание потенциала происходит очень быстро, когда фазовые превращения на корродирующей поверхности ещё не успевают произойти. Формирование защитной пленки продуктов коррозии, замедляющей процесс ионизации металла и состоящей прежде всего из маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, завершается только к 120 часам экспонирования (рис. 1, кривая 1). Однако это практически уже не влияет на величину потенциала.

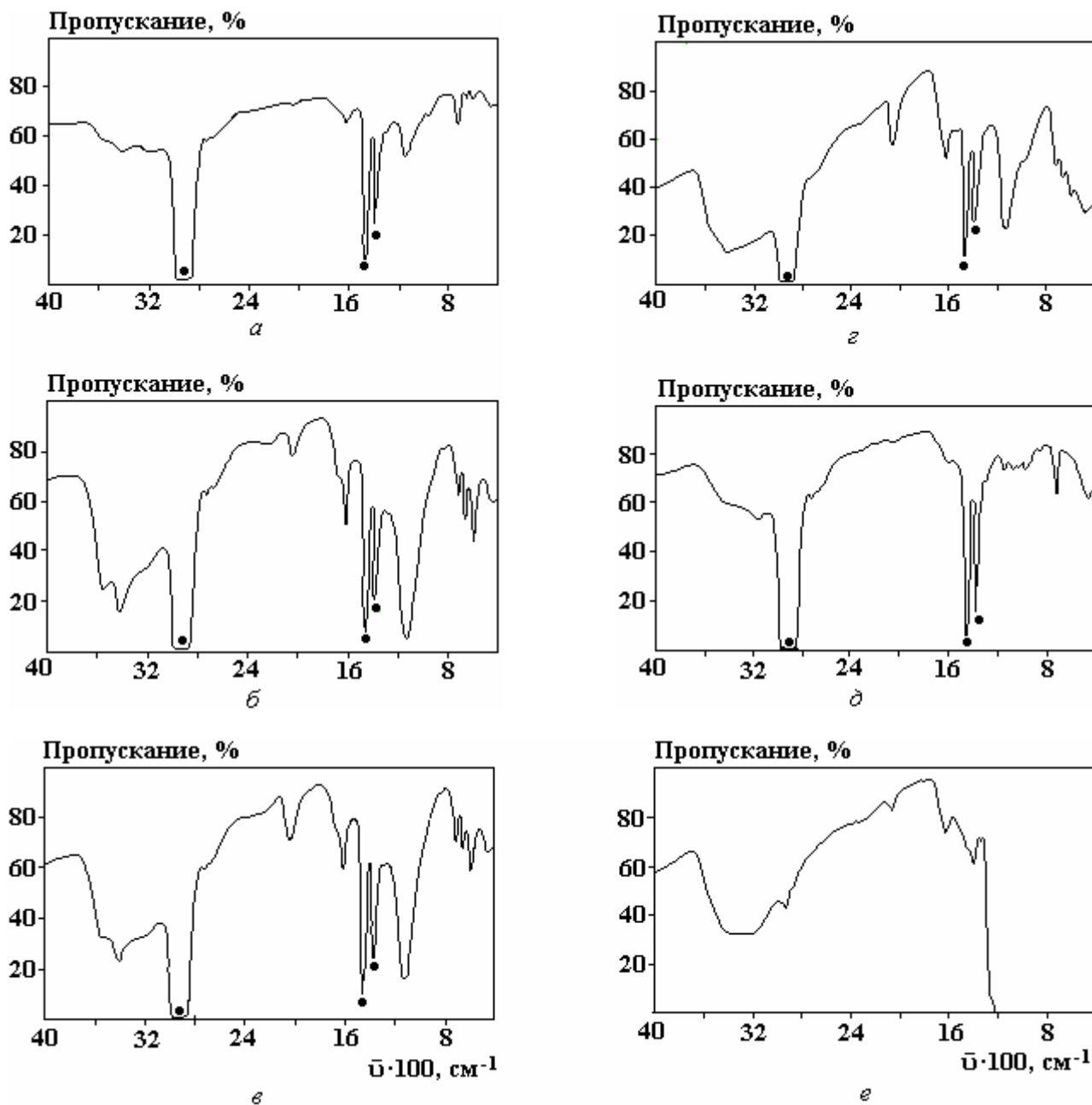


Рис. 5. ИК-спектры поглощения осадка со дна стакана после коррозии на стали Ст.3 в воде с добавкой 0,5 г/л ТКГ (а-г) и 0,1 г/л (д, е) в вазелиновом (а-д) и фторированном (е) масле при временах выдержки, час: а-8; б-48; в-72; г, д, е-144

С добавлением в воду ТКГ стационарный потенциал сдвигается в положительную сторону тем больше, чем ниже концентрация ингибитора, тогда как в случае с ТСК [1] наблюдается обратный эффект. Однако уже через 10 минут значения стационарных потенциалов стали, снятых в воде при различных концентрациях ингибитора, практически становятся одинаковыми. Наиболее существенное разблагораживание потенциала наблюдается при концентрации ТКГ, равной 0,125 г/л: с -180 мВ в момент погружения образца в раствор до -420 мВ за 120 минут выдержки.

На рис. 6 показано влияние концентрации ингибитора на значения $\varphi_{ст}$ при различных временах выдержки. При концентрации ТКГ до 0,25 г/л в момент погружения образца в раствор $\varphi_{ст}$ резко сдвигается в отрицательную сторону. При увеличении концентрации (до 0,5 г/л) он изменяется меньше. При времени выдержки до 10 минут $\varphi_{ст}$ резко облагораживается при содержании 0,125 г/л ТКГ, достигая значения -405 мВ, несколько сдвигается в отрицательную сторону при 0,25 г/л (-410 мВ) и облагораживается при 0,5 г/л на 15 мВ, принимая значение в -395 мВ. При 50 минутах выдержки у $\varphi_{ст}$ наблюдается небольшой пик при содержании ТКГ, равном 0,25 г/л. При экспонировании в течение 1440 минут (24 часа) уже наблюдается постепенное облагораживание $\varphi_{ст}$ (с -450 до -360 мВ) с ростом концентрации ингибитора.

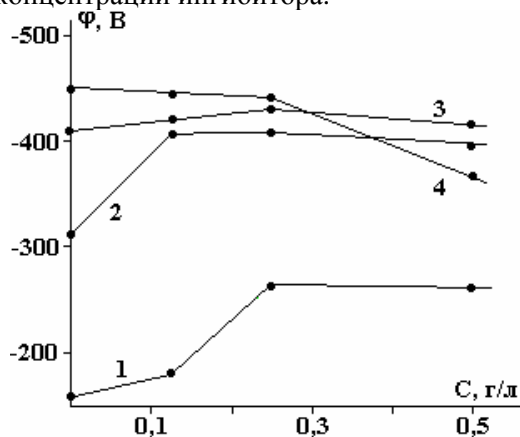


Рис. 6. Стационарные потенциалы стали Ст.3 в зависимости от концентрации ингибитора ТКГ через мин: 1-0; 2-10; 3-50; 4-1440

Анодные потенциодинамические кривые, снятые на фоне 0,1 н. Na_2SO_4 (рис. 7,а и б), показывают неоднозначное влияние концентрации ингибитора на их ход. В стационарном режиме (рис. 7,а), кроме участка от значений потенциала 0,0 до 0,350 В, увеличение концентрации ТКГ приводит к более существенному ограничению протекания анодного процесса. При этом одна и та же величина плотности тока в случае использования ТКГ достигается при более отрицательных значениях потенциала, чем в случае ТСК, который более замедляет анодный процесс.

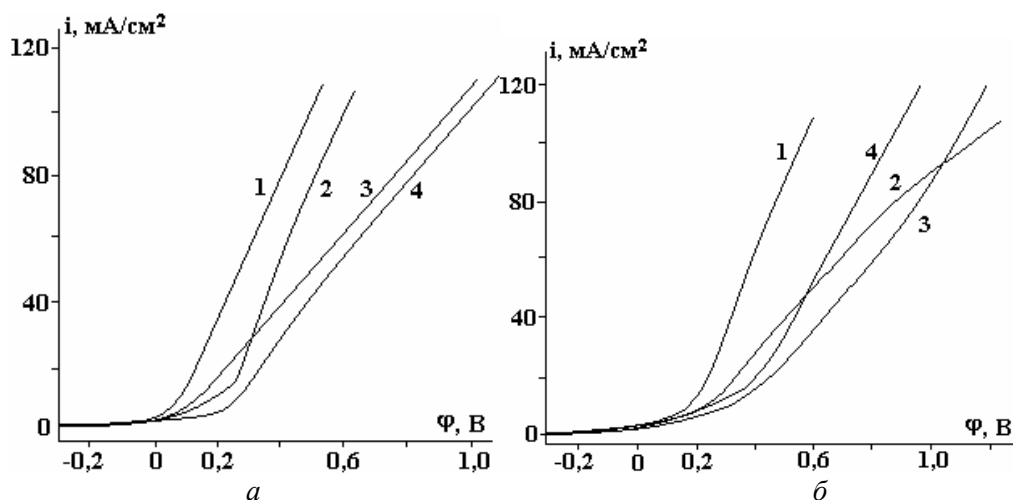


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст.3 в 0,1 н. растворе Na_2SO_4 в зависимости от концентрации ТКГ, г/л: 1-0; 2-0,125; 3-0,25; 4-0,5 (а – стационарный процесс, б – с перемешиванием)

Перемешивание раствора усиливает ингибирующее влияние добавки ТКГ на анодный процесс растворения стали (рис. 7,б). В этом случае определенная величина плотности тока достигается при более положительных потенциалах, чем без перемешивания, что объясняется улучшением доставки ингибитора к корродирующей поверхности. Однако при этом следует отметить, что если увеличение концентрации ТКГ от 0,125 до 0,25 г/л приводит к замедлению анодной реакции, то при 0,5 г/л наблюдается некоторое смещение поляризационной кривой в сторону более отрицательных потенциалов. Это указывает на сложное влияние концентрации добавки ТКГ на анодный процесс. При этом, как и без перемешивания, при одних и тех же значениях потенциалов достигаемые токи выше, чем в случае использования ТСК [1].

Анализируя вышеизложенное и литературные данные, можно высказать некоторые предположения о механизме ингибирования коррозии стали в воде ТКГ. Он во многом схож с механизмом ингибирования ТСК [1]: по-видимому, он включает адсорбцию ингибитора на активных участках корродирующей поверхности, ионизацию железа, разложение ингибитора и взаимодействие его, а также продуктов его разложения с двух- и трехвалентным железом. Однако из-за различия химического строения и состава ТКГ и ТСК в процессе коррозии образуются различные продукты разложения, которые по-разному взаимодействуют с ионизированным железом, образуя различные соединения, включаемые в покровные слои или растворимые в воде. Это в определенной степени подтверждается данными УФ- и ИК-спектроскопии. И в том и в другом случае на корродирующей поверхности выделяются газы, судя по качественному химическому анализу – NH_3 и H_2S . Но поскольку атомная доля серы в ТКГ меньше, чем в ТСК, то в случае ТКГ меньше выделяется сероводорода и, следовательно, в меньшей степени образуется марказит FeS_2 в результате взаимодействия сероводорода с ионизированным железом. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Поэтому меньшее количество марказита включается в покровные слои, что уменьшает защитные свойства пленки, одновременно ослабляя адсорбцию ингибитора и продуктов его разложения на корродирующей поверхности стали. Это может быть одной из причин более слабого ингибирования коррозии тиокарбонгидразидом, чем тиосемикарбазидом. Другой предполагаемой причиной может быть образование комплексных соединений, включаемых в покровные слои, но обладающих меньшей защитной способностью, чем при ингибировании ТСК. Однако для подтверждения необходимы дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Паришутин В. В., Шолтоян Н.С.* Коррозия сталей в модельных средах, природных и технических водах // Электронная обработка материалов. 1998. № 5–6. С. 32–52.
2. *Kurzer F., Wilkinson M.* The chemistry of carbonylhydrazide and thiocarbonylhydrazide // Chemical review. 1970. V. 1. P. 111–149.
3. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977.
4. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия. 1971.
5. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984.
6. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1967.
7. *Робинсон Д. С.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1983.
8. Железа сульфиды // Химическая энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 137.
9. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир. 1963.
10. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971.
11. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Химия. 1970.
12. *Cambell M. J. M.* Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 15. P. 279–319.
13. *Hadzi D.* Infrared Adsorption Bands Associated with the NH Group Part Some Secondary Thioamides and N-Methyltoluene-p-sulphonamide // J. Chem. Soc. 1957. V. 15. P. 847–851.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.

*Поступила 31.12.08
После переработки 30.03.09*

Summary

The process of corrosion st.3 steel in water with thiocarbonylhydrazide additives had been tested by gravimetric, electrochemical and physics-chemical (UV- and IR-spectroscopy, XR-structure analysis) methods. It was shown that thiocarbonylhydrazide additives in water decreased the steel corrosion. The corrosion rate decreased time 1.2-7.5 times and protection degree increased to 55-87% depending on testing and of the inhibitor concentration. Mechanism of inhibitor action was proposed.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

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

Оценка остаточных напряжений (ОН) в электролитическом железе имеет большое практическое значение, так как на основе данных об ОН можно судить о склонности покрытий к растрескиванию и шелушению, снижению усталостной прочности и некоторых других свойствах. Например, железные осадки, полученные из хлористых электролитов, характеризуются напряженной структурой ОН, которые достигают очень больших значений и существенно могут повлиять на поведение металла при последующих операциях обработки, а также при эксплуатации [1].

Очевидно, что оценка ОН гальванических осадков позволяет осуществлять надежный контроль процесса формирования осадков с заданными свойствами, а при восстановлении или упрочнении трущихся поверхностей деталей машин и орудий производства – создавать в осадках наперед заданные свойства, благоприятно способствующие повышению их надежности и долговечности.

На практике для измерения ОН электрохимического осадка наиболее часто применяют методы деформации гибкого катода [2, 3 и др.]. Данные методы получили наибольшее распространение из-за простоты расчетных зависимостей и проведения самих опытов. Некоторые из них позволяют определить ОН в гальванических осадках при послойном их наращивании на катоде, измерить абсолютные величины ОН, характер их распределения, а также изучать в них релаксационные явления. Кроме этого, результаты исследования методами гибкого катода не связаны с получением дополнительных внутренних напряжений от механического или другого вида обработки, почти не поддающихся учету, и могут значительно исказить действительные значения, определяемые ОН.

Для осадков железа, полученных в водных хлористых электролитах, в литературе отмечается, что в начальных слоях покрытий (~2–5 мкм) наблюдается непрерывный рост ОН, и они не растрескиваются. С ростом толщины осадка влияние растрескивания на измеряемые значения ОН постепенно усиливается, а затем становится решающим. Кроме того, наличие у ОН одного максимума объясняется также «пристенным эффектом» [1].

Таким образом, оценка методом гибкого катода абсолютных значений ОН осуществима в неискаженном виде лишь для тонких покрытий (~ 5–10 мкм). Однако для более толстых осадков оценка ОН искажена из-за изменяющихся в процессе электролиза жесткости катода и характеристик формирования осадка [1–3 и др.].

В связи с вышесказанным затруднительно отдать предпочтение какому-либо режиму формирования железного осадка по результатам исследования ОН в зависимости от условий электролиза. Этот вывод подтверждается, по крайней мере, работой [4], где при описании ОН в железных осадках не были даны предпочтения какому-либо режиму электролиза.

По-видимому, для более объективного выбора функциональных режимов электролиза необходимо дополнительно произвести количественную оценку релаксационных процессов ОН осадков. В связи с этим основная цель работы состояла в поиске методов оценки релаксационных процессов ОН в электрохимических осадках.

Отметим, что описанные в литературе результаты исследования закономерностей релаксационных процессов ОН в электрохимических осадках скудны и поверхностны, а методов их оценки не обнаружено.

На основании сказанного предпринята попытка разработки методики исследования релаксационных процессов ОН, которая основана на способе измерения стрелы прогиба катода и методе обработки совокупности их измерений [5].

Согласно предложенному способу, измерение стрелы прогиба осуществляют для не менее

четырёх равных периодов непрерывного осаждения осадка, которые в сумме могут формировать равномерный ряд. Метод оценки релаксационных процессов ОН основан на анализе совокупности ряда значений стрелы прогиба, представленных в виде относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j от среднего отклонения совокупности измерений стрелы прогиба [5, 6].

Таким образом, для совокупности X измерений стрелы прогиба относительные отклонения рядом стоящих единиц δ_j определяются выражением

$$\delta_j = \frac{(h_j - \bar{h})}{\varepsilon_x},$$

где $h_j = x_i - x_{i+1}$ – разница между отклонениями единиц измерения x_i от рядом стоящей (смежной) x_{i+1} в совокупности X , состоящей из n единиц измерений; $\bar{h} = \frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]}{m} = \frac{\sum_{j=1}^m h_j}{m}$ – средняя

величина для $m = n - 1$ отклонений рядом стоящих единиц в совокупности X ;

$\varepsilon_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]^2}{m}}$ – среднее квадратичное отклонение рядом стоящих (смежных) единиц в совокупности X , составленной из $m = n - 1$ рядом стоящих (смежных) отклонений.

Отметим, что относительные отклонения рядом стоящих единиц δ_j являются универсальными единицами оценки и сравнения различных совокупностей измерений, сформированных при одинаковых начальных условиях. С их помощью можно сравнивать степень изменения значений единиц разных совокупностей одного параметра (например, стрелы прогиба) или совокупностей различных параметров (внутреннего напряжения, микротвердости, шероховатости, стрелы прогиба и т.д.) [6].

В качестве примера применения вышепредставленной методики приводим результаты исследования ОН и их релаксационных процессов для железных осадков, полученных в среднеконцентрированных водных растворах хлористого и кремнефтористо-хлористого (смешанного) электролитов железнения [4]. Оценку осуществляли на пластинках из отожженной малоуглеродистой стали Ст.3 толщиной 0,3 мм, длиной 100 мм и шириной 10 мм. Для расчетов значение модуля нормальной упругости принято $E = 2 \cdot 10^5$ МПа.

Результаты исследований показали (см. рис. 1), что у осадков, полученных в хлористом электролите, ОН по толщине значительно выше, чем у осадков, полученных в смешанном электролите.

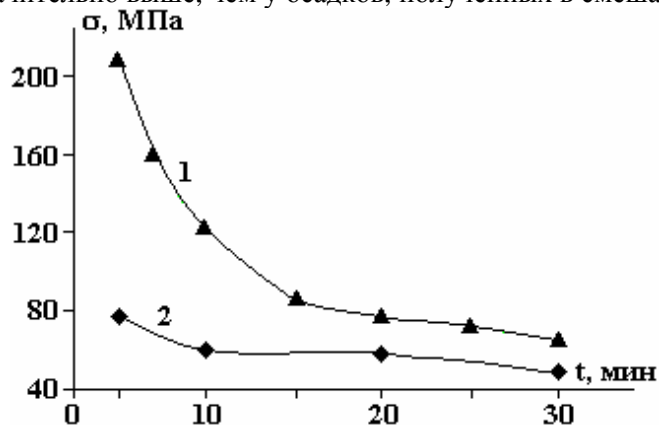


Рис. 1. Зависимости ОН (σ) от времени для железных осадков, полученных в хлористом (кривая 1) и в смешанном (кривая 2) электролитах при следующих условиях электролиза: $i_k = 30$ А/дм², $T = 60^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 0,8 - 1,0$

В связи с полученными данными дополнительно изучена микроструктура трещиноватости этих осадков при одинаковом режиме их формирования. В результате установлено, что осадки, полученные в хлористом электролите (рис. 2,а), имеют почти в два раза больше трещин, чем осадки, полученные в смешанном электролите (рис. 2,б).

При рассмотрении характера изменения относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j для стрелы прогиба (рис. 3, кривая 1) и для ОН (кривая 2) выявлено, что для стрелы прогиба (кривая 1) значение и направление δ_j меняются попеременно, то есть осциллирует. Однако законо-

мерности изменения относительных отклонений δ_j ОН (кривая 2) аналогичны закономерностям изменения значений самих ОН (см. рис. 1, кривая 1).

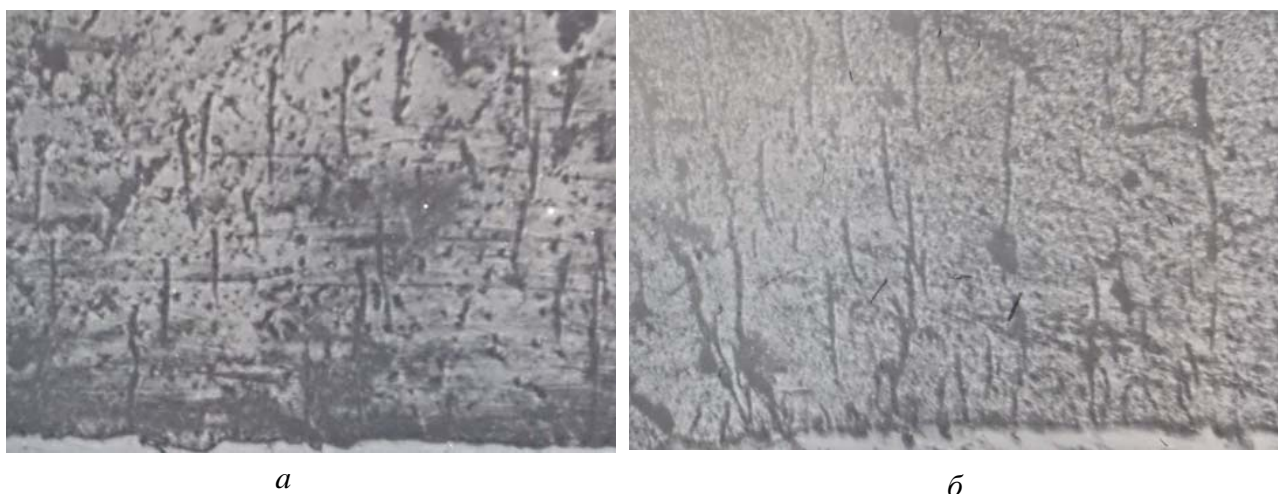


Рис. 2. Микрофотографии осадков электрохимического железа, сформированных в: хлористом (а) и кремнефтористо-хлористом (б) электролитах при режиме электролиза: $i_k=30 \text{ A/дм}^2$, $T=60^\circ\text{C}$ и $pH = 1,0$

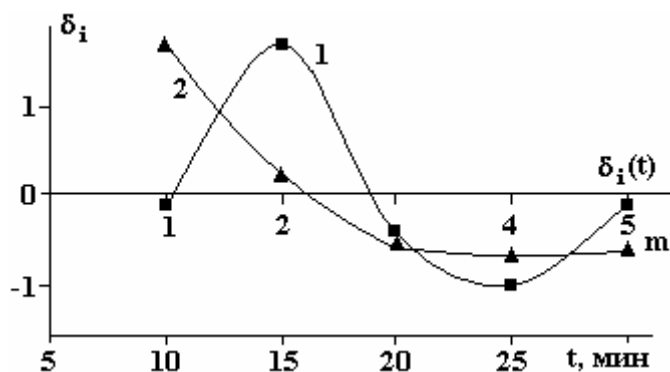


Рис. 3. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j измерений стрелы прогиба катода (1) и расчетных ОН (2) от интервала времени t осаждения осадка в хлористом электролите железнения

Отметим, что в данном случае для равных периодов измерения стрелы прогиба относительные отклонения времени измерения $\delta_j(t)$ совпадают с нулевой отметкой.

Таким образом, кажется очевидным, что релаксационные процессы ОН в осадках железа, полученных в хлористом электролите железнения, носят осцилляционный характер.

Обратим внимание на то, что при исследовании релаксационных процессов ОН для неравномерного ряда периода измерения стрелы прогиба необходимо учитывать и процессы изменения значений для самого ряда времени измерений.

Например, изучены релаксационные процессы ОН в железных осадках, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при неравномерном ряде периода измерения стрелы прогиба (рис. 4–6). Причем относительные отклонения для времени измерения стрелы прогиба имели осцилляционный характер (кривая $\delta_j(t)$).

Из полученных результатов следует, что релаксационные процессы ОН в осадках железа с повышением плотности катодного тока характеризуются возрастанием периода и амплитуды осцилляций ОН (рис. 4). Кроме этого, последние не совпадают в основном по значению и направлению с периодом и амплитудой (времени измерения (кривая $\delta_j(t)$)).

По-видимому, из рассмотренных режимов электролиза наиболее благоприятным является режим осаждения железных осадков $T=60^\circ\text{C}$, $pH=0,8$ и $i_k=20 \text{ A/дм}^2$ (рис. 4, кривая 1), так как амплиту-

да и период осцилляции ОН характеризуются наиболее близкими по значениям к закономерностям изменения $\delta_j(t)$.

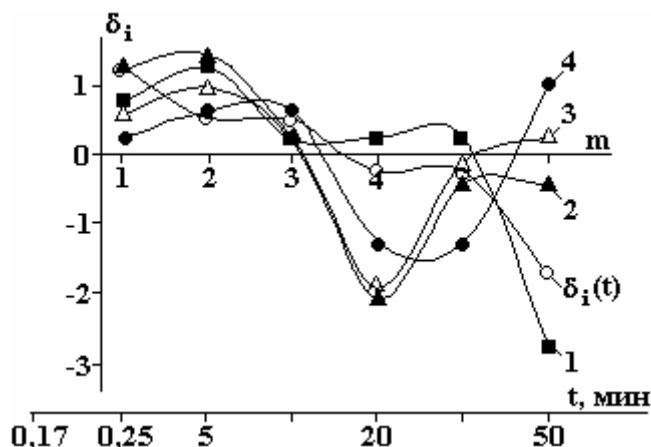


Рис. 4. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j длительности осаждения $\delta_j(t)$ и значений стрелы прогиба катода δ_j (1 – 4) от интервала времени t осаждения осадков, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при режиме электролиза: $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=0,8$ и тока электроосаждения $i_k, \text{A}/\text{дм}^2$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50

Исследование влияния температуры электролита на релаксационные процессы ОН показало, что для $T=80^\circ\text{C}$ и режима электролиза $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$ и $\text{pH}=0,8$ в начальных слоях осадков они характеризуются совпадением периодам и амплитуды осцилляции ОН с соответствующими величинами периода времени измерения $\delta_j(t)$ (рис. 5, кривая 3). Однако в дальнейшем в осаждаемых слоях осадка отличие между амплитудами существенно возрастает. При снижении температуры электролита до 50°C в последующих слоях осадка происходит увеличение периода осцилляции ОН, что приводит к снижению его амплитуды (кривая 1).

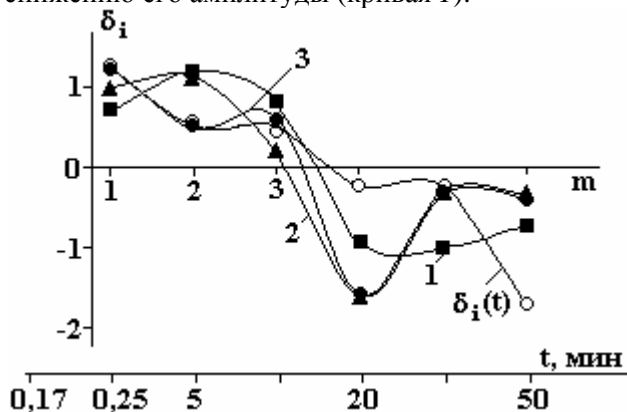


Рис. 5. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j длительности осаждения $\delta_j(t)$ и значений стрелы прогиба катода δ_j (1 – 3) от интервала времени t осаждения осадков, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при режиме электролиза: $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$ и $\text{pH}=0,8$ и $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 50, 2 – 60, 3 – 80

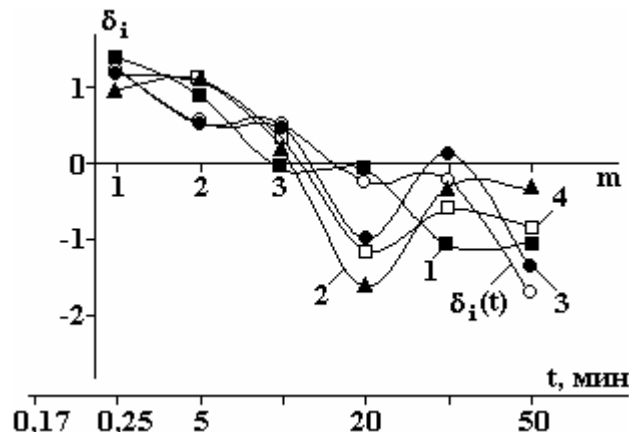


Рис. 6. Зависимость относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j длительности осаждения $\delta_j(t)$ и значений стрелы прогиба катода δ_j (1 – 4) от интервала времени t осаждения осадков, полученных в кремнефтористо-хлористом электролите при режиме электролиза: $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$, $T=60^\circ\text{C}$ и pH -электролита: 1 – 0,40; 2 – 0,80; 3 – 1,20; 4 – 1,60

Из рассматриваемых условий электролиза наиболее благоприятный режим осаждения железных осадков состоит в использовании повышенной температуры электролита для начальных слоев осадка и понижения для осаждения последующих слоев.

Исследование влияния pH электролита на релаксационные процессы ОН выявило, что для $\text{pH}=1,2$ и режима электролиза $i_k=30 \text{ A}/\text{дм}^2$ и $T=60^\circ\text{C}$ в начальных слоях осадка они характеризуются

совпадением периода и амплитуды осцилляции ОН с соответствующими величинами периода измерения $\delta_j(t)$ (рис. 6, кривая 3). В последующих слоях осадка отличие между этими амплитудами существенно возрастает. Релаксационные процессы ОН для рН=0,4 (кривая 1) характеризуются наименьшими амплитудами в последующих слоях железного осадка.

По-видимому, из рассматриваемых условий электролиза наиболее благоприятный режим осаждения железных осадков будет характеризоваться для начальных слоев режимом рН≈1,2, а для дальнейших слоев – пониженным рН электролита.

Очевидно, что способом неравномерного периода измерения стрелы прогиба можно оценивать и сравнивать релаксационные процессы ОН гальванических осадков лишь для выбранного ряда времени измерений.

Выводы

Предложена методика исследования релаксационных процессов остаточных напряжений, основанная на способе измерения стрелы прогиба гибкого катода и на методе обработки совокупности его измерений путем оценки данной совокупности в виде относительных отклонений рядом стоящих единиц δ_j .

Использование разработанной методики позволило установить, что релаксационные процессы остаточных напряжений в электрохимических осадках, полученных в среднеконцентрированных водных растворах хлористого и кремнефтористо-хлористого электролитов железнения, имеют осцилляционный характер.

На основе анализа результатов исследования релаксационных процессов для остаточных напряжений осадков выбраны благоприятные режимы электролиза из кремнефтористо-хлористого электролита железнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.
2. Библиотека гальванотехника /Под ред. П.М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, 1983–1985, Вып. 1–11.
3. Дехтярь Л.И. Определение остаточных напряжений в покрытиях и биметаллах. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1968. 176 с.
4. Андреева Л.Н., Гурьянов Г.В., Борцой Ф.В. Влияние аниона кремнефторида на физико-механические свойства железных покрытий // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия физико-технических и математических наук. 1986. № 1. С. 62–64.
5. Bortsoi. T. Research of process of formation of electrochemical materials at the macrolevel using complex correlative parameters. 4th International conference on materials science and condensed matter physics. September 23-26, 2008, Chisinau, Moldova. Abstracts. P. 102.
6. Борцой Т.В. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 24–36.

Поступила 14.01.09

После переработки 24.02.09

Summary

The paper is devoted to the estimation procedure of the remaining tension relaxation processes based on the method of equal time measurement of an arrow of the flexible cathode deflection and processing method of a set of its measurements by means of estimation of the given set in the form of relative deviations of the neighboring units. The developed methods allowed to determine that the relaxation process of the remaining tension in electrochemical deposits obtained in the mean-concentrated water solutions of chloride and fluorosilicate-chloride iron-plating electrolytes are of an oscillation character. On the basis of the research results analysis of the relaxation progresses for the deposits remaining tension there were chosen favorable modes of electrolysis from the fluorosilicate-chloride iron-plating electrolytes.

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, НАСЫЩЕННЫХ ЭЛЕГАЗОМ, ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ДО 100°C ЗА СЧЕТ ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ ГАЗА

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

Высоковольтные импульсные конденсаторы являются энергетической основой электроразрядных технологических устройств и в основном определяют надежность их эксплуатации. ИИПТ НАН Украины занимается созданием высоковольтных импульсных конденсаторов для погружных электроразрядных комплексов интенсификации добычи нефти, эксплуатирующихся при температуре окружающей среды до 100°C [1]. Блок накопителей электрической энергии данных комплексов состоит из трех конденсаторов ИКП-30-0,8, в конструкции которых применяется бумажно-пленочный диэлектрик, пропитанный касторовым маслом. В настоящее время ведутся работы по их замене одним конденсатором ИКП-30-2,4, в его конструкции используется пленочный диэлектрик, пропитанный полиметилсилоксановой жидкостью ПМС-20.

Для компенсации температурного изменения объема жидкого диэлектрика применяется газообразный диэлектрик как сжимаемое вещество [2, 3]. Во время эксплуатации конденсатора при повышенных температурах (до 100 °C) внутри его корпуса создается избыточное давление и происходит насыщение жидкого диэлектрика газом. Вместе с тем жидкий диэлектрик, насыщенный газом, – это один из основных компонентов рабочего диэлектрика высоковольтного импульсного конденсатора, долговечность которого в большей мере зависит от электрической прочности жидкости, как наиболее электрически слабого компонента рабочего диэлектрика.

Газообразным диэлектриком в конструкции конденсаторов могут служить такие широко применяемые в электротехнике газы, как азот или элегаз.

Ранее изучалось влияние повышенных температур и давления на электрическую прочность полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных азотом [4].

Цель данной работы – исследование влияния повышенных температур и давления на электрическую прочность полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных элегазом, применяемых в качестве пропитывающих диэлектриков высоковольтных импульсных конденсаторов.

Работа является заключительной по оценке влияния газообразных диэлектриков на электрофизические свойства жидких диэлектриков.

Перед проведением исследований полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20 и касторовое масло были очищены и стабилизированы, высушены и дегазированы по соответствующим технологиям. После чего в соответствии с ГОСТом 6581-75 были измерены относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$, удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v и электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ жидкостей. Данные измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные измерений характеристик полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла после очистки и стабилизации

Жидкий диэлектрик	ϵ	$\text{tg}\delta$	ρ_v , Ом·см	$E_{\text{пр}}$, кВ/мм
Полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20	2,65	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	17,5
Касторовое масло	4,51	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^{11}$	26,5

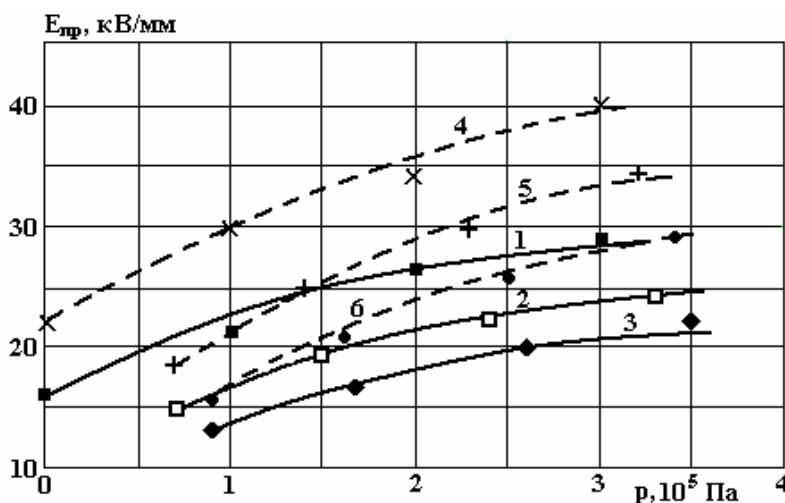
Таблица 2. Данные измерений электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных элегазом, при различных температурах и давлении газа

Жидкий ди-электрик	При температуре 15 °С		При температуре 80 °С		При температуре 100 °С	
	Избыточное давление, Па	$E_{пр. ср.}$ кВ/мм	Избыточное давление, Па	$E_{пр. ср.}$ кВ/мм	Избыточное давление, Па	$E_{пр. ср.}$ кВ/мм
Полиметил-силоксановая жидкость ПМС-20	0	16,3	$0,7 \cdot 10^5$	14,7	$0,9 \cdot 10^5$	13,4
	$1 \cdot 10^5$	21,2	$1,5 \cdot 10^5$	19,1	$1,7 \cdot 10^5$	17,4
	$2 \cdot 10^5$	26,6	$2,4 \cdot 10^5$	22,0	$2,6 \cdot 10^5$	20,0
	$3 \cdot 10^5$	27,0	$3,3 \cdot 10^5$	24,2	$3,5 \cdot 10^5$	22,1
Касторовое масло	0	22,1	$0,7 \cdot 10^5$	18,5	$0,9 \cdot 10^5$	15,8
	$1 \cdot 10^5$	29,9	$1,4 \cdot 10^5$	25,1	$1,6 \cdot 10^5$	20,6
	$2 \cdot 10^5$	34,3	$2,3 \cdot 10^5$	29,8	$2,5 \cdot 10^5$	26,1
	$3 \cdot 10^5$	40,2	$3,2 \cdot 10^5$	34,3	$3,4 \cdot 10^5$	29,3

На первом этапе исследований жидкостями заполнялись испытательные камеры с учетом их коэффициентов объемного расширения, свободное пространство камер заполнялось элегазом без избыточного давления при температуре окружающей среды (в нашем случае равной 15°С), и по истечении 24 часов производилось определение электрической прочности. Причем расстояние между электродами разрядников в испытательных камерах составляло $(1 \pm 0,05)$ мм.

На втором этапе жидкости прогревались при температуре $(80^{+5})^{\circ}\text{C}$ в течение четырех часов, снимались показания манометров, установленных на испытательных камерах, и определялась электрическая прочность.

На третьем этапе определялись давление в испытательных камерах и электрическая прочность жидкостей с прогревом при температуре $(100^{+5})^{\circ}\text{C}$.



Зависимость электрической прочности жидкостей, насыщенных элегазом, от давления при различных температурах: полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20 при температурах 15, 80 и 100 °С (кривые 1, 2 и 3 соответственно); касторовое масло при температурах 15, 80 и 100°С (кривые 4, 5 и 6 соответственно)

Аналогично измерялись давление и электрическая прочность полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла в испытательных камерах при заполнении их элегазом с избыточными давлениями в $1 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^5$ и $3 \cdot 10^5$ Па. Результаты этих измерений приведены в табл. 2.

По результатам измерений построены кривые зависимости электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных элегазом, от температуры и давления (см. рисунок).

В результате проведенных исследований установлено:

– с ростом температуры до 100°C электрическая прочность полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных элегазом, снижается;

– компенсация температурного снижения электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных элегазом, может быть обеспечена за счет повышения давления газа. Так, при 100°C с повышением давления газа до $3 \cdot 10^5$ Па электрическая прочность жидкостей возрастает: 1) полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 – в 1,65 раза; 2) касторового масла – в 1,85 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенников И.Ю., Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Швец И.С. Оценка достигнутого уровня и перспективы создания высоковольтных импульсных конденсаторов для погружных электроразрядных комплексов // *Электротехника*. 2007. № 8. С. 48–51.
2. Пат. 21508А Украина, Н01G6 4/20. Способ изготовления конденсаторов / А.К. Ткаченко, В.И. Гунько, И.Ю. Гребенников // *Промислова власність*. 1998. № 2.
3. Пат. 31446А Украина, Н01G6 2/04. Высоковольтный импульсный конденсатор /Л.И. Онищенко, И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, А.К. Ткаченко, В.К. Саенко // *Промислова власність*. 2000. № 7-II.
4. Дмитришин А.Я., Гунько В.И., Онищенко Л.И., Гребенников И.Ю., Топоров С.О. Исследование влияния повышенных температур и давления на электрическую прочность полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных азотом // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 3. С. 59–61.

Поступила 13.01.09

Summary

In article are resulted results of researches of influence of the heightened temperatures and pressure on electric strength of polymethylsiloxane liquid PMS-20 and castor oil, saturated by elegas (SF_6). It is experimentally shown, that compensation of temperature decrease in electric strength of the considered liquids can be carried out at the expense of increase of superfluous pressure elegas.

EVOLUTION OF PZC WITH THERMAL TRANSFORMATION OF TUNISIAN KAOLINITE

*Unité matériaux, Technopole Borj Cedria, BP 95-2050 Hammam lif, Tunisia

**Département de Chimie, Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis,
Rue Taha Hussein- Montfleury Tunis, Tunisia, kriaa1993@yahoo.fr

1. Introduction

Ceramic product depends on the nature and the properties of utilized raw material. The increase in temperature of ceramic clays produces a series of reactions and transformations that lead to the formation of new phases and the disappearance of others [1]. In this context, the kaolinite clay mineral forms metakaolinite by heating from 550°C and mullite mainly forms above 1200°C [2].

On the other hand, it is well known that the surface charge of clay minerals depends on activities of potential determining ions (H^+ and OH^-) and electrolyte concentrations (ionic strength). Depending on mineral pH, these surfaces can bear net negative, or positive or no charge. Some authors reported that the pH value where the net total particle charge is zero is called the point of zero charge (P.Z.C) which is one of the most parameters or characteristics to describe variable-charge surfaces [3, 4]. According to Schroth and Sposito, 1997 [4], 3 parameters contributed to the surface charge of clay minerals. We can cite σ_0 which is the permanent structural charge density created by isomorphic substitution of Al^{3+} for Si^{4+} in the silica tetrahedral layer and Mg^{2+} for Al^{3+} in the aluminium (gibbsite) octahedral layer (for the kaolinite $\sigma_0 < 0$); σ_H , the net proton surface charge density created only by proton adsorption and desorption reactions at the interface clay-aqueous solution; Δq is the net adsorbed ion surface charge density from background electrolyte, exclusive of that contributed by adsorbed protons and hydroxide ions. These components are related by the law of surface charge balance:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0$$

As we can expect, the sign of σ_H varies with aqueous solution pH, taking on zero at the P.Z.N.P.C and becoming negative at higher pH values. In our study, we have only determined by potentiometric titration the net surface charge σ_H (mol/m^2).

Table 1: published experimental studies of points of zero charge reported for kaolinite obtained by surface titration

	Value	Reference	
Point of zero net proton charge (PZNPC) or (PZSE)	2,8	C.Appel (2003)	[3]
	3,0	Braggs et al (1994)	[8]
	< 4,0	Schindler et al (1987)	[9]
	4,5	Motta and Miranda (1989)	[10]
	4,5	Xie and Walther (1992)	[11]
	4,7	Sverjensky (1994)	[12]
	7,5	Wieland and Stumm, 1992	[13]
	5,0	Sposito G., 1997	[4]
	5,4		
	5,5	Huertas et al. 1998	[14]
	4,5	Brady et al. 1996	[15]
3,0	Tschapek et al. 1974	[16]	
Point of zero net charge (PZNC)	4,8	Ferris and Jepson (1975)	[17]
	4,0	Zhou and Gunter (1992)	[18]

Many methods in the literature have been developed for determination point of zero charge in soils and clay-minerals [3–7]. The authors have generally used potentiometric titrations or ion adsorption measurements which evaluates changes in surface potential with changes in the activities of H^+ and OH^- to determinate point of zero net proton charge P.Z.N.P.C or point of zero salt effect (P.Z.SE.) [3]. At the PZC the surface could be uncharged or charged with equal densities of positive and negative charges.

We must emphasis that many studies were carried out in the literature concerning surface charge behaviour of specimen kaolinite clay mineral. The main results, summarized in table 1, showed a significant variability in published experimental study of the points of zero charge. The data in this table illustrate the wide range of pH_{PZC_s} values in the published literature. The values vary from 3,0 to above 7.0 Sposito G., [4] explained that the disagreement can be attributed to differences in sample preparation and to the use of different models to interpret data.

The composition of kaolinite indicates that the PZC may depend on the SiO_2 and Al_2O_3 . It is known that the dehydroxylation of kaolinite takes place at $T > 500^\circ C$, therefore the PZC of kaolinite heated at temperature $> 500^\circ C$ must be different.

The aim of this work is to find the main PZC value of Tunisian kaolinite sample and its dependence on the heating treatment.

2. Material and Methods

2.1. Clay

Sample of specimen kaolinite used in this study was provided from Tabarka (Ka-Tab) situated in the north west of Tunisia. The particles with a diameter $< 45 \mu m$ were obtained by sedimentation and saturated with Na^+ by 7 washing cycles (successive centrifugal treatments) with 1M NaCl solution. After each centrifugation of the suspension, the supernatant was discarded and replaced with a fresh solution of NaCl. After that, the sample was dialysed through a specific membrane until free from Cl^- , dried at $80^\circ C$ and finally stored at room temperature.

2.2. X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffractograms were recorded using a “PANalytical X'Pert HighScore Plus” diffractometer with the radiation $K\alpha_1$ of copper. The diffractogram studied is that with disorientated powder where all the lines (h,k,l) appear. This makes it possible to follow the periodicity of the stratification of the layers, with the reflection (001) for which the identification is based.

2.3. Infrared spectroscopy (IRS)

The IR spectra were carried out using a Nicolet spectrophotometer, model 560 spectrophotometer. The samples are used in the pastille form containing 2mg clay mixed with 200 mg of KBr.

2.4. Chemical analysis

The clay sample was attacked by a mixture of three acids (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). All the elements pass in solution, except the silica (SiO_2) which is determined by gravimetry. The other elements, such as Al, Fe, Mg, Ca, Na and K are assayed by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).

2.5. Cationic exchange capacity (CEC) and specific surface area (SSA)

CEC was determined by the method of copper ethylenediamine (EDA)₂ $CuCl_2$ complex [19], specific surface areas BET was determined by nitrogen gas adsorption at 77K, using a “Quantachrom-Autosorb1” sorptiometer.

2.6. Thermo gravimetric analysis (TGA)

Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermal Gravimetric (TG) were performed on a SETSYS Evolution-1750 instrument. Approximately 10-20 mg samples were placed in a platinum crucible on the pan of a microbalance and then heated from room temperature up to $1100^\circ C$ at a heating rate of $10^\circ C/mn$ while being purged with argon at a flow rate of 100 mL/mn and constantly weighted.

2.7. Experimental materials of potentiometric titration

All experimental curves used in this study, are performed with a micro burette containing the titrant (HCl) and a HI 9321 Microprocessor pH meter (HANNA Instruments) combination electrode, calibrated with two commercial pH buffers, at ambient temperature and aerated medium.

3. Characterization of kaolinite clay

3.1. X ray Diffraction

Figure 1 shows diffractogram of saturated Na⁺-Ka.Tab. One can observe the peaks reflectance of kaolinite ((d001 and d002-spacing)), reflections at 7,15Å and 3,56Å. The sharp peaks observed at 4.44; 4.34; 4.17; 3.83 and 3.37 are due to well crystallized kaolinite [20].

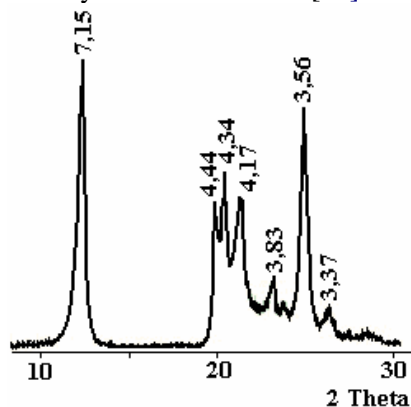


Fig.1. Diffractogram DRX of purified Na-Ka-Tab.

3.2. Analysis by Infrared spectra

Figure 2 shows infrared spectrum of saturated Na⁺-Kaolinite-Tab. The main bonds are indicated on the spectrum. One can observe a typical structure of Kaolinite:

- OH stretching, hydroxyl sheet at (3695, 3620 cm⁻¹)
- SiO stretching at (1062, and 1030 cm⁻¹)
- OH deformation at 912 cm⁻¹
- Mixed SiO deformations and octahedral sheet vibrations at (790,753 and 694 cm⁻¹)

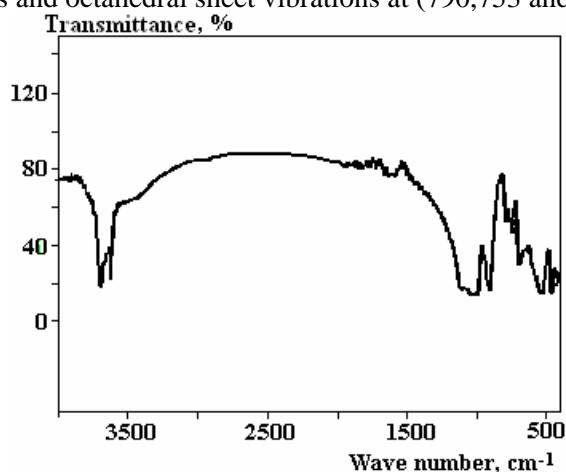


Fig. 2. Infrared spectra of purified Na- Ka-Tab

The chemical composition of modified of caolinite is presented in table 2; cation exchange capacity (CEC) and the specific surface area (SSA) are reported in table 3.

Table 2. Chemical analysis of the sample

%	Saturated Na-Kaolinite-Tab
SiO ₂	46.03
MgO	0,08
Na ₂ O	0.04
Al ₂ O ₃	37.20
Fe ₂ O ₃	0.46
CaO	0,36
K ₂ O	0.05
Ignition loss	15.59

Table 3. C.E.C and S.S.A for the Na-Kaolinite-Tab

Specimen	CEC (meq /100g)	SSA (m ² /g)
Saturated Na-Kaolinite-Tab.	24,5	3.15

3.3. Thermogravimetric analysis

Figure 3 shows the DTA and TG curves of purified Kaolinite-Tab. The main transformations pointed out by TG and DTA analysis during heating of the samples are as follow:

a) $T < 200^{\circ}\text{C}$: a first endothermic peak that can be attributed to a pre-dehydration process, which takes place as a result of the reorganization in the octahedral layer, first occurring at the OH of the surface [21].

b) $500-600^{\circ}\text{C}$: a second endothermic peak due to dehydroxylation of the kaolinite clay mineral. During this thermal transformation, kaolinite forms metakaolinite by dehydroxylation [22].

c) $976-1000^{\circ}\text{C}$: an exothermic peak indicates a phase transition at higher temperature leading to amorphous product, due to the decomposition of the kaolinite sample. This peak can be attributed to the formation of mullite that takes place at nearly 950°C and up to 1200°C .

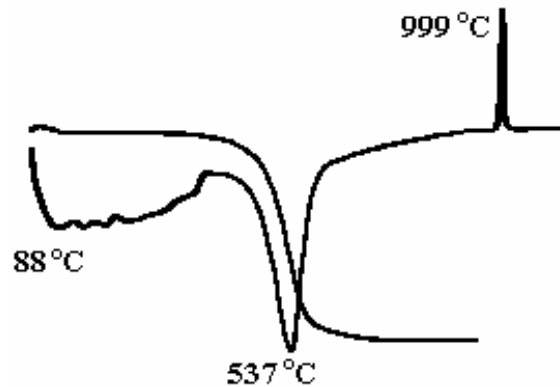


Fig. 3. DTA curve of purified Na-Ka-Tab

4. Result and discussion

The continuous acid-base potentiometric titration curves at different salt concentrations were used to measure the proton adsorption or proton charge. All experiments for charge determination were carried out under ambient laboratory conditions ($25 \pm 5^{\circ}\text{C}$). The experimental method employed was similar to that used with “alumine, hematite and rutile “[23]. The NaCl electrolyte concentration was adjusted to a 0,1, 0,01 and 0,001 mol /l. For all experiments potentiometric titration curves, the aqueous suspension (40 ml) containing the immersed mineral (0,2g) was equilibrated for about 15 mn in order to reach an equilibrium pH value. At the beginning of the titration, when a small amount of HCl was added to protonate a significant part of the surface sites, the pH stabilized quickly ($\Delta\text{pH} < 0,03$ unity pH) and was red within 30s. During the titration and after addition of HCl, the pH rapidly reached a constant value and remained invariable with time. The titration was stopped when the pH was around 2, 5-3. All experiments were stirred magnetically in aerated medium.

The proton adsorption or proton surface charge density σ_{H} (mol/m²), determined from potentiometric titration was calculated as the difference between total amounts of H⁺ or (OH⁻) added to the dispersion and that required to bring a blank solution of the same NaCl concentration to the same pH [4]:

$$\sigma_{\text{H}} \text{ (mol/m}^2\text{)} = \frac{V}{m} \times S \times \{ [\text{H}^+]_{\text{b}} - [\text{H}^+]_{\text{s}} - (K_{\text{w}} / [\text{H}^+]_{\text{b}} - K_{\text{w}} / [\text{H}^+]_{\text{s}}) \} \quad (1)$$

Where V is the volume of electrolyte solution equilibrated with kaolinite (40 mL)

$[\text{H}^+]$ is the solution proton concentration (mol/l) K_{w} is the dissociation product of water (10^{-14}) and the subscripts s and b refer to sample and blank solutions respectively.

m is the mass of sample used (0,2g)

S is the specific surface area (m^2/g).

4.1. Potentiometric titration curves

It is important first to note that fast equilibration was observed for the successive increments of HCl. This is a useful observation because it allows one to perform adsorption experiments in a relatively short time making negligible the effect of other processes such as dissolution that could affect proton adsorption data especially at low pH [4]. The rapid pH stability indicating that the fast equilibration observed, can be interpreted as a result of reactions (adsorption or desorption) between proton ions and hydroxylated surface sites which are known to be very fast reactions.

Our potentiometric titration experiments are extended to acidic region (pH 2-3). Therefore, because of the short equilibration time (15 mn), the release of Si and Al caused by kaolinite dissolution (generally at pH 3-4) mentioned by Schroth and Sposito [4] into the aqueous solution was not significant and assumed negligible during the titration experiments. This observation is supported by some authors, cited by Duc et al. [24], who reported that two major processes occur simultaneously during titration: surface site dissociation/complexation and dissolution. At ambient temperature, dissolution is kinetically slower than acid-base surface site reactions.

Otherwise, we must include a correction factor for the value of σ_{H} taking into account the protons that would be consumed in Al release and generated by Al hydrolysis at pH = 6.

Figures, 4, 5 и 6 show acid - base potentiometric titration curves of the purified Na^+ -Kaolinite.Tab at 25°C and at different heating temperature, dispersed in different NaCl concentrations. The behaviour of our curves are almost the same in the considered pH range and resembled to those published in the literature with the difference that they had a weak slope at neutral pH (curves almost super-imposed at pH between 5–8). As it can be seen the curves had a common intersection point, which is the PZNPC. Their values are 6.0, 7.0 and 7.3 respectively at 25°C, 500°C and 700°C and in agreement with the values reported by some authors and listed in table 1.

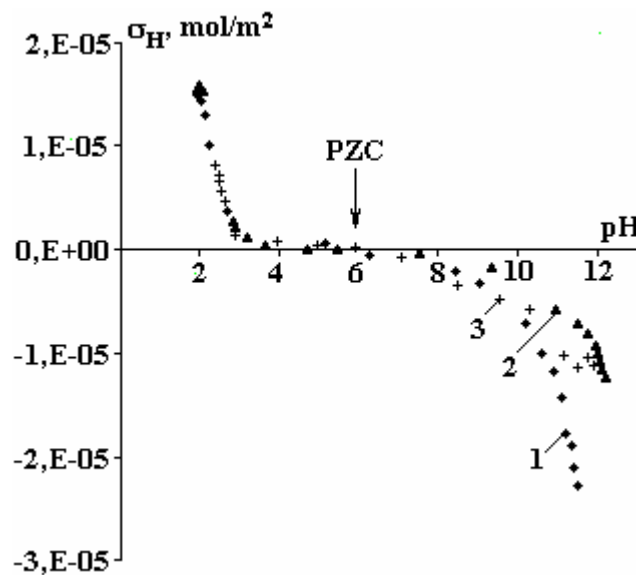


Fig. 4. Potentiometric titration curves of purified Kaolinite-Tab as a function of pH at different ionic strengths, at $T=25^\circ\text{C}$

Despite the low C.E.C value of the kaolinite sample, compared to other known swelling minerals (smectite), we suggest from our data that cation exchange (H^+ - Na^+) reactions at the surface should be taken into account especially at pH range 5-8 where a very weak slope had been observed in the data σ_{H} vs pH.

This is could be due, since we know that kaolinite- solutions systems contain three kinds of surfaces (a gibbsite surface, a siloxane surface and an edge surface), either to edge-to face interactions between positively charged edges and negatively charged faces or H^+ adsorption exchanging some Na^+ ions in the faces that would slow the protonation of hydroxylated sites at the edges with the consequent decreasing the protonation-deprotonation data between pH 5-8.

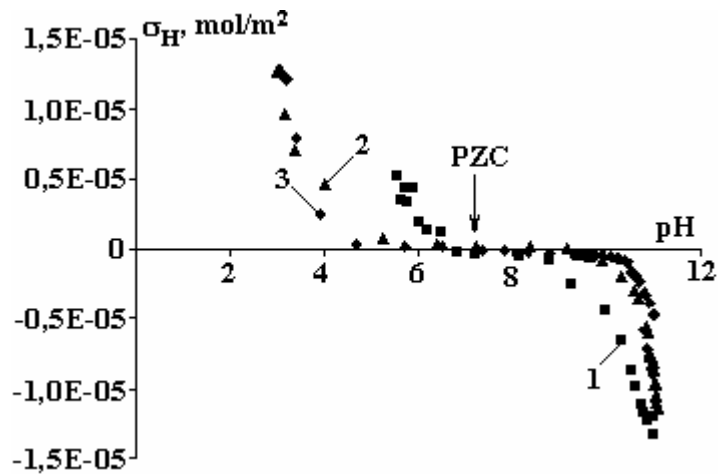


Fig. 5. Potentiometric titration curves of purified Kaolinite-Tab as a function of pH at different ionic strengths, at $T=500^{\circ}\text{C}$

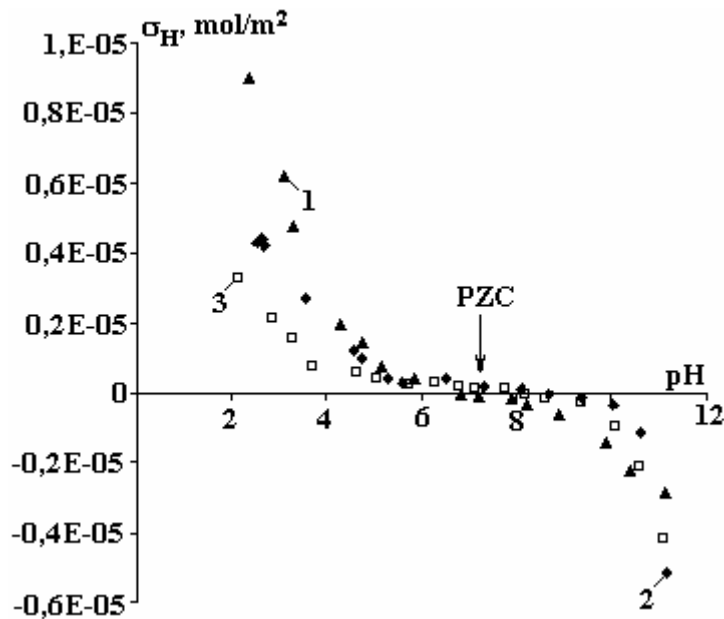


Fig. 6. Potentiometric titration curves of purified Kaolinite-Tab as a function of pH at different ionic strengths, at $T=700^{\circ}\text{C}$

In a previous work, the thermal behaviour, structural changes and texture results of Tunisian Ka-Tab have been rigorously studied in our laboratory. Concerning the thermal analysis and as mentioned above, the second endothermic peak is the result of the dehydroxylation of Kaolinite. According to Tschapek et al., [16, see references therein] dehydroxylation of kaolinite begins at 400°C , but the principal part of OH is lost at $550\text{-}600^{\circ}\text{C}$. Between the endothermic peak and 800°C , the metakaolinite (the transition phase between dehydroxylation and formation of mullite) is formed. The metakaolinite decomposes at nearly 800°C and subsequently the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and free SiO_2 appear. The formation of mullite takes place at nearly 950°C and up to 1200°C .

The above transformations which occur during calcination of kaolinite should change pHPZC . In general, the pHPZC of kaolinite depends on its two principal components: SiO_2 and Al_2O_3 . Some authors have found that the PZC of SiO_2 lies between $\text{pH}=2.8$ and 3.0 and of Al_2O_3 at $\text{pH}=7.8$ [16]. The PZC for SiO_2 coincides with values given by certain authors, whereas for Al_2O_3 the value listed is approximately 9. Tschapek et al., [16] have determined the PZC of different mixtures of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. The results show that the PZCs values depend of the content of Al_2O_3 . They conclude that the PZC is not additive but its dominant component in the mixture is $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

It is interesting to present the study of dependence of the pHPZC of kaolinite on the temperature of its calcinations. The calcined kaolinite samples were used without any further treatment. The pHPZC vs. $T^{\circ}\text{C}$ curve is shown in Fig. 7.

Observing the curve of pH_{PZC} vs. T°C, we can conclude that it responds to the transformations occurring in kaolinite during its calcinations.

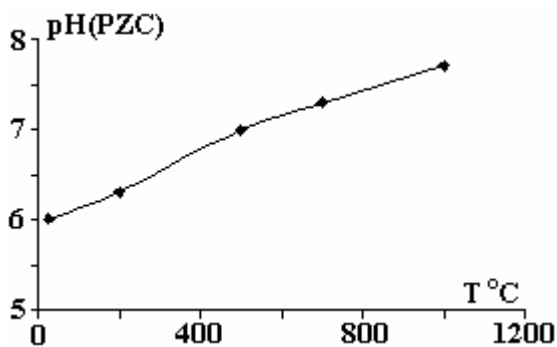


Fig. 7. Curve PZC vs. temperature for Kaolinite-Tab

Beginning at pH 6, the value slightly increases up to 200°C. The increase of pH_{PZC} between 200°C and 600°C is probably due to the onset of dehydroxylation of the octahedral layer. With a further increase of temperature, the pH_{PZC} increases up to 7.5 at 800°C, due to the formation of metakaolinite and afterwards of free γ -Al₂O₃. These results are consistent with works of Tschapek et al., [16] who found that the formation of mullite begins at 900°C accompanied by the appearance of free SiO₂. The pH_{PZC} of SiO₂ is near 3 [25], therefore the pH_{PZC} of the mixture (mullite + SiO₂) should be less than the pH_{PZC} of pure mullite. According to Smolik et al., 1966 [26], the pH_{PZC} of mullite is 8, whereas that of aluminosilicates of composition Al₂O₃.SiO₂ is 6-7.

5. Conclusion

The pH_{PZC} of Kaolinite-Tab depends of the temperature treatment and responds to the transformations occurring in kaolinite during its calcinations. With increasing in temperature, the pH_{PZC} of Kaolinite-Tab shifts to the pH_{PZC} of γ -Al₂O₃ which is the dominant component in term of PZC in the clay mineral structure.

REFERENCES

1. Jordan M.M., Boix A., Sanfeliu T., de la Fuente C. Firing transformation of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Sci.* Vol. 14, 225–234, 1999.
2. Liu Q., Spears D.A., Quinpu L. Study of surface-modified calcined kaolin. *Applied Clay Sci.*, Vol. 19, 89–94, 2001.
3. Chip Appel, Lena Q.M, R. Dean Rhue, Elizabeth Kennelley. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma.* 2003, 113, 77-93.
4. Schroth B.L., and Sposito G. Surface charge properties of kaolinite. *Clays and clay minerals*, Vol. 45, No.1, 85–91, 1997
5. Noh J.S., and Schwarz J.A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 130, No.1, June 1989.
6. Jie Zhuang, Gui-Rui.Y. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere* 49 (2002) 619–628.
7. Katsuhico Itami, Hideaki Fujitani. Charge characteristics and related dispersion/flocculation behaviour of soil colloids as the cause of turbidity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, in press (2005).
8. Braggs B., Fornasiero D., Ralston, J.; Smart, R. The effect of surface modification by an organosilane on the electrochemical properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 1994, 42, 123–136.
9. Schindler P.W., Liechti P., Westall, J. Adsorption of cooper cadmium and led from aqueous solution to the kaolinite/ water interface. *Neth J. Agric. Sci.* 1987, 35, 219–230.
10. Motta M.M., Miranda CF. Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite: constant capacitance modelling C.F. *Soil. Sci. Am. J.* 1989, 53, 380–385.
11. Xie, Z., walther, J.V. Incongruent dissolution and surface area of kaolinite . *Geochim. Cosmochim. Acta;* 1992, 56, 3357–3363.
12. Sverjensky, D.A. Zero-point of charge prediction from crystal chemistry and salvation theory. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994, 58, 3123–3129.

13. *Wieland E., Stumm W.* Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 3339–3355.
14. *Huertas J.F., Chou L., Wollast R.* % mechanism of kaolinite dissolution temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 417–434.
15. *Brady P.V., Cygam R.T., Nagy K.L.* Molecular controls on kaolinite surface charge *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 356–364.
16. *Tschapek M., Tcheichvili L., Wasowski C.* The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO₂ + Al₂O₃ mixtures. *Clay Minerals* (1974) 10, 219.
17. *Ferris A.P.; Jepsen W.B.* The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays // *J. Colloid Interface Sci.* 1975, 51, 245–259.
18. *Zhou, Z.; Gunter, W.D.* The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 1992, 40, 365–368.
19. *Bergaya F., Vayer M.* CEC of clays : measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex . *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 275.
20. *Brindley G.W., Robinson K.* The structure of kaolinite. *Mineral Mag.*, 242–253, 1946.
21. *Balek V., Murat M.* The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. *Thermochim.*, 282–283, 385–397, 1996.
22. *Chakravorty A.K.* *Journal of Thermal Analysis*, Vol.39, 289–299, 1993.
23. *Sylvie Boissay.* Thesis. Comparaison des méthodes de détermination des points de charge nulle. Département Minéralurgie du Bureau de Recherche Géologique et Minières à Orléans. France 1984.
24. *Duc M., Fabien G., Fabien T.* Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement 2: Evidence from continuous potentiometric titrations. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 289, 148–156.
25. *Parks G.A.* The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems *Chem. Rev.* 65, (1965)177.
26. *Smolik, J.J., Harman, E. and Fuerstenau, D.W.*, 1966. Surface characteristics and flotation behavior of aluminosilicates. *Trans. AIME* 235, p. 367.

Received 02.09.08

Summary

The purpose of this paper is to study the thermal behaviour of Na⁺-saturated Tunisian kaolinite (ka-Tab) with the evolution of its point of zero charge (PZC). The Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), Cation Exchange Capacity (CEC) and specific surface area (SSA) were used to characterize the kaolinite sample. In the present investigation, the focus was on the surface charge characteristics of kaolinite at different temperature of heating. The results show that the formation of new phases in the kaolinite structure at temperature > 500-600°C, shifts the PZC value towards 8 which approximately PZC value of γ -Al₂O₃.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXY-CHROMIUM PILLARED BENTONITE

*Unité de recherche Matériaux, Institut National de la Recherche Scientifique et Technique,
soniarfaoui@yahoo.fr

**Faculté des Sciences de Tunis

Introduction

Pillared interlayered clays are a very important family of porous solids that has been developed in the last years. Furthermore smectite clay can be pillared with oligomeric metal hydroxide ions for that, many researches have been reported the synthesis and characterization of Al(III)[1]; Zr(IV)[2]; Ti(III)[3]; Fe(III)[4]; Cr(III)[5] and Rh(III)[6] pillared clays. These hydrolytic polynuclear metal cations can form thermally stable materials and micro porous structures where the clay layers are held apart by catalytically active metal oxide pillars. The porous materials are of interest mostly thanks to their potential usefulness in catalysis. In particular, chromium pillared clays have attracted the researchers attention after being tested as catalytic in a wide range of reactions such as catalytic conversion of hydrocarbons [7], ester formations [8] and elimination of water from alcohols[9]. This is due essentially to their high surface area, sizeable gallery height, porous structure and acidity [10], [11], [12], [13].

In this work the synthesis procedure includes three principal steps: first the preparation of polyoxocations by hydrolysis of certain multivalent cations which under appropriate conditions give rise to cationic polymeric species; second, the formation of the intercalated clays by ion exchange of the original charge compensating cations of swellable smectite clays by the polyoxocations synthesized in first step and finally the formation of the pillared clays by calcination of the intercalated clays to high temperatures at which the metastable polyoxocations are transformed into stable oxi-hydroxidic phases, which act as pillars that support the clay layers and maintain them separated. The synthesized pillared clays were characterized focusing mainly on the properties of these new materials (basal spacing, thermal stability surface area and pore structure).

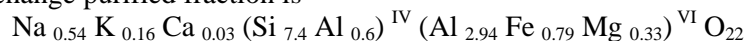
Experimental

Hydroxy-Cr oligomeric solution

A number of methods have been developed to produce the chromium oligomers spaces that are incorporated into the interlamellar space of clays. In our case the Cr(III) oligomers have been prepared as follows: a certain amount of aqueous Na₂CO₃ was gradually added to aqueous chromium nitrate solution or chromium chlorite solution with constant stirring until a final CO₃²⁻/Cr³⁺ ratio of 1. The mixture is maintained at a temperature of 80°C for 36h [14], [15],[16].

Pillaring process

Na⁺-clay was obtained from the Haidoudi deposit, a Tunisian interstratified illite-smectite bentonite mineral [17]. In this study the illitic fraction represents about 15% of the interstratified material; the smectitic fraction is in sodium form which pronounced a beidellitic character. The average elemental formula determined from the Na exchange purified fraction is



The cationic capacity exchange of material is about 80 meq/100g of calcined clay and its nitrogen BET surface area is 100 m²/g.

The intercalation was achieved by adding slowly a suspension of Na⁺-clay to the solution containing Cr(III) oligomers at room temperature. The mixture was stirred continuously for 2h to ensure that the intercalation has been completed and then the suspension was centrifuged, the supernatant removed and the green clay material repeatedly washed with distilled water and centrifuged.

After intercalation the pillared clays are obtained by heating in vacuum at 350°C are denoted as Hp n meq(Cl) or Hp n meq(NO₃), where n indicates the molar ratio of CO₃²⁻ to Cr³⁺ cations.

Analysis of products

The basal spacing d₀₀₁ were measured with X-Ray diffractometer using Ni-filtered CuK α radiation by scanning 1° (2θ) min⁻¹ between 2° and 20°. The determination of chemical composition sample was accomplished by atomic absorption spectroscopy (AAS VARIO) after dissolving the clay samples in a mixture

of three acid extracts (HCl; H₂SO₄; HNO₃) in a known proportion. The proportion of silica was determined by gravimetric method. Thermal studies were performed on Perkin-Elmer analysers, TGA and DTA for thermogravimetric and differential thermal analysis, respectively. All measurements were carried out at a heating rate of 10 °C/min under a flow of nitrogen. The BET surface area and pore size structure data were derived from N₂ adsorption–desorption isotherm at 77K using an Autosorb-1(quantum chrome) device. All pillared clays were degassed at 373K for 2h.

Results and discussion

Characterization

Elemental composition

The chemical compositions of all the solids are given in Table 1. It can be observed a decrease in the amount of Na⁺, Mg²⁺ and Al³⁺ cations in modified samples compared to natural clay. In addition, modified clays showed the presence of Cr species. We can estimate from these observations the incorporation of chromium species which have been intercalated in the place of Al³⁺ and Na⁺ cations. On the other hand, the amount of fixed chromium species varied almost linearly with the initial concentration of Cr³⁺ cations reaching high fixation amounts, mainly in the case of 60 meq (NO₃). From chemical analysis we cannot confirm the formation of polynuclear chromium. Evidence for the intercalation of hydroxy-chromium species in bentonite is provided by XRD diffractograms.

Table 1. Elemental composition of chromium pillared clays

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	Ca O	Cr ₂ O ₃	PF
purified Clay (Hp)	18.1	54.28	7.45	3.5	2.12	1.7	0.089	0	13.73
(Hp) ₂₀ (NO ₃)	17.52	53.8	7.05	2.3	0.63	0.68	0.063	2.45	16.44
(Hp) ₄₀ (NO ₃)	14	51.69	8.23	2.51	0.73	0.99	0.07	3.2	18.87
(Hp) ₆₀ (NO ₃)	12.5	48.35	8.83	3.06	0.79	1.57	0.081	5.84	21.39
(Hp) ₂₀ (Cl)	17.18	53.32	7.86	2.1	0.5	0.57	0.056	1.95	16.46
(Hp) ₄₀ (Cl)	14.23	52.3	8.2	2.4	0.68	0.912	0.071	2.6	18.11
(Hp) ₆₀ (Cl)	12.08	50.81	8.55	2.8	0.77	1.44	0.087	5.6	19.57

XRD Analysis

The XRD patterns along with basal spacing (d_{001}) data of n meq (Cl) and n meq(NO₃) compounds are presented in figure. 1. It reveals that d_{001} is about 13.8 Å for natural clay and it ranged from 18.43 to 21.13 for chromium modified clays. Taking into account the thickness of the silicate layer (about 9.6 Å) an increase of d_{001} has been observed and which varied from 8.83 to 11.53 Å. These values are in agreement with that found in the literature for chromium pillared clays.

In fact, Roulia has reported the synthesis of chromium pillared clays with basal spacing of 24.5 Å, the intercalating solution has been prepared by quick addition of base and acid to Cr (III) monomeric solutions followed by reflux [18]. On the other side C.Volzone has reported the preparation at 60°C of OH-Cr smectites with different proportions of Cr³⁺ to clay. The authors showed a chromium pillared clays gallery heights of 10.9-11.1Å [19]. Other experiments were performed with intercalation of Cr(III) polynuclear species generated by aging hot solutions of Cr³⁺ in base such that OH/Cr=0.5-2.5 [20,21] this method has yielded Cr(III) pillared clays with d_{001} spacing of 21Å. Whereas another method that based on intercalation of individual Cr (III) hydrolytic oligomers gave materials with d_{001} spacing of 15.7Å [22] which were consistent with the geometries of the intercalated oligomers. These methods also allowed the study of the ion-exchange properties of these materials and it was found that when the Cr(III) intercalated clays and the oligomers became covalently bound to the silicate clay sheets and that the intercalated oligomers did not polymerize whilst

within the clay layers.

In this work, the larger d_{001} spacing was observed with solutions of higher Cr (III) oligomers content presumably because these solutions contain larger and more highly charged polynuclear cations which are preferentially incorporated into the clay. On the other hand a higher d_{001} was obtained by using nitrate as anion in the intercalating solution. This increase may be attributed to the formation of higher Cr (III) oligomers. From figure 1, we can notice the d_{001} peak are sharper extended in chromium pillared clays compared to unmodified clay especially $\text{Hp}_{40}(\text{NO}_3)$, $\text{Hp}_{40}(\text{Cl})$ and $\text{Hp}_{60}(\text{Cl})$ samples. This observation can be attributed to the heterogeneity of intercalated chromium hydroxyl species which has been caused by the incomplete pillaring of the clay, to the insufficient swelling of the host material and to the presence of large Cr (III) oligomers that are adsorbed in the surface, blocking pores, thus hindering intercalation [16].

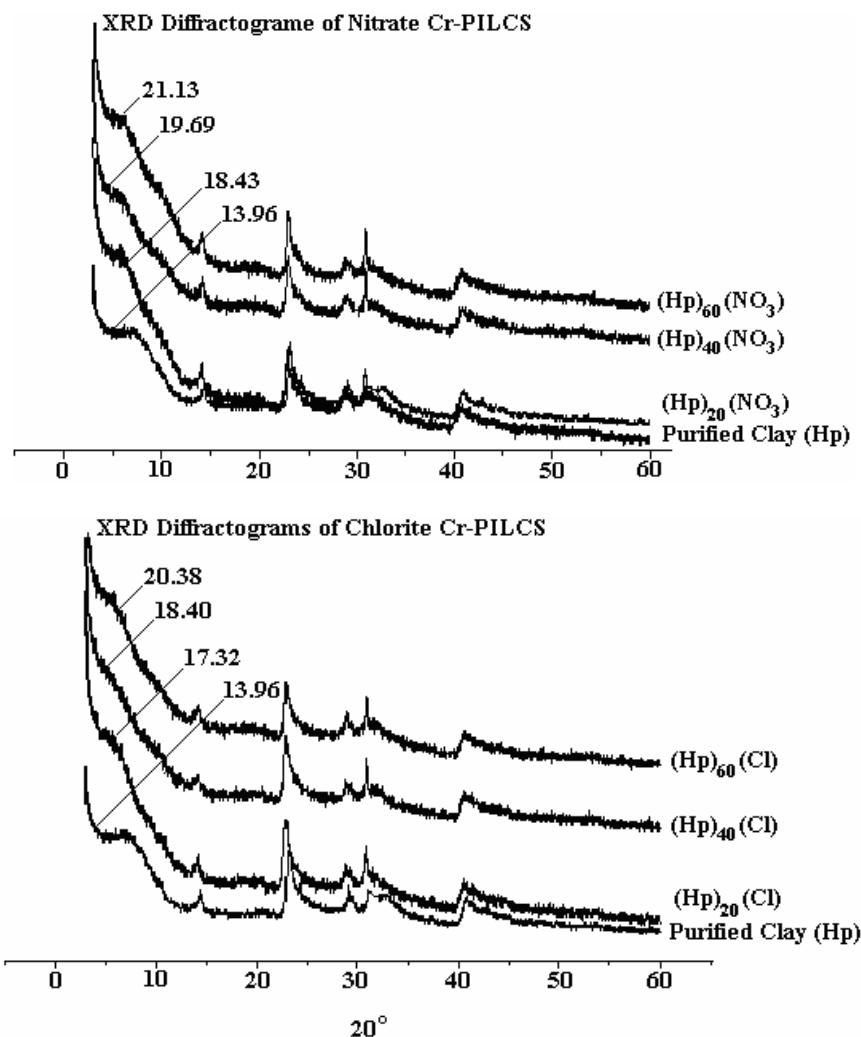


Fig.1. XRD diagrams of crude, purified and chromium pillared clays

Textural Properties

Nitrogen Adsorption

The great importance of textural properties of chromium pillared clays are proved by the amount of published literature related to BET surface area and pore size structure characterizations data .

The BET surface areas, the micro pore and the total pore volumes for all pillared clays are presented in table 2. It can be seen that with increasing of Cr^{3+} cation content the surface area, pore and micro pore volumes increased. The highest surface areas and the most micro pores values have been obtained with pillared clays synthesized using nitrate as anion in the intercalating solution. C .Volzone and co-workers have reported a specific area increase of smectite of about $175 \text{ m}^2/\text{g}$ after treatment with OH-Cr solution.

The N_2 adsorption–desorption isotherms of different samples are represented in figure 2. It can be noticed that Cr-pillared smectites showed the same shape as the starting material which correspond to H3 type in the IUPAC classification [23]. This hysteresis type corresponds to a system formed by slit-shaped pores having a vertical adsorption branch at a relative pressure close to unity and a desorption branch close to medium pressure. Furthermore the Fig 2 shows that the nitrogen isotherms of Cr(III) intercalated species clay is

of type I in the BDDT classification [24] being characteristic of micro porous solids. In the same way, Mikhail Sychev [25] showed a N₂ adsorption isotherm for the chromia-pillared clay of type I.

Table 2. Textural characteristics of chromium pillared clay

Chromium pillared clay	SBET (m ² g ⁻¹)	V _{μp} (cm ³ /g)	V _p (cm ³ /g)
Clay purified	100	0.0125	0.18
Chlorite (Cl) anion			
20	103.85	0.0165	0.32
40	174.6	0.0226	0.388
60	176.9	0.0531	0.298
Nitrate (NO₃) anion			
20	183	0.0562	0.25
40	194.3	0.057	0.28
60	198.1	0.0617	0.21

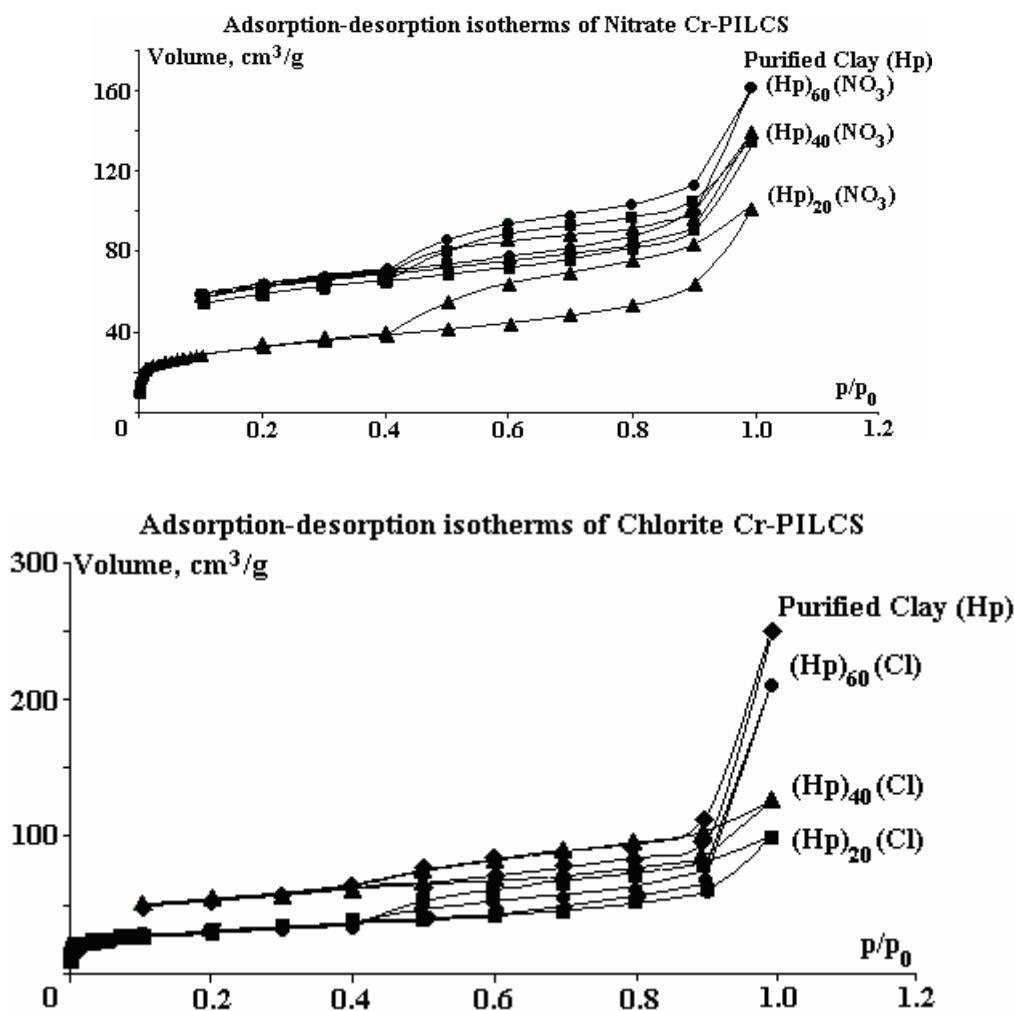


Fig. 2. Isotherms obtained for chromium pillared clays

Thermal stabilities

Differential thermal analysis was used to investigate the thermal stability of pillared clays. As shown in the figure 3 and table 3, for pillared clays, the first endothermic peak in all cases are localised at 42°C-250°C exhibiting a continuous weight loss of about 7-10 wt % which can be attributed to the loss of water. At the same temperature range a shallow endothermic event takes place, which may be possibly related to a rearrangement of the silicate network caused by the water release. Moreover, several other thermal events

occur at the pillared clays. For the peak at about 250°C it can be stated that, perhaps, they indicate the presence of different kinds of structural water such as water combined to chromium pillars, axial and equatorial. Other researchers treated this technique on decked chromium pillared clay prepared by various methods for examples chromia-pillared clay has been synthesized from naturally occurring montmorillonite through exchange of interlamellar ions with hydroxychromium polycations exhibits a continuous weight loss of about 24 wt % between 323 and 698K can be attributed to the removal of interlayer water and water coordinated to the hydroxychromium oligomers [25]. A second endothermic peak is observed for temperatures ranged from 250 to 350 °C corresponding to a weight loss of about 5 wt % and can be attributed to the partial oxidation of chromium species and partial collapse of pillars in the clay. Interestingly this peak is observed in natural clay at about 500°C. These results indicated that the pillar structure ameliorates the thermal stability of the clay. In the same way, Sychev proved that the material exhibits a less pronounced and broad weight loss about 3 wt % between 698 and 923 K which most probably reflects the dehydroxylation of pillars [25]. Roula concluded too, after preparation from the samples by different methods that clay pillared with Cr (III) oligomers using the BAR and BA methods as well as clays pillared with Cr (III) monomeric solution were heated at various temperatures under nitrogen, It seems that the first thermal event to occur, in all cases, is the loss of bulk (interlayer) water, which is the most loosely bound, as indicated by the intense non reversible endothermic peak at 373K [18]. On heating under nitrogen the above peak is shifted to about 423K and this has also been observed by Tzou and Pinnavaia [14].

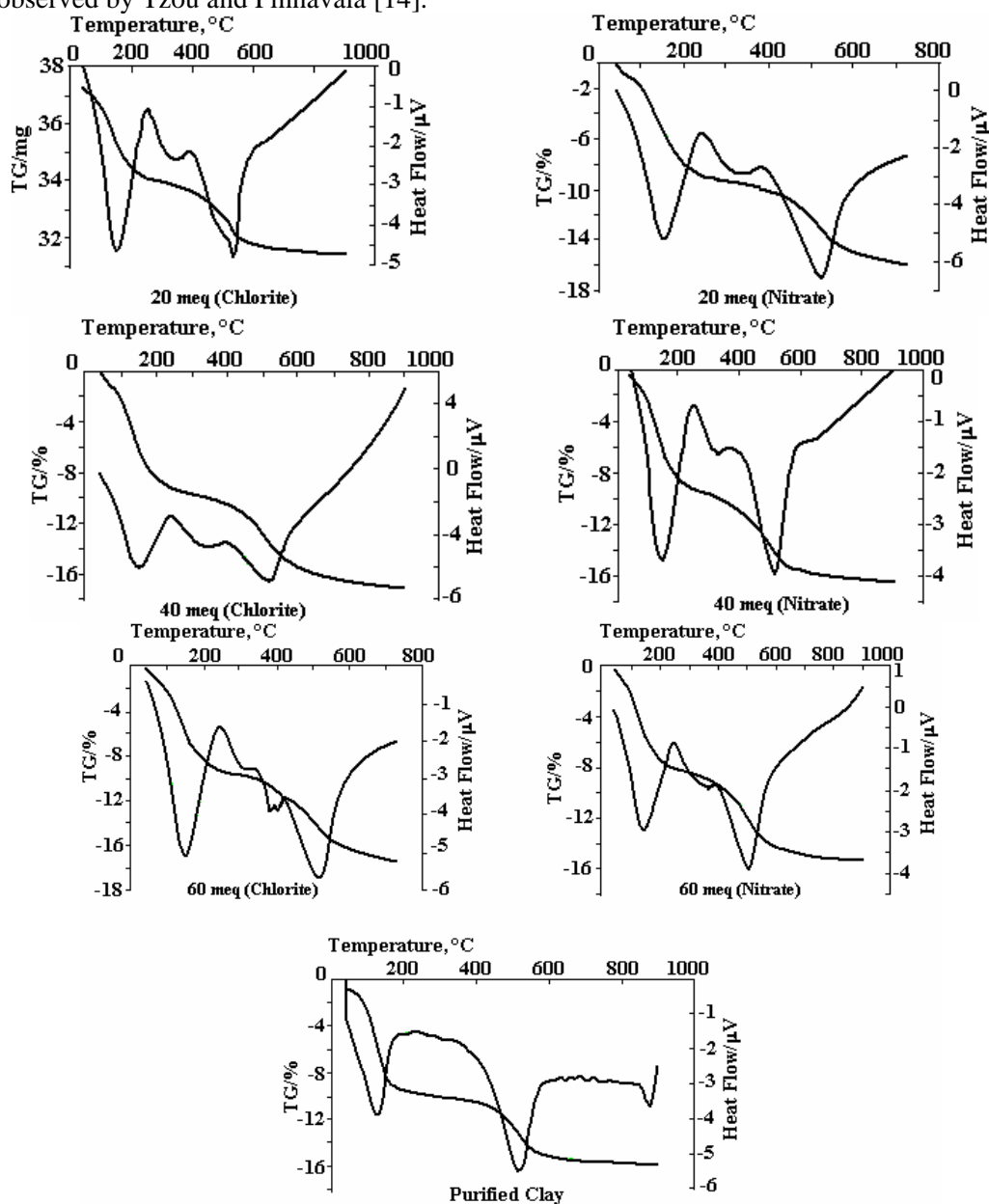
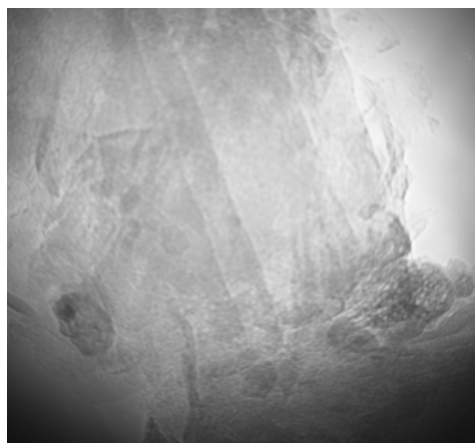


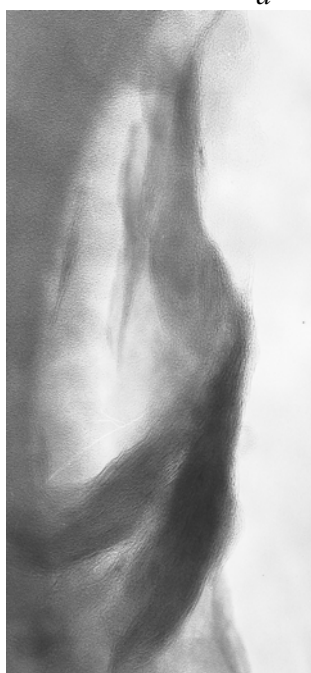
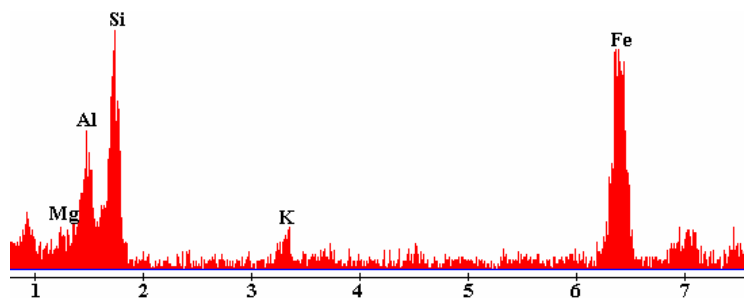
Fig. 3.D.t.a. profiles of chromium pillared clays

Table 3. Thermal weight loss (%) at various stages of thermal analysis of chromium pillared clay

Temperature		$\Theta = 42-250^{\circ}\text{C}$	$\Theta = 250-350^{\circ}\text{C}$	$\Theta = 350-550^{\circ}\text{C}$
Purified clay (Hp)	Weight loss (%)	8.08	4.12	
Nitrate anion				
Hp ₂₀ (Ni)	Weight loss (%)	8.93	0.83	4.967
Hp ₄₀ (Ni)	Weight loss (%)	7.562	0.914	5.545
Hp ₆₀ (Ni)	Weight loss (%)	9.009	1.465	6.03
Chlorite anion				
Hp ₂₀ (Cl)	Weight loss (%)	7.98	0.636	5.09
Hp ₄₀ (Cl)	Weight loss (%)	9.23	1.27	5.21
Hp ₆₀ (Cl)	Weight loss (%)	9.33	1.65	5.367



a



b

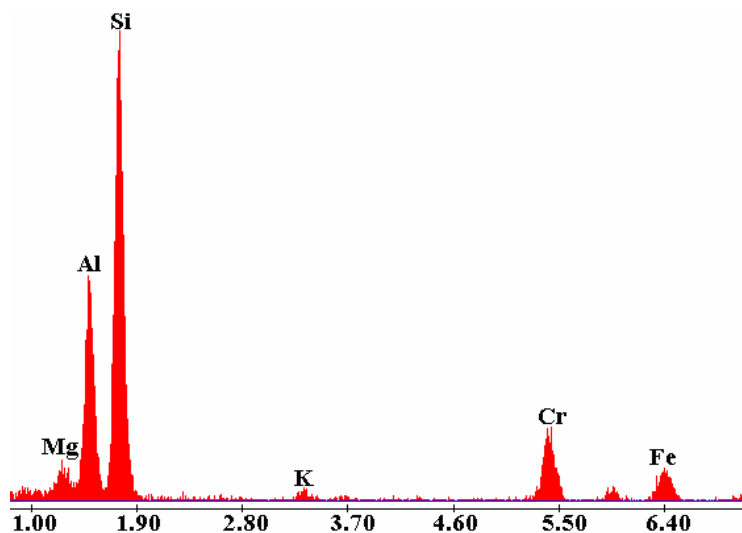


Fig. 4. The TEM micrograph of un-pillared clays and chromium pillared clays

Scanning electron microscopy

The untreated clay exhibits a distinctively lamellar structure, as the silicate leaves pack after drying (Fig.4,a). The clay also exhibits lamellar structure into the particles.

In the other hand pillaring of the smectite causes significant disordering of the stacking structure making the interparticle voids smaller (Fig. 4b).

Due to the insertion of the Cr (III) oligomers, in pillared clays produced, the face-to-face stacking structure of the clay (Fig. 4b) is destroyed and a more sponge-like texture appears showing that edge-to-face and edge-to-edge interactions have been developed causing that disordering. These findings are consistent with the broadening of the peaks in the XRD patterns and the decrease of the intensity because of the weakness of scattering along the z-axis, observed during pillaring.

The prepared intercalated clays still retain a lamellar structure as indicated in (Fig.4b).

Conclusion

Chromium pillared clays are prepared by incorporating Cr (III) oligomeric into the interlamellar space of smectite. Pillaring solution was prepared by addition of Na₂CO₃ to a chromium chlorite solution or chromium nitrate with different concentration.

XRD diffractograms and chemical analysis proved that clays intercalated with Cr (III) oligomers prepared from nitrate intercalating solution presented with a concentration of 60meq /g present the most important gallery height (21.13 Å).

BET surface and micropore analysis demonstrated that the texture of the smectite clay is mostly changed during pillaring. In fact, these pillared clays presented increased BET surface and higher micropore volume. The microporosity is attributed to the Cr oligomers in the interlamellar space and increases with the gallery height.

All Cr-pillared materials are more stable than natural clay (up to 550°C).

REFERENCES

- [1]. *Urabe K., Sakurai H., Izumi Y.* J.Chem.Soc. Chem.Commun. (1986) 1074.
- [2]. *Occelli M.L.* J.Mol.Catal. 35(1986)377.
- [3]. *Lin J.T., Jong S.J., Cheng S.* Microporous Mater. 1(4) (1993) 287.
- [4]. *Doff D.H., Gangas N.H.J., Allan J.E.M., Coey J.M.D.* Clay Miner. , 23(1988) 367.
- [5]. *Volzone C., Cesio M., Torres Sanchez R.M., Pereira E.* Clays Clay Miner., 41(1993)702.
- [6]. *Drlicaca A., Anderson J.R., Spiccia L., Turney T.W.* Inorg.Chim.Acta, 254(1997)219.
- [7]. *Storaro L., Ganzerla R., Lenarda M., Zanoni R., Lopez A.H., Olivera-pastor P., Castellon E.R.* J. Mol. Catal. A 115 (1997)329.
- [8]. *Ballantine J.A., Davies M., O'Neil R. M., Patel I., Purnell J. H., Rayanakorn M., Williams K. J.* J. Mol. Catal. 26(1984)57.
- [9]. *Ballantine J. A., Purnell J. H., Thomas J. M.* Clay Miner. 18 (1983) 347.
- [10]. *Bradley, M., Kydd, R.A.* 1993. Ga13, Al13, GaAl12, and chromium pillared montmorillonites: acidity and reactivity for cumene conversion. Journal of Catalysis 141, 239.
- [11]. *Jagtap, N., Ramaswamy, V.* 2006. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite bentonites. Applied Bentonite Science 33, 89–98.
- [12]. *Oliveira L.C.A., Lago R.M., Fabris J.D., Solar C., Sapag K.* 2003. Transition metals supported on al-pilcs as catalysts for C₆H₅Cl oxidation. Brazilian Journal of Chemical Engineering 20, 45–50
- [13]. *Sterte, J.* 1988. Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions. Catalysis Today 2, 219–231.
- [14]. *Tzou M. S.* Pinnavaia, Catal. Today 2 (1988) 243.
- [15]. *Pinnavaia T.J., Tzou M.S., Landau S.D.* J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 4783.
- [16]. *Sychev M.V., De Beer V.H.J., Van Santen R.A.* Micropor. Mater. 8 (1997) 255.
- [17]. *Arfaouia S., Srasra E., Frini-Srasra N.* Application of clays to treatment of tannery sewages Desalination 185 (2005) 419–426S. Arfaoui et al. / Desalination 185 (2005) 419–426.
- [18]. *Rouliia M.* Synthesis and characterization of novel chromium pillared clays, Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 281–288.
- [19]. *Volzone C.* Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCS); microporous and mesoporous .materials 49(2001)197-202.
- [20]. *Volzone C., Cesio A.M., Torres R.M. Sanchez and E.Pereira,* Clays Clay Miner.,41(1993)702.
- [21]. *Pinnavaia T.J., Tzou M.S., Landau S.D.* J.Am.Chem.Soc.,107(1985)4783.
- [22]. *Drlicaca A., Anderson J.R., Spiccia L., Turney T.W.* Inorg.Chem., 31(1992)4894.

- [23]. Gregg, S. J., Sing, K. S.W. "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd ed. Academic Press. London, 1982.
- [24]. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., Teller E. J. Am.Chem. Soc. **62**, 1723 (1940).
- [25]. Mikhail Sychev, V. H. J. (San) de Beer, y Alexander Kodentsov, y Eugene M. van Oers, y and Rutger A. van Santeny, Chromia- and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization journal of catalysis 168, 245-254(1997) article NO.CA971618.

Received 25.02.09

Summary

Chromium pillared clays, in particular, have attracted the researchers attention after being tested as catalyst in a wide range of reactions, like catalytic conversion of hydrocarbons, ester formation and elimination of water from alcohols. The chromium oligomers used for intercalation were prepared by addition of Na_2CO_3 to a chromium nitrate solution or chromium chlorite solution and the mixture is heated at 80°C for 36h. The pillaring clay is obtained by heating intercalated bentonite at 360°C under vacuum. Several Techniques, X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption isotherms and chemical analysis have been used to characterize and to compare the properties of the materials synthesized. Our study consists in determination of the influence of the intercalated OH-Cr group on the structure of Tunisian bentonite. The results showed that the interlamellar distances of pillared bentonite ranged from 17 to 21\AA . In addition, the synthesized clays exhibit increased BET surface areas and higher micro pore volumes compared with unmodified clay. On the other hand, the micro pore surface area, the micro pore volume and the d (001) spacing after pillaring increased with the amount of chromium retentions.

А.К. Вершина

КОМБИНИРОВАННАЯ ПЛАЗМЕННО-ВАКУУМНАЯ ОБРАБОТКА ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

*Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь, root@bstu.unibel.by*

Введение

В современном деревообрабатывающем производстве все в большей степени применяют ресурсосберегающие, экологически чистые технологии, позволяющие не только повышать производительность обработки резанием, но и функционировать с оптимальными экономическими показателями. Станочное оборудование использует интенсивные режимы обработки, требующие высоконадежного режущего инструмента, исключающего простои и повышенный расход дорогостоящих инструментальных материалов.

Наиболее эффективный путь повышения надежности дереворежущего инструмента – формирование на его рабочих поверхностях модифицированных слоев с высокой износостойкостью методами химико-термической обработки, а также нанесение износостойких покрытий методами химического и физического осаждения [1]. Среди многочисленных методов нанесения покрытий в последние годы весьма перспективными считаются методы плазменно-вакуумного осаждения. Причем для упрочнения металлорежущего инструмента наиболее эффективными являются покрытия, формируемые карбидами и нитридами переходных металлов, а также оксидами алюминия, кремния, оксидом и нитридом бора. Применение же указанных методов нанесения и материалов покрытий для повышения режущих свойств деревообрабатывающего инструмента не дает заметных результатов вследствие принципиального различия в теплофизике резания неметаллических материалов по сравнению с металлообработкой, обусловленного не только отличием в используемом инструменте и технологических режимах, но и исключением применения смазочно-охлаждающих жидкостей.

Изучение механизма износа дереворежущего инструмента показывает [2], что нагрев последнего объективно сопровождает процесс пиления древесины и является одним из решающих факторов потери его работоспособности. При предельных значениях температуры нагрева инструментального материала наблюдаются потеря режущим инструментом плоской формы равновесия и нарушение распиловочного процесса. Анализ результатов износа дереворежущего инструмента из быстрорежущей стали показал, что упрочнение инструмента путем изменения физико-химических свойств поверхностного слоя инструментального материала должно осуществляться без резких переходных границ между упрочненным слоем (покрытием) и основой. Достижение указанного результата возможно с помощью комбинированной плазменно-вакуумной обработки, включающей формирование диффузионного слоя на поверхности инструментальной основы путем ионного азотирования в плазме тлеющего разряда и последующее осаждение износостойкого покрытия способами плазменно-вакуумного осаждения: вакуумно-дуговым разрядом, либо магнетронным распылением, либо их сочетанием. Известно [3], что указанный диффузионный слой способствует сглаживанию резких границ между свойствами инструментального материала и покрытия и снижению вероятности разрушения инструмента в процессе эксплуатации.

Методика эксперимента

Осаждение покрытий проводили на многофункциональной установке, разработанной на основе серийно выпускаемой вакуумной установки модели ВУ-1БС и оснащенной дуговым и магнетронным испарителями [4]. Магнетронная распылительная система предназначена для осаждения покрытий, а также для ионного азотирования поверхности инструмента в тлеющем разряде, осуществляемого при выключенном магнитном поле. В качестве материала мишени-катода как для дугового, так магнетронного испарителей использовался титан ВТ1-0. Магнетрон работал от источника постоян-

ного тока, оснащенного системой защиты от микродуг. Модифицированной обработке подвергались образцы из стали Р6М5, прошедшие предварительную внекамерную очистку в ультразвуковой установке УЗУ-0,25. Азотирование проводилось при температурах 400–500°C в азотаргоновой плазме при варьировании концентрации азота от 10 до 100% (об.) и суммарном давлении смеси 8 Па. Время азотирования составляло $(60-90) \cdot 10^2$ с при напряжении разряда 1,8 кВ.

Покрывают нанесли вакуумным электродуговым методом из сепарированных потоков титановой плазмы при токах дугового разряда I_d 70–160 А и опорном напряжении U_n 40–160 В. Формирование покрытий осуществляли в одном технологическом цикле сразу же после азотирования образцов, при этом процесс проходил в азотацетиленовой смеси реакционных газов. Значение парциального давления одного из компонентов указанной смеси (азота P_{N_2} или ацетилена $P_{C_2H_2}$) изменялось от 0 до 100% (об.) от общего давления смеси ($P_{N_2} + P_{C_2H_2}$), которое в процессе осаждения оставалось неизменным и составляло $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па.

Смесь реагентов готовили путем смешивания в стальном баллоне-смесителе известных количеств чистых компонентов на установке, схема которой приведена на рис. 1. Процентное содержание компонента (m_{N_2} либо $m_{C_2H_2}$) в смеси определяли из выражения

$$m_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} \cdot 100\%,$$

где P_A, P_B – парциальные давления в постоянном объеме компонентов A и B соответственно.

Контроль приготовленной смеси газов проводили на лабораторном газожидкостном хроматографе ЛХМ-8МД-5 с использованием плазменно-ионизационного детектора. Разделительная колонка для обеспечения работы при анализе смеси на содержание ацетилена длиной 1 м и диаметром 3 мм была заполнена сорбентом силохром С-120 с диаметром зерен 0,25–0,5 мм. Содержание ацетилена в смеси определяли на основании следующей зависимости:

$$m_{C_2H_2} = \frac{F_1}{F_2} \cdot 100\%,$$

где F_1, F_2 – площади пиков хроматограмм ацетилена в смеси и чистого соответственно.

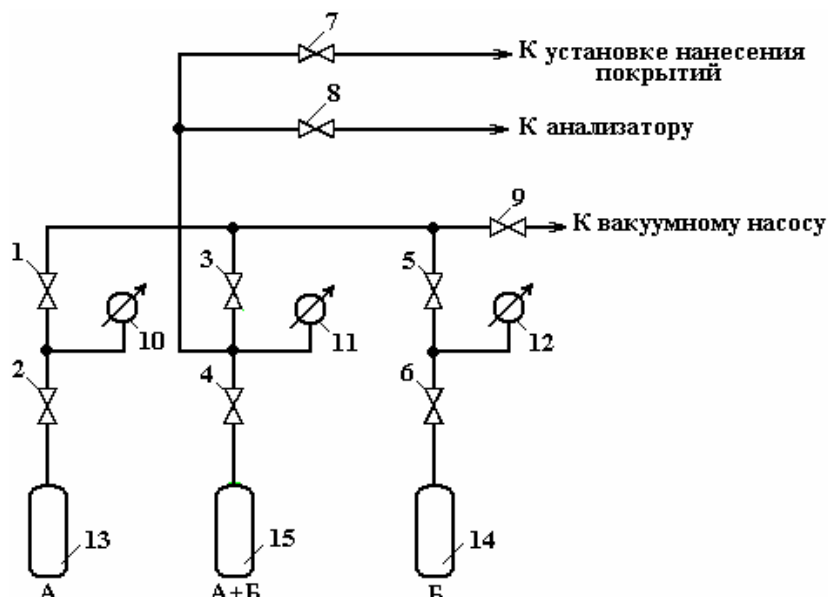


Рис. 1. Схема установки приготовления смеси двух газов. 1–7, 14, 15 – газовые вентили, 8–10 – манометры, 11, 13 – баллоны со сжатым газом, 12 – баллон для смеси газов

Изготовление поперечных шлифов для металлографических исследований осуществляли по стандартной методике [5] на шлифовально-полировальном станке LaboPol-2 с использованием приспособления LaboForce фирмы Struers (Дания). Фазовый состав и структура азотированного слоя и покрытий исследовались на дифрактометре HZG-4A в CuK_{α} -излучении при режиме трубки 20 мА,

30 кВ с фокусировкой по Бреггу-Брентано и Зеemannу-Болину. Скорость съёмки образца составляла 1°/мин, ширина щели на первичном пучке – 0,5 мм, на вторичном – 0,25 мм. В качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Качественный фазовый анализ проводили на основании сравнения полученных результатов со стандартами картотеки JCPDS. Измерения микротвердости образцов проводили на микротвердомере Duramin-5 (Struers, Дания). Толщину слоев, а также линейную скорость осаждения покрытий оценивали по высоте ступеньки, полученной в результате экранирования части стандартного образца, на профилометре-профилографе модели 252. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью атомной силовой микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Данные рентгеноструктурного анализа, приведенные в табл. 1 для поверхностного слоя быстрорежущей стали Р6М5 после азотирования, показывают, что фазовый состав азотированного слоя весьма сильно зависит от состава азотоаргоновой смеси. Для поверхностного слоя, подвергнутого обработке в чистом азоте, характерно присутствие следующих фаз: карбида и карбонитриды типа $(Fe, W, Mo)_3(C, N)$, α -фаза Fe_2N , нитриды Mo_2N и W_2N , а также α -фаза, представляющая собой твердый раствор углерода и азота в мартенсите $Fe_2(C, N)$. Большинство из отмеченных фаз были обнаружены в азотированном слое, полученном на быстрорежущей стали Р6М5 с помощью вакуумно-дугового разряда [6], однако их процентное соотношение резко различалось.

Таблица 1. Фазовый состав азотированного слоя быстрорежущей стали Р6М5 в газовых средах с различным содержанием N_2 . Время азотирования $72 \cdot 10^2$ с, температура азотирования $500^\circ C$

Фаза	Количество фазы (% , мас.) в слое		
	100% N_2	50% (об.) N_2 + 50% (об.) Ar	10% (об.) N_2 + 90% (об.) Ar
Fe_2N	55,4	-	-
Mo_2N	6,2	5,6	4,5
$Fe_3(W,Mo)_3(C,N)$	5,2	5,3	5,4
$Fe_2(C,N)$	33,2	89,1	90,1

При увеличении содержания аргона до 50% (об.) в азотоаргоновой смеси при постоянном давлении последней фаза Fe_2N исчезает при сохранении нитридов молибдена Mo_2N . Однако наибольшее изменение претерпевает α -фаза $Fe_2(C,N)$, рост которой весьма заметен при разбавлении азотной среды аргоном.

На рис. 2 представлены зависимости микротвердости азотированного слоя от продолжительности процесса и состава газовой смеси. Результаты данного исследования показывают, что повышение содержания азота в газовой смеси аргона с азотом сопровождается увеличением микротвердости азотированного слоя. Связано это, очевидно, с формированием на поверхности образцов азотированного слоя, состоящего в основном из высокоазотистой ϵ -фазы, обладающей повышенной твердостью и хрупкостью (кривая 1). Известно, что наличие такого модифицированного слоя под покрытием снижает адгезионную прочность последнего с подложкой из быстрорежущей стали. Поэтому при разработке технологического процесса комбинированной двухступенчатой обработки дереворежущего инструмента данная зависимость приобретает особую значимость, так как именно прочность сцепления покрытия с инструментальной основой является одной из наиболее важных характеристик с точки зрения эксплуатации инструмента с покрытием.

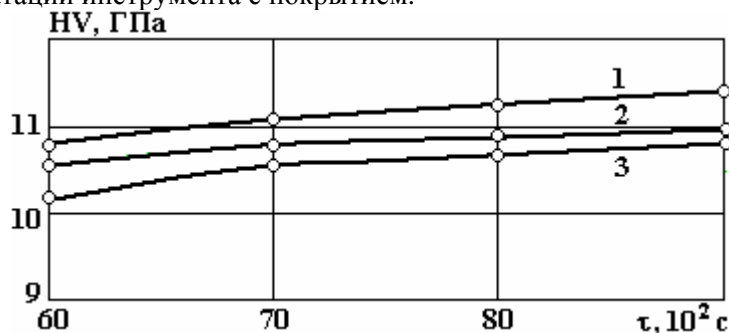


Рис. 2. Зависимость микротвердости азотированного слоя от времени азотирования при варьировании состава газовой смеси. 1 – 100% N_2 , 2 – 50% N_2 + 50% Ar, 3 – 10% N_2 + 90% Ar

Рентгеноструктурные исследования покрытий, осажденных на предварительно проазотированные в плазме тлеющего разряда подложки, показали, что количество фаз в составе конденсатов,

сформированных в атмосфере чистого азота и чистого ацетилена, разное (табл. 2). Так, при наличии в вакуумном технологическом объеме только азота наряду с образованием нитридов в покрытии присутствует значительное количество несвязанного титана. В то же время при использовании в качестве реагента лишь одного ацетилена несвязанный металл в покрытии отсутствует. Это обусловлено разницей в энергиях образования нитридов и карбидов титана, а также разницей в размерах и массах атомов азота и углерода, в результате чего процесс образования карбида титана является энергетически более выгодным и реализуется с большей степенью вероятности.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурных исследований карбонитридитановых покрытий

№ образца	Режим напыления				Количественный состав фаз в покрытии, %(мас.)				Стехиометрический состав покрытия TiN_xC_y	
	I_d , А	U_n , В	Состав реакционной среды		TiN	TiC	TiNC	Ti	x	y
			m_{N_2} , %(об.)	$m_{C_2H_2}$, %(об.)						
1	70	80	100	-	97	-	-	3	0,28	-
2	85	80	100	-	92	-	-	8	0,40	-
3	100	80	100	-	78	-	-	22	0,40	-
4	120	80	100	-	57	-	-	43	0,52	-
5	140	80	100	-	44	-	-	56	0,52	-
6	100	80	100	-	49	-	-	51	0,40	-
7	100	120	100	-	70	-	-	30	0,50	-
8	100	160	100	-	78	-	-	22	0,50	-
9	70	80	-	100	-	100	-	-	-	0,25
10	85	80	-	100	-	100	-	-	-	0,30
11	100	80	-	100	-	100	-	-	-	0,32
12	120	80	-	100	-	100	-	-	-	0,50
13	140	80	-	100	-	100	-	-	-	0,50
14	100	80	-	100	-	100	-	-	-	0,32
15	100	120	-	100	-	100	-	-	-	0,50
16	100	160	-	100	-	100	-	-	-	0,50

Представленные в табл. 2 данные показывают естественное увеличение количества чистого титана в покрытии с ростом тока дугового разряда. Однако при повышении потенциала смещения на подложке наблюдается обратная зависимость. Объясняется это, по нашему мнению, тем, что в процессе осаждения титана на поверхность азотированной подложки происходят разогрев последней и интенсификация взаимодействия атомов титана с атомами азота, диффундирующими в формируемое покрытие.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при осаждении покрытий в смеси реакционных газов азота и ацетилена основной фазой является фаза TiN_xC_y с кубической решеткой В1 типа NaCl. Дополнительно в покрытиях присутствуют TiN в модификациях δ -TiN и ϵ -Ti₂N в количестве до 32%, а также Ti. Повышение потенциала смещения на подложке приводит к уменьшению основной фазы и соответствующему увеличению нитридной фазы (рис. 3). Объясняется это, по видимому, тем, что в данном случае происходит выделение азота из твердого раствора в виде дополнительных фаз по границам зерен основной фазы. Этот процесс может быть ответственным за ограничение роста зерен фазы TiN_xC_y , которое является причиной образования нанокристаллической структуры покрытия. На приведенной (рис. 4) топографии поверхности покрытия четко видна ультрадисперсная структура покрытия с размером кристаллитов 0,2-0,3 мкм, подтверждающая высказанное предположение.

Структура однофазных покрытий обычно описывается на основе моделей структурных зон [7, 8], предсказывающих столбчатый либо глобулярный характер покрытия в зависимости от соотношения температур конденсации и плавления материала покрытия. Однако эти модели значительно видоизменяются при введении легирующих элементов (металлических либо неметаллических) в состав покрытия. Последние способны остановить рост зерен и стимулировать их рекристаллизацию. Это приводит к появлению новой зоны с глобулярной мелкодисперсной структурой при температурах конденсации порядка $0,1 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления материала покрытия), причем значение

этой температуры повышается при увеличении концентрации легирующих элементов [9].

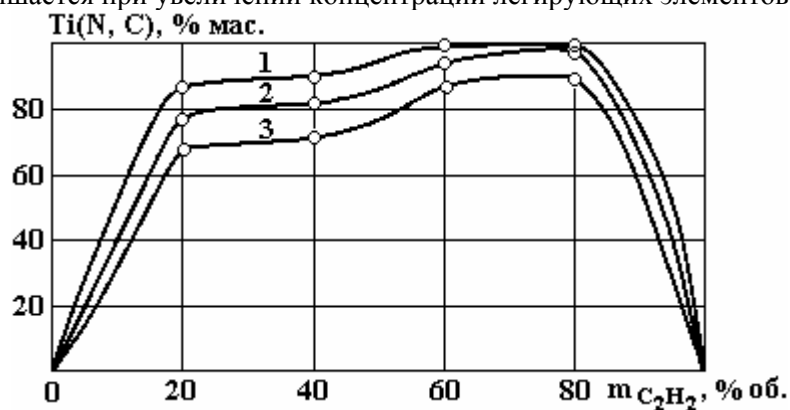


Рис. 3. Количество фазы Ti(N, C) в составе покрытия в зависимости от содержания ацетилена $m_{C_2H_2}$ в составе реакционной смеси при различных значениях потенциала смещения U_n на подложке ($I_0=100A$): 1–80 В; 2–120 В; 3–160 В

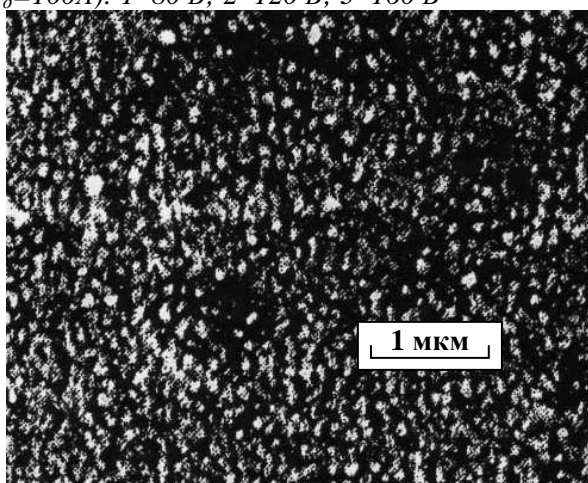


Рис. 4. Топография поверхности быстрорежущей стали Р6М5 с покрытием TiCN



Рис. 5. Микроструктура поперечного среза покрытия TiCN

На основе анализа изображения поперечного среза покрытия установлено, что последнее имеет столбчатую структуру (рис. 5). Обусловлено это, по-видимому, тем фактом, что концентрация легирующего элемента (углерода) при рассматриваемых режимах осаждения карбонитридтитановых покрытий недостаточна, чтобы изменить структуру покрытия.

Заключение

Полученные в результате проведенных экспериментов результаты, описывающие влияние режимов азотирования в плазме тлеющего разряда образцов из быстрорежущей стали Р6М5 и последующего нанесения вакуумным электродуговым методом карбонитридтитановых покрытий на структуру и свойства модифицированных слоев, показали следующее.

1. Состав газовой среды, образующей азотоаргоновую плазму, оказывает существенное влияние на фазовый состав упрочненного слоя. Нитридный слой, состоящий из карбидов и карбонитридов типа $(Fe, W, Mo)_3(C, N)$, α -фазы Fe_2N , нитридов легирующих элементов Mo_2N , W_2N , а также твердого раствора азота и углерода в мартенсите, получен на образцах, подвергнутых азотированию при отсутствии аргона в газовой среде. Введение в состав последней аргона позволяет подавить образование высокоазотитой ϵ -фазы Fe_2N , обладающей повышенной твердостью и хрупкостью.

2. С увеличением времени азотирования независимо от состава насыщающей среды микротвердость упрочненного слоя увеличивается. Причем зависимость микротвердости от указанного параметра обработки имеет почти линейный характер.

3. При формировании покрытий на модифицированных в тлеющем разряде подложках из быстрорежущей стали в реакционной среде азота с ацетиленом основной фазой является карбонитрид титана TiN_xC_y с кубической решеткой В1, дополнительными – фазы δ -TiN, ϵ -Ti₂N и α -Ti. С повышением потенциала смещения на подложке имеют место уменьшение доли основной фазы и соответствующее увеличение дополнительных фаз.

4. При разработке технологии комбинированного упрочнения дереворежущего инструмента

из быстрорежущей стали необходимо учитывать не только параметры азотирования в плазме тлеющего разряда, но и последующего плазменно-вакуумного процесса нанесения износостойких карбонитридититановых покрытий в силу его высокоэнергетического воздействия на подложку, способного вызвать существенное изменение характеристик слоя, сформированного при азотировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Верещака А.С.* Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение. 1993. 336 с.
2. *Грубе А.Э., Санев В.И., Пашиков В.К.* К вопросу о температурном поле дисковых пил для продольной распиловки древесины // Лесной журнал. 1966. № 3. С. 92–104.
3. *Григорьев С.Н., Кутергина Т.В.* Оценка эффективности технологий нанесения покрытий на режущий инструмент // Вестник машиностроения. 2005. № 2. С. 68–72.
4. *Вершина А.К., Агеев В.А.* Многофункциональная установка для комбинированного упрочнения дереворежущего инструмента // Труды БГТУ. Сер. II, Лесная и деревообрабатывающая промышленность. 2009. Вып. XVII. С. 280–282.
5. *Вейнберг Ф.* Приборы и методы физического металловедения. М.: Мир, 1973. 427 с.
6. *Григорьев С.Н., Волосова М.А., Климов В.Н.* Модификация поверхности режущего инструмента из быстрорежущей стали путем вакуумно-плазменной обработки // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 5. С. 11–18.
7. *Мовчан Б.А., Демчишин А.В.* Получение покрытий при вакуумной конденсации металлов и сплавов // ФММ. 1969. Т. 28. С.83–90.
8. *Thornton J.A.* Impurity effect on structure of metal films // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V.7. P. 239–246.
9. *Musil J., Vlcek J.* Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering. Proc. 5th Int. Conf. On Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2002. V. 3. P. 393–398.

Поступила 27.02.09

Summary

The influence of combined vacuum plasma processing regimes on structure, phase composition and micro hardness of modified layer and carbonitride titanium coatings formed on samples from high speed cutting steel P6M5 is investigated. Combined processing consist of ion nitration in glow discharge plasma and arc plasma deposition of coatings in united cycle.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ γ - ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, Аз-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, ablasan@rambler.ru*

Введение. Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) в последние годы нашел широкое применение при исследовании электрофизических явлений в полупроводниках, диэлектриках, а также в различных приборах и элементах интегральных схем, изготовленных на основе указанных материалов [1]. Метод ТСД привлекает исследователей своей высокой информативностью, которая сочетается со сравнительной простотой технической реализации и обработки экспериментальных данных.

Определение механизма релаксаций неравновесного заряда в пленочных диэлектриках представляет большой научный и практический интерес в связи с широким применением диэлектрических пленок в микроэлектронике, электретной технике, электрофотографии и ряде других областей. Однако применительно к неполярным тонкопленочным полимерам многие вопросы, связанные с релаксацией неравновесного заряда, остаются невыясненными. В частности, не решена задача определения критериев отнесения процессов релаксации, известных в настоящее время, не выяснен вопрос о структуре энергетического спектра ловушек, ответственных за релаксацию заряда, и т.д. Все это затрудняет анализ и интерпретацию экспериментальных результатов [2–4].

Экспериментальная часть. Объектами исследования служили пленки полиэтилена низкой плотности ПЭНП марки 15803-020 с молекулярной массой $M_n=8 \cdot 10^4$, с молекулярной массой $M_n=3 \cdot 10^4$, а также полипропилена ПП марки 21060-16 с молекулярной массой $M_w=4 \cdot 10^5$, с молекулярной массой $M_n=15 \cdot 10^4$ со стабилизатором Nangard-10 с 590040 в количестве 0,5%.

Изотропные пленки, а также смеси ПЭНП и ПП разных соотношений готовили смешением исходных порошков на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэструдер с тремя регулируемые температурными зонами – 313,433,463 К.

Изотропные пленки получали прессованием экструдена в течение 30 мин при 473К и давлении 200 атм на подложке из полиимидной пленки. Пленки закаляли в воде при 303К сразу после прессования. Толщина образцов пленок и смесей составляла 100–120 мкм.

Исследуемые полимеры и их смеси заряжали с помощью униполярного коронного разряда: на коронирующие электроды в виде металлических игл с диаметром острия 0,4 мм и длиной 1 см подавали высокое напряжение (5–11 кВ) отрицательной полярности. Расстояние от коронирующих электродов до испытуемого образца, помещенного на заземленную стальную пластину, составляло 1 см.

Облучение полимеров и их смесей проводили в воздухе на изотопной установке 60Co, мощность дозы составляла 70 рад/сек.

Энергия активации вычислялась способом температурного положения максимума пика [1]. Приближенная формула для расчета энергии активации по температурному положению максимума пика согласно [1] имеет вид

$$E \cong 25KT_m,$$

где константа K – постоянная Больцмана $K=1,38 \cdot 10^{-23}$ дж/град.

Результаты и их обсуждение. Для определения роли зарядового состояния смесей полимеров как в изменении физико-механических свойств, так и в формировании электретного состояния были изучены спектры релаксации полимеров после коронирования. Полученные кривые ТСД исследованных смесей полимеров приведены на рис. 1–3.

Из рис. 1 видно, что для необлученных образцов ПЭНП и ПП температурные максимумы ТСД достаточно отличаются, а именно: высокотемпературный максимум полипропилена (рис. 1, кривая 1) и соответствующая ему энергия активации ($E= 0,67$ эв.) меньше по сравнению с аналогичным па-

раметром, полученным для ПЭНП ($E=0,87$ эв, рис. 1, кривая 2). Это показывает, что подвижность макромолекул изученного нами полипропилена больше в сравнении с подвижностью макромолекул ПЭНП.

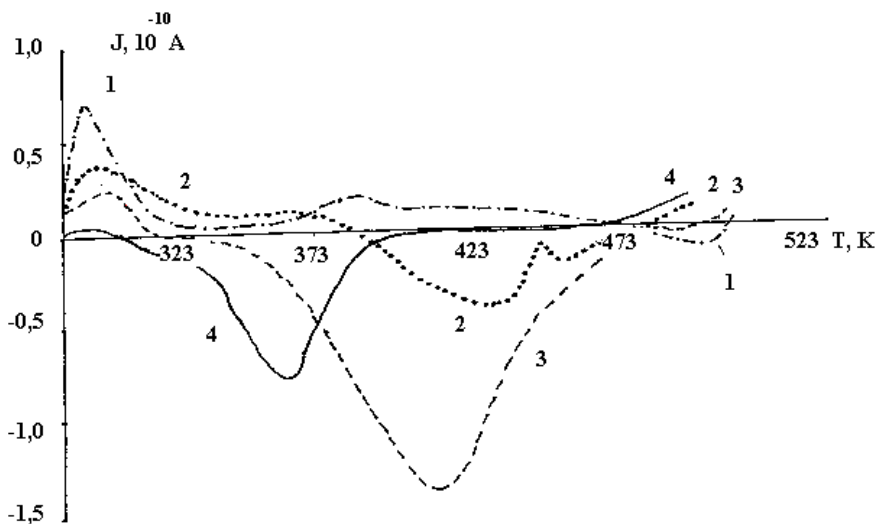


Рис. 1. Спектры ТСД пленок: 1 – исходный ПП; 2 – исходный ПЭНП; 3 – ПП облученный дозой 10 Мрад, 4 – ПЭНП облученный дозой 10 Мрад. $U_3=6$ кВ, $t_3=10$ мин

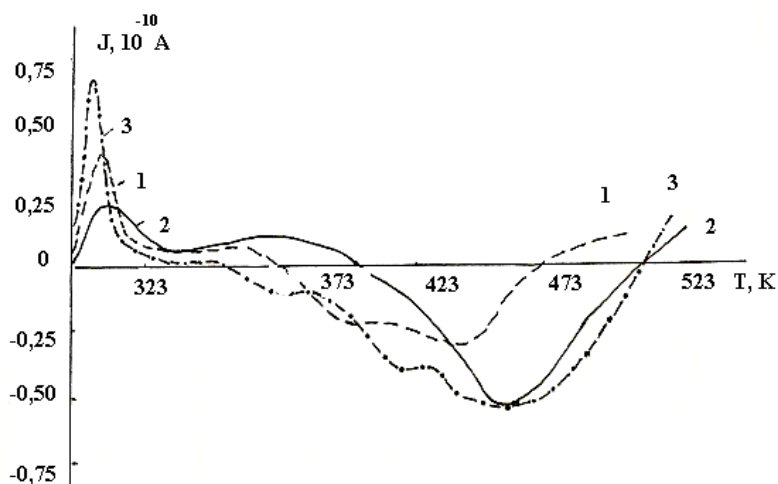


Рис. 2. Спектры ТСД смесей полиолефинов, составов: 1 – ПЭНП:ПП=90:10; 2 – ПЭНП:ПП =10:90; 3 – ПЭНП:ПП = 50:50. $U_3=6$ кВ, $t_3=10$ мин

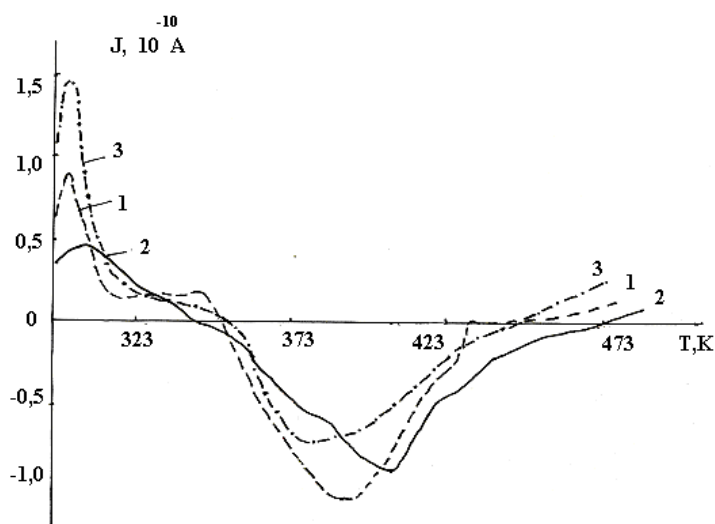


Рис. 3. Спектры ТСД смесей полиолефинов, облученных дозой 10 Мрад: 1 – ПЭНП:ПП=90:10; 2 – ПЭНП:ПП=10:90; 3 – ПЭНП:ПП=50:50. $U_3=6$ кВ, $t_3=10$ мин

Интересный результат получается для ТСД ПП и ПЭНП после облучения гамма-лучами дозой 10 Мрад. Многочисленные эксперименты показывают, что после облучения энергия активации высокотемпературного максимума ПЭНП по амплитуде растет (рис. 1, кривая 4), но заметно смещается в сторону низких температур.

Вместе с тем энергия активации высокотемпературного максимума уменьшается ($E=0,74\text{эВ}$). Противоположный результат получается в случае облучения ПП дозой 10 Мрад: температура максимума энергия активации растет (рис. 1, кривая 3, $E=0,84\text{эВ}$). Кроме указанного, следует отметить, что амплитуда и соответствующая ей величина заряда ТСД полипропилена значительно растут в случае облучения, по сравнению с необлученными образцами. Такое изменение спектров можно объяснить с учетом того, что в условиях действия гамма-облучения процессы макрорадикала образования и их окисления, а также возникновения связей между молекулами (сшивание) отличаются. Эти предварительные результаты показывают, что в процессе облучения подвижность макромолекул ПП заметно уменьшается, то есть для этого полимера процесс сшивания макромолекул является преобладающим процессом. Для ПЭНП процессы окислительной деструкции вдоль полимерной цепи преобладают над процессами сшивания его макромолекул. Для более детального изучения сделанного предположения изучены смеси этих полимеров. На рис. 2 показаны спектры ТСД композиции ПЭНП-ПП в следующих концентрациях: ПЭНП:ПП=90:10, рис. 2, кривая 1, ПЭНП:ПП=10:90, кривая 2, ПЭНП:ПП=50:50, кривая 3. Специфической особенностью отличия структур этих композиций с некоторым допущением является следующее: в первом композите матрицей является ПЭНП (дисперсионная среда), а ПП – диспергатор (рис. 2, кривая 1). Поэтому можно полагать, что в этой композиции в процессе облучения преобладающим эффектом является не сшивание между макромолекулами, а внутримолекулярные окислительно-деструктивные процессы. Экспериментальным подтверждением этого эффекта является практически неизменное значение энергии активации высокотемпературного максимума композиции ПЭНП:ПП с объемным содержанием диспергатора ПП в количестве 10 вес.%. Если в качестве исследуемого объекта использовать композиции ПЭНП:ПП=10:90, то в роли диспергатора выступает ПЭНП.

Учитывая, что ПП в условиях действия короны более интенсивно модифицируется, то можно полагать, что при коронировании в полипропиленовой фазе будет интенсивно происходить макрорадикалообразование и сшивание макромолекул. Подтверждением этого является заметное увеличение энергии активации ($E=0,97\text{эВ}$) высокотемпературного максимума ТСД данного композита, в котором диспергатором является ПЭНП (10 вес.%), а дисперсной фазой – полипропилен (90 вес.%).

Рассмотрим кратко закономерности структурной модификации композита ПЭНП:ПП=50:50. Из результатов ТСД спектров видно, что температура возникновения максимума этой композиции несколько сдвинута в сторону низких температур и характеризуется энергией активации $0,83\text{эВ}$. Если учитывать, что объемное содержание обоих компонентов композиции равно (50 вес.%), то с некоторым допущением можно полагать, что из-за окислительно-деструктивных процессов внутри макромолекул полиэтиленовой фазы и окислительно-сшивающихся процессов макромолекул в полипропиленовой фазе имеет место процесс приобретения полярности фаз. Степень полярности определяется свойствами полиэтилена и полипропилена. Однако можно с уверенностью предполагать, что приобретение некоторого дипольного момента фаз будет способствовать усилению межфазного взаимодействия, что выражается в увеличении высокотемпературного максимума этой композиции ($E=0,87\text{эВ}$). Высказанное предположение в некоторой мере подтверждается результатами исследования зарядного состояния указанных композиций после облучения гамма-лучами дозой 10 Мрад., рис. 3. Для композитов ПЭНП:ПП=90:10 после гамма-облучения энергия активации второго пика спектра ТСД заметно уменьшается. Для этой композиции матрицей является ПЭНП. Поэтому можно было предполагать, если окислительно-деструктивные процессы внутри макромолекулы не были бы ведущими процессами, то энергия активации этого пика должна быть близкой по значению с энергией активации исходного ПЭНП ($E=0,87\text{эВ}$).

Однако это экспериментально не подтверждается, так как энергия активации второго максимума облученной композиции равна $E=0,76\text{эВ}$. Композиты с соотношением ПЭНП:ПП=10:90, облученные дозой 10 Мрад, проявляют несколько другие свойства после их коронирования. Полагая, что процесс сшивания в этой композиции является преобладающим, легко можно понять механизм понижения молекулярной подвижности полипропиленовой фазы, ответственной за энергию активации второго максимума спектра ТСД. Практически одинаковые релаксационные процессы развиваются в композите ПЭНП:ПП=50:50 как в случае коронирования, так и при коронирования композитов, предварительно облученных дозой 10 Мрад. Однако предварительно облученные γ -лучами композиты характеризуются большей интенсификацией процессов деструктивного окисления и сшивания мак-

ромолекул обеих фаз композита, что сопровождается несколько уменьшением второго максимума ТСД ($E = 0,76\text{эВ}$) по сравнению с аналогичным композитом, моделированным коронированием, у которого энергия активации второго максимума спектра ТСД, $E = 0,83\text{эВ}$.

Высокотемпературные максимумы ТСД и энергии активации полиолефинов и их смесей

Образец	Энергия активации, эВ	Высокотемпературный максимум ТСД, T_m , К
Исходный ПП	0,67	382
ПП обл. дозой 10 Мрад	0,84	413
Исходный ПЭНП	0,87	433
ПЭНП обл. дозой 10 Мрад	0,74	361
Исходный ПП:ПЭНП=90:10	0,92	458
ПП:ПЭНП=90:10 обл. дозой 10 Мрад	0,81	405
Исходный ПЭНП:ПП=90:10	0,92	443
ПЭНП:ПП=90:10 обл. дозой 10 Мрад	0,81	391
Исходный ПЭНП:ПП=50:50	0,83	456
ПЭНП = Исходный ПЭНП:ПП=50:50 обл. дозой 10 Мрад	0,78	378

Как видно из таблицы, облучение дозой 10 Мрад приводит к уменьшению энергии активации и смещению высокотемпературного максимум ТСД в сторону более низких температур, за исключением исходного ПП, у которого возрастает энергия активации и высокотемпературный максимум ТСД сдвигается в сторону высоких температур.

Видно, что энергии активации, приведенные в таблице, меньше 1 эВ. Согласно [4], структурные дефекты типа карбонильных или двойных связей дают мелкие и промежуточные уровни захвата зарядов, лежащие на глубинах до 1 эВ, образующиеся в наших полимерах и их смесях под действием γ - облучения и коронирования.

Заключение. Таким образом, установлено, что положения максимумов спектров ТСД зависят от гамма-облучения и концентрационного соотношения компонентов смесей полиолефинов ПП и ПЭНП.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполаризованного анализа. М.: Наука, 1981. 176 с.
2. *Бойцов В.Г., Рычков А.А.* Определение механизма релаксации заряда в неполярных диэлектриках. ЖТФ. Т. 55. 1985. № 5. С. 881–886.
3. *Губкин А.Н.* Электреты. М.: Наука, 1978. 192 с.
4. *Сесслер Г.Н.* Электреты. М.: Мир, 1983. 487 с.

Поступила 24.11.08

После переработки 02.04.09

Summary

Polyolefine and their mixtures were studied under the influence of gamma irradiation in TSD spectrum. It was established that condition of TSD maximum spectrum depends on gamma irradiation and concentrated relation of components of polymers mixture.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ БУРОГО УГЛЯ КАК КОМПОНЕНТА ВОДНО-УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

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

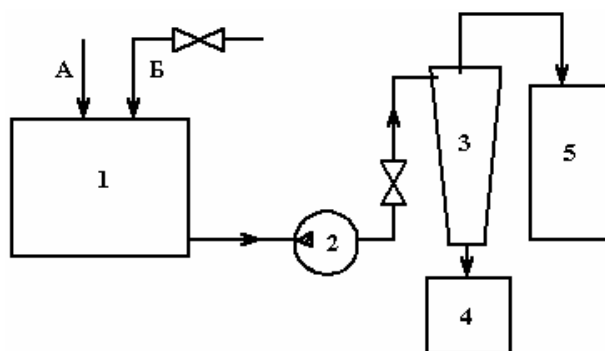
В настоящее время проблема совершенствования топливно-энергетического баланса Украины приобретает особую актуальность. Широкое внедрение нового вида жидкого топлива из угля - водно-угольного топлива (ВУТ), в том числе с добавками любого углеводного сырья (нефти, спиртов, метанола и других горючих жидкостей), может быть основой эффективной замены дорогих дефицитных естественных энергоносителей (естественного газа и нефти) на многих ТЭЦ и ГРЭС с минимальными капитальными затратами и с сохранением на необходимом уровне вредных выбросов в атмосферу.

Цель настоящей работы – провести экспериментальные исследования для определения возможности использования электроразряда как инструмента для дезинтеграции компонентов ВУТ и создания устойчивых водно-угольных суспензий.

Исходя из требований к производству водно-угольного топлива и анализа существующих способов и устройств измельчения угля [1] для электроразрядного измельчения и получения устойчивых суспензий необходимо выполнить следующие основные условия:

- обеспечить измельчение угля до фракционного состава от 0,2 мм и ниже, позволяющее разрушить зольные включения на границах зерен угля;
- обеспечить устойчивость суспензий за счет получения активированной дисперсной фазы тонкого помола (< 0,2 мм) и активированной фазы процесса термолиза воды, а также активных молекул H_2O_2 и O_3 и др.;
- обеспечить обезвоживание суспензий до содержания в них твердой фазы в пределах от 60 до 70%;
- обеспечить теплоту сгорания водно-угольной суспензии в пределах 16 МДж/кг за счет снижения зольности от 1 до 5% и при необходимости применения активных добавок от 1 до 2% общей массы суспензии;
- обеспечить требуемый выход готового продукта.

Для выполнения этих условий изготовлен специальный экспериментальный стенд (см. рисунок), позволяющий в режиме непрерывного потока измельчать бурый уголь до необходимой фракции. При этом контроль за максимальным выходом необходимого материала ведется по удельным затратам энергии в пределах 10 кВт·ч/т.



Блок-схема стенда: 1 – разрядная камера; 2 – насос; 3 – гидроциклон; 4 – сборник шламов; 5 – сборник суспензии; А – уголь; Б – вода

Для получения устойчивых суспензий установлен режим электроразрядной обработки компонентов водно-угольного топлива, обеспечивающий образование активной фазы и активной среды.

При электроразряде с соблюдением удельных затрат энергии в пределах 10 кВт·ч/т происходят термолит воды с образованием молекул H_2O_2 и O_3 , а также гомогенизация и диспергирование твердой фазы. В такой среде проявляется эффект электростатического отталкивания и структурно-механического барьера, что обеспечивает устойчивость водно-угольной суспензии.

Экспериментально установлено, что стабильность электроразряда в водно-угольной суспензии ограничена соотношением жидкой и твердой фаз. С одной стороны, в водно-угольном топливе соотношение жидкой и твердой фаз находится в пределах 1:3, а устойчивость разряда сохраняется при соотношении воды и угля в пределах 2:3. Таким образом, водно-угольная суспензия, полученная электроразрядным способом, требует обезвоживания. Эта операция производится с помощью гидроциклона, входящего в комплекс экспериментального оборудования.

Уголь разрушается электроразрядом по границам зерен, имеющих менее прочные характеристики, чем зерна угля. Поскольку вредные примеси скапливаются на границах зерен, одновременно с измельчением происходит обогащение водно-угольной суспензии за счет выпадения части примесей (зольности) в осадок. В результате обеспечивается необходимая теплота сгорания водно-угольной суспензии. При необходимости увеличения теплоты сгорания в водно-угольную суспензию добавляются активные высококалорийные добавки в пределах от 1 до 2%.

Для определения объема выходного продукта следует установить производительность технологической линии по изготовлению водно-угольной суспензии электроразрядом.

Возможность разрушения хрупких неметаллических материалов практически любой прочностью, в том числе электроразрядным способом, является экспериментальным фактом [2]. Однако при разработке технологии важное, а часто и принципиальное значение имеет производительность электроразрядного разрушения (измельчения) блоков хрупких материалов, имеющих максимальные размеры (от 100 мм и меньше), на фрагменты, не превышающие 3 мм. Под производительностью измельчения будем понимать массу разрушенного до заданных размеров материала, проходящего через зону измельчения за единицу времени. Время дробления блоков до заданных размеров зависит главным образом от их прочностных характеристик, параметров электрического разряда, частоты повторения разрядов, взаимного расположения осколков материала. Названные характеристики процесса измельчения в большей или меньшей степени имеют статистический характер, поэтому выполнить расчет процесса измельчения материала с детерминистических позиций не представляется возможным. Но оценку технологических параметров электроразрядного измельчения (радиуса разрушения, производительности, времени обработки) можно дать на основе ряда предположений:

- трещины в осколках возникают вблизи мест их взаимного контакта вследствие концентрации напряжений;
- измельчение материала происходит в результате превышения касательными напряжениями предела прочности материала на сдвиг (скалывание) [3];
- в результате электрического разряда осколки материала, находящиеся в зоне измельчения, делятся на две равные части;
- начальный объем осколков равен объему зоны измельчения;
- объем зоны измельчения V_d определяется расстоянием между электродами l и радиусом зоны измельчения R_d , то есть:

$$V_d = \pi \cdot l \cdot R_d^2; \quad (1)$$

- при достижении заданных размеров осколков (a_{min}) они удаляются из зоны измельчения.

С учетом принятых допущений, формулу оценки производительности измельчения хрупких материалов электрическими разрядами можно получить в следующей логической последовательности.

Объем осколков после n разрядов будет составлять:

$$V_n = V_d / 2^n, \quad (2)$$

тогда

$$n = l \cdot n \left(\frac{V_d}{V_n} \right) / 2l \cdot n. \quad (3)$$

Начальный (a_0) и конечный (a_{min}) размеры осколков свяжем с их объемами соотношениями

$$a_0 = \sqrt[3]{V_d}; \quad a_{min} = \sqrt[3]{V_n}, \quad (4)$$

тогда формулу (3) можно преобразовать к виду:

$$n = 1,443 \cdot \ln \left[(a_0 / a_{min})^3 \right]. \quad (5)$$

При частоте электрических разрядов f осколки материала, находящиеся в объеме V_0 , достигают размеров a_{min} за время

$$t = n / f, \quad (6)$$

и вследствие этого объемный расход материала через зону измельчения составит:

$$V_R = V_d / t. \quad (7)$$

Так как разрядных промежутков может быть k , а плотность материала равна ρ , массовый расход материала через зону измельчения (производительность измельчения) определяется зависимостью

$$G_n = k \cdot \rho \cdot V_d / t, \quad (8)$$

или, с учетом (1) и (6), окончательно получим

$$G_n = \frac{\pi \cdot k \cdot \rho \cdot f \cdot l \cdot R_d^2}{1,443 \cdot \ln \left(\pi \cdot l \cdot R_d^2 / a_{min}^3 \right)}. \quad (9)$$

Анализ формулы (9) показывает, что производительность электроразрядного измельчения определяется шестью параметрами. Пять из них зависят от условий электрического разряда и конструкции разрядной камеры. Определение их величин не представляет затруднений.

Величина R_d (радиус зоны измельчения) определена экспериментально в зависимости от прочности материала [4]:

$$R_d = \sqrt{\frac{P}{\sigma_{сж}}} \cdot 10^{-2}. \quad (10)$$

Таким образом, по параметрам разрядной камеры и радиусу зоны разрушения установлена производительность электроразрядного производства водно-угольной суспензии. Для экспериментальной установки производительность достигает 1,5 т/ч.

Описанный комплекс является экспериментальным и проходит опытно-промышленное опробование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороших И.К. Производство и использование водно-угольного топлива. М.: Изд-во Академии горных наук, 2001.
2. Ризун А.Р. Технология разрушения неметаллических материалов электровзрывом // Тез. докл. «Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности». Николаев, 1992.
3. Лысенко М.П. Состав и физико-механические свойства грунтов. М., 1980.
4. Денисюк Т.Д., Ризун А.Р. Методика определения зон и объемов электроразрядного разрушения форм и стержней // Электронная обработка материалов. 2005, № 4. С.

Поступила 07.02.09

Summary

The mode of electro discharge treatment of components of water-coal fuel is experimentally set for the receipt of steady suspensoidss. The method of calculation of the productivity of grinding down of brown coal an electro-bit method is offered. Parameters, influencing on the productivity of grinding down, are rotined. It is set that the radius of area of grinding down can be certain by an experimental method depending on complication of material.

ИНФОРМАЦИЯ

1-е информационное сообщение

**Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Институт прикладной физики АН Республики Молдова (Кишинев)
НИИ Физики ОНУ им. И.И. Мечникова (Украина, Одесса)
Московское физическое общество
Московский энергетический институт
Владимирский государственный университет**

04.06. – 08.06. 2009 года

**В Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова
будет проходить очередная конференция**

«Волновая электрогидродинамика проводящей жидкости.

Долгоживущие плазменные образования и малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере».

Принимаются заявки на доклады по следующим направлениям.

Электрогидродинамика:

1. Электродиспергирование жидкости.
2. Капиллярные осцилляции (линейные и нелинейные) и устойчивость заряженных капель и струй.
3. Линейные и нелинейные волны на заряженной поверхности раздела несмешивающихся сред.

Долгоживущие плазменные образования и малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере:

4. Шаровая молния: статистическая обработка описаний наблюдений в естественных условиях; экспериментальное и теоретическое моделирование.
5. Описания экспериментов по получению долгоживущих плазменных образований в лабораторных условиях.
6. Экспериментальное и теоретическое исследование свойств эрозивной плазмы.
7. Малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере (огни Св. Эльма, четочная молния, плоская молния и т.п.).

К началу конференции планируется издание сборника трудов.

Тексты докладов, копии квитанций об оплате оргвзноса в размере 500 рублей и заявки на участие в работе конференции, содержащие названия докладов, фамилии авторов, их ученые степени, звания, адреса (рабочий, домашний и электронный) присылать до 15 марта 2009 года по электронной почте: grig@uniyar.ac.ru, shir@uniyar.ac.ru. Или почтой по адресу: Россия. 150000. Ярославль, ул. Советская, 14, ЯрГУ им. П.Г. Демидова. Григорьеву Александру Ивановичу. В заявке необходимо указать, какая оргтехника потребуется для выступления: кадоскоп, мультимедиа-проектор, компьютер, телевизор, DVD - видеоплеер.

Текст доклада для сборника трудов конференции должен быть подготовлен в редакторе Microsoft Word, математические формулы набирать в Equation-3 или в MathType в версиях до 5.2a. Имя файла — это фамилия докладчика, набранная латинскими буквами. Объем доклада – до трех страниц формата А4 (210x297 мм) с полями 20 мм со всех сторон. Основной шрифт Times New Roman, размер – 14 пт, межстрочный интервал — одинарный, абзац – 10 мм. Перенос слов не допускается. Графический материал должен быть вставлен в текст в виде вордовских файлов. При превышении объема доклада (указанных трех страниц), авторы в дополнение к оргвзносу платят по 100 рублей за каждую дополнительную страницу.

Доклад начинается с заголовка, набранного прописными полужирными буквами, в следующей строке – фамилии авторов нормальным шрифтом; далее с новой строки курсивом – наименование организации, в которой работают авторы, город, E-mail. Абзацный отступ в заголовке отсутствует. Ссылки на литературные источники оформляются без заголовка в виде нумерованного списка в порядке цитирования, по правилам, принятым в «Журнале технической физики».

Оплату оргвзноса, доплаты за публикации докладов с объемом, превышающим три страницы, производить почтовым переводом по адресу: 150040, Ярославль, пр. Октября, дом 17 «Д», лаб 29, Корниенко Денису Олеговичу.

Проживание – в гостиницах г. Ярославля и в общежитии гостиничного типа, в комнатах на два и три человека. Ориентировочная цена суточного проживания в гостинице – 1000 руб., в общежитии – 400 руб.

Дизайн ювелирных изделий и электрохимия: от моды до методов электрохимического полирования

Рецензия на монографию С.И. Галанина «Дизайн ювелирно-художественных изделий с использованием электрохимической отделки поверхности металлов импульсными токами». Изд. КГТУ. 2008. 173 с.

Слова великого русского ученого о том, как «широко простирает химия руки свои в дела человеческие», находят очередное подтверждение при знакомстве с недавно вышедшей в издательстве Костромского государственного технологического университета (г. Кострома, Россия) монографии С.И. Галанина «Дизайн ювелирно-художественных изделий с использованием электрохимической отделки поверхности металлов импульсными токами». Речь в ней идет о малоизвестных ранее возможностях применения электрохимического полирования импульсными методами. И в этом несомненная заслуга автора. Указанное направление исследований и разработок в настоящее время активно развивается, о чем можно судить в том числе и по публикациям в журнале «Электронная обработка материалов».

Когда читаешь первую главу этой относительно небольшой книги «Связь характеристик поверхности металлов с дизайном и модой ювелирно-художественных изделий», проникаешься еще большим уважением не только к искусству ювелиров, но и о электрохимической науке как таковой. Ведь она вторгается в искусство и становится как бы рядом с ним, оставаясь все-таки наукой (в данном случае – прикладной). И с радостью для себя узнаешь (а познание всегда доставляет радость, в особенности тем, кто к нему стремится), что мода в ювелирном деле (вернее, искусстве) своеобразна и сильно отличается от моды в одежде например. У моды на ювелирные изделия, если выражаться языком точных наук, существенно более высокая постоянная времени. Она меняется с меньшей скоростью. Но меняется! А значит, и методы обработки изделий должны меняться и совершенствоваться. «Модный и прогрессивный ювелир должен находить баланс между роскошью и стилем, новизной и постоянством» - читаем в этой книге слова известного итальянского дизайнера М. Ланца.

Изменения в моде, все увеличивающееся разнообразие цветовых оттенков благородных металлов, совершенствование форм ювелирных изделий диктуют совершенствование методов их обработки. И электрохимические методы находят свое место среди них, что достаточно наглядно показано в монографии. Читателю небезынтересно будет узнать, вследствие каких изменений химического состава, скажем, розовое золото отличается от зеленого, а также о том, что в ювелирной промышленности существует и используется золото таких необычных цветов, как черное, пурпурное, коричневое и голубое. Показаны все расширяющиеся возможности создания и обработки украшений из стали, платины, палладия, серебра различных оттенков. И в полном соответствии с требованиями стиля и моды инновационные производственные материалы и методы их обработки должны сочетаться с традиционными.

Главы со второй по пятую посвящены описанию результатов исследования возможностей электрохимических методов управления микрогеометрическими и отражательными характеристиками различных ювелирных материалов: золота 585-й пробы, серебра 925-й пробы, меди и ее сплавов. Заключительные шестая и седьмая главы – описанию технологических особенностей дизайна ювелирных изделий, а также электрохимической технологии и оборудования для их изготовления с учетом формы и технологии обработки поверхности.

Настоящая рецензия не претендует на глубокий и всесторонний анализ предложенных методов электрохимического полирования и их значимости применительно к обработке ювелирных изделий. Но что можно констатировать, так это добротность и научную обоснованность разрабатываемых методов. И думается, что сделанное в монографии

обобщение результатов исследований является свидетельством того, что данное направление является очень молодым, только начинающим развиваться.

Нельзя не отметить и ряд недостатков книги. В ней необходимо было представить теоретические основы электрохимического полирования. Автор ограничился ссылками на ставшие уже классическими монографии В.И. Лайнера (Машгиз, 1947 г.), П.В. Щиголева (Изд. АН СССР, 1959 г.), П. Жаке (русский перевод. ГНТИ черной и цветной металлургии, 1959 г.), С.Я. Грилихеса (Машиностроение, 1987 г.). Однако более современные исследования, например проф. Д. Ландольта (Швейцария), посвященные теоретическим проблемам электрохимического полирования вообще и нержавеющей сталей в частности, в монографии не отражены. Отсутствие связи с этими работами значительно ограничивает возможности анализа и трактовки экспериментальных результатов, представленных автором.

Другое замечание касается не содержания, а формы, а именно – библиографического описания (списка цитируемой литературы). Рецензент не впервые сталкивается с формой, которая не применяется в научной литературе. Обычно использующие подобную форму представления списка литературы ссылаются на соответствующий ГОСТ. Однако в существующем в настоящее время ГОСТе на библиографическое описание (ГОСТ 7.1 - 2003) прямо сказано, что он не распространяется на библиографические ссылки. То есть это ГОСТ для библиотекарей, а не научных изданий. Любопытно, что, как правило, такая форма библиографического описания не используется в работах, выполненных в центральных университетах и издательствах. Это замечание не является второстепенным, в особенности если учесть, какое значение в настоящее время уделяется научным сообществом цитируемости в научно-исследовательских работах.

В целом же рецензируемая монография представляет собой заметное явление в литературе, посвященной современной технической электрохимии и, думается, займет достойное место на рабочих столах и в библиотеках не только специалистов в области художественной обработки материалов, но и электрохимиков, а также специалистов в области технологии обработки материалов более широкого профиля.

А.И. Дикусар