

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

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДЕНЕЖНЫХ КУПЮР

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

Приведенная работа состоит из двух частей, в первой изложена идея высокого уровня защиты купюр, а во второй – технологические аспекты реализации метода.

Часть первая

Идея использования процессов, даже теоретически не поддающихся полному управлению, для высокоуровневой защиты документов не нова. Ещё в конце 1960 годов С. Виснер предложил использовать фотоны с заданными поляризованными состояниями [1]. Технологически идея не реализуема и по сей день, тем не менее предложение С. Виснера действительно было блестящим, хотя бы потому, что на его основе со временем развились новые подходы в криптографии, которые дают надежду разработать, рано или поздно, простые и дешевые технологии изготовления бумажных денег с высочайшим уровнем защиты.

А теперь обсудим не технологию защиты бумажных купюр, а физический эксперимент, проведенный в 1989 году, с помощью которого была еще раз подтверждена интерференция электронов [2]. В этом эксперименте сотрудники Лаборатории перспективных исследований фирмы Хитачи, возглавляемой А. Тономурой, и Университета Гакушуин в Токио пропускали поток электронов через проницаемый барьер, эквивалентный экрану с двумя щелями. После прохождения через барьер каждый электрон попадал на флуоресцентный экран, вызывая короткую вспышку света. Наблюдая за каждой вспышкой, японские экспериментаторы могли фиксировать место попадания каждого электрона. В этом дорогостоящем эксперименте использовались современные позиционно-чувствительные системы счетчиков электронов. Полученные результаты, подтверждающие волновую природу материи, приведены на рис. 1.

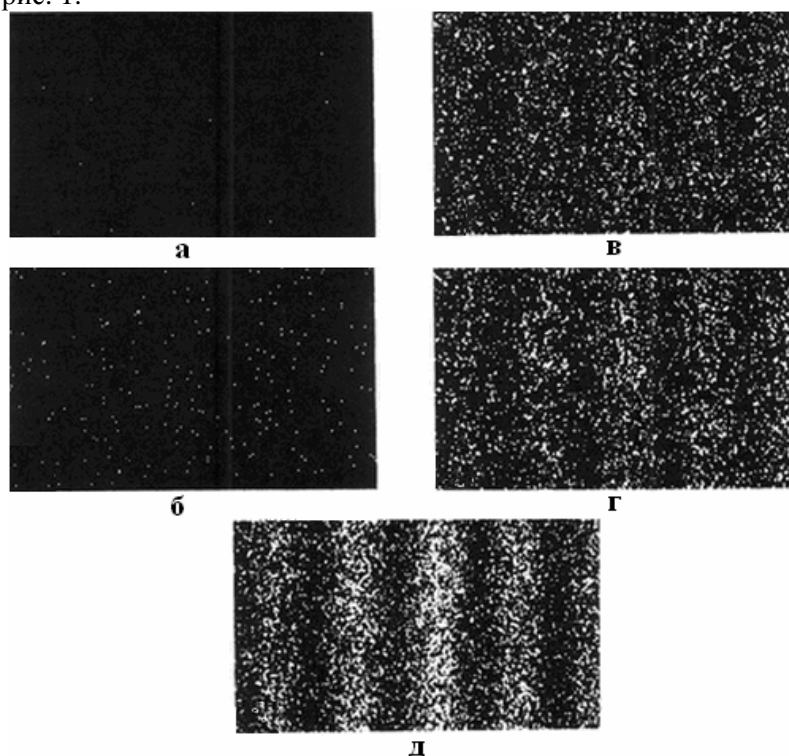


Рис. 1. Экспериментальное подтверждение существования волн материи

Вначале (рис. 1,а – 10 попаданий электронов в мишень, рис. 1,б – 100 попаданий) кажется, что эти вспышки распределены более или менее равномерно по мишени-экрану.

Но со временем начинают появляться намеки на определенную картину (рис. 3,в – 3000 попаданий). Возникают ощущения, что вспышки предпочитают появляться в одних местах и избегать другое места экрана (рис. 3,в).

На четвертой и пятой экспозициях (рис. 1,г и рис. 1,д – 20000 и 70000 попаданий электронов в экран соответственно), полученных при значительном увеличении «времени экспонирования» ощущения, превращаются в экспериментальный факт – на мишени появляется чередующий ряд параллельных полос, подтверждающих интерференцию электронов.

Является ли этот эксперимент технологией, которая позволяет создавать бумажные купюры с высочайшим уровнем защиты? Нет, это всего лишь физический эксперимент, делающий намек на то, в какую сторону нужно развивать технологию. Цена вышеописанного эксперимента чрезвычайно высока и многократно превышает стоимость изготовления купюры наиболее часто употребляемого номинала. Технология изготовления бумажной купюры с высоким уровнем защиты должна быть в тысячи раз дешевле и составлять доли процента от номинала купюры.

Результаты и обсуждение

А теперь перейдем к описанию другого физического эксперимента [3], который действительно открывает в перспективе путь к созданию новой технологии.

Схема его проведения чрезвычайно проста. В бумаге электроразрядным способом пробиваются небольшие отверстия. Затем эти образцы сканируются на просвет на обычном сканере и сохраняются в базе данных. Полученные картинки обсчитываются на компьютере, и вычисляется ряд параметров в расположении пятен.

В большинстве экспериментальных работ в этой области [4] описываются особенности физических процессов в межэлектродном промежутке, внимание исследователей на информационные возможности этих технологий [5] ранее практически не обращалось.

Немаловажный фактор, позволяющий легко сканировать места электрического пробоя на бумаге, – это то, что на площадь для пробоя наносился круг черного цвета лазерным принтером. Внутри этого круга предположительно при создании документа строгой отчетности наносится также индивидуальный цифровой код (рис. 2). При отсутствии индивидуального цифрового кода невозможно построить базу данных из-за серьезных математических трудностей, возникающих при использовании распознавания образов. База данных строится на совмещении цифровой и волновой (индивидуальной матрицы) информации. По цифровому коду находится документ в базе данных, а по индивидуальной матрице проверяется, поддельный документ или нет. Типичный документ, содержащий индивидуальный цифровой код и индивидуальную картинку, полученную с помощью электрических пробоев, приведен на рис. 2.



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

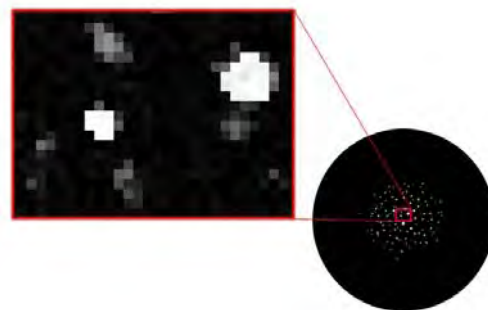


Рис. 3. Типичная индивидуальная картинка, экспериментально полученная с применением электроразрядной технологии

На рис. 3 приведена типичная индивидуальная картинка (без цифрового кода), из которой следует не только индивидуальность картинки в целом, но и неповторимость каждого из пятен.

Эта типичная картина (рис. 3) мало отличается от рис. 1,б. Отличие в том, что эксперимент предельно прост и технологичен, а результаты реализуются не на экране дисплея, а непосредственно на бумажном носителе.

Теоретически вероятность повтора матрицы при индивидуальной обработке оценивалась в 10^{-400} . С позиции уровня защиты эта величина равна бесконечности. Технологический аспект проблемы показывает, что бесконечность и 10^{-400} – слабо отличимые понятия.

Нуждается ли эта технология в разработке нового специализированного оборудования? Как ни странно, но нет. При наличии серийного высоковольтного трансформатора на 20–25 кВ и дополнительных общедоступных электротехнических деталей, за 15 минут собирается оборудование для изготовления идентификационной метки. Затраты на разработку и изготовление такого оборудования ничтожны по сравнению с возможными финансовыми потерями [6]

При изготовлении денежных купюр важным признаком можно считать совмещение перфораций, полученных электроразрядным способом, с уже известными полиграфическими способами защиты. Для этого перфорации располагают рядом с цифровым кодом денежной купюры или водяным знаком (рис. 4).

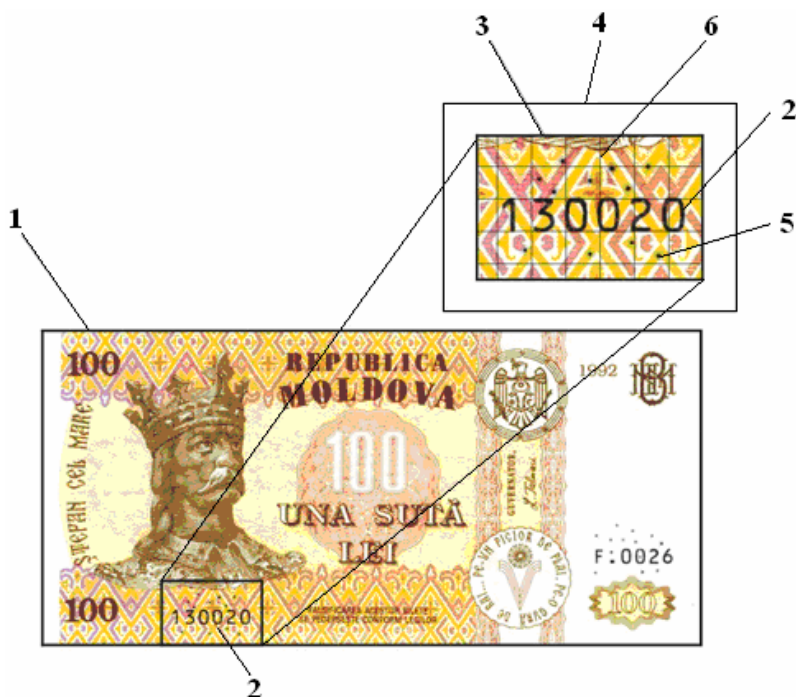


Рис. 4. 100 лев – денежная купюра Республики Молдова: 1 – бумажная основа с водяным знаком, 2 – цифровой код купюры; 3 – информационно-защищенный участок, 4 – декартова система координат, 5 – перфорации, выполненные электроразрядным способом, 6 – защитный прозрачный слой

Признаков подлинности банкнот достаточно много. Это скрытые радужные полосы; ныряющие металлизированные нити, которые видны на оборотной стороне банкноты в виде блестящих прямоугольников, образующих пунктирную линию, защитные волокна, рельефные изображения, скрытые изображения, водяные знаки, микротекст и т.д. В последнее время (модификации образца 1997 года) Банк России вводит новый идентификационный признак – микроперфорации. Но нам известно, что микроперфорации на 1000- и 5000-рублевых банкнотах России сделаны не электроразрядным способом, а чисто механически, с помощью игл. На 1000-рублевой купюре Банка России с помощью микроперфораций наносится номинал купюры – цифры 1000. Электроразрядным способом это сделать невозможно. Как правило, это считается технологическим недостатком. Но в области идентификации такой «недостаток» становится технологическим преимуществом. На всех банкнотах России – один и тот же рисунок, изображающий номинал купюры. В электроразрядной технологии это случайный неповторимый набор перфораций. Поэтому о такой технологии можно говорить в открытой печати. Технологию легко реализовать, а повторить дважды невозможно. При рассмотрении

банкноты России против источника света на ней видно обозначение номинала, сформированное микроотверстиями (рис. 5). В случае применения электроразрядного процесса – это случайный набор перфораций. Проверка на подлинность осуществляется путем сравнения набора случайно разбросанных перфораций с аналогичным набором, хранящимся в базе данных.

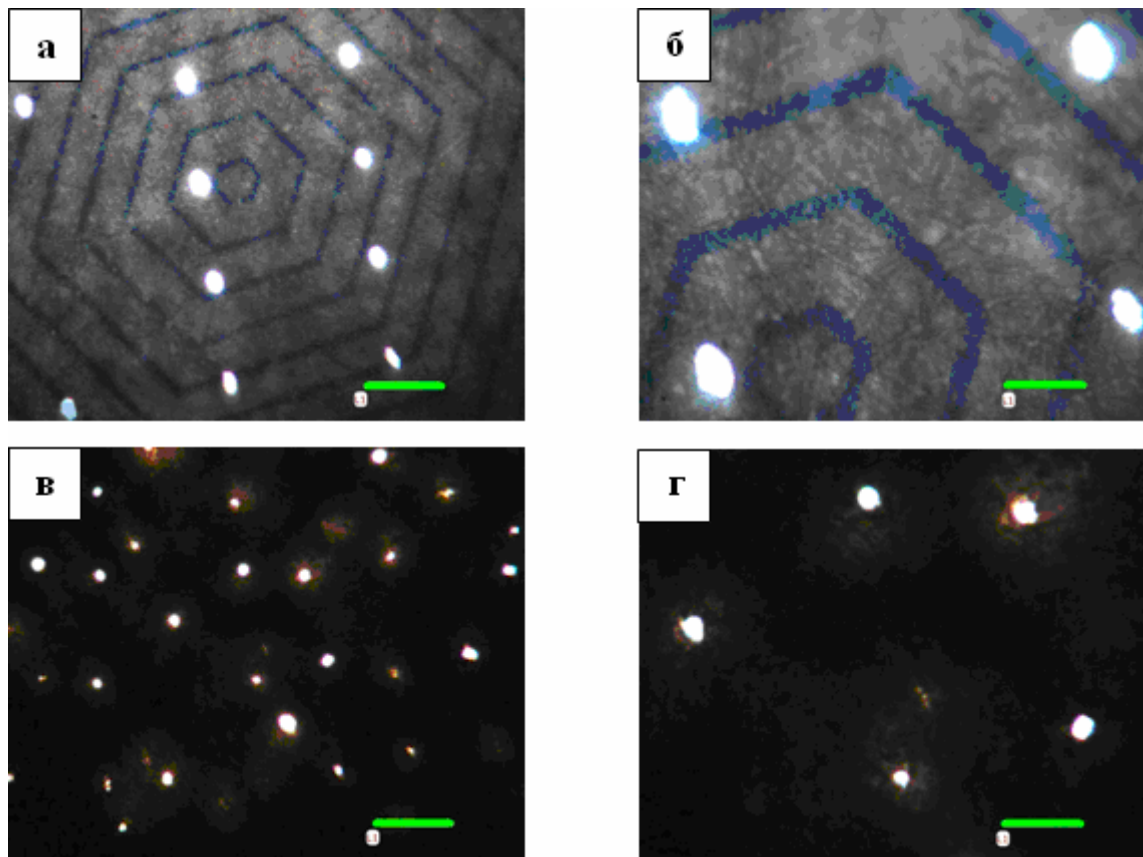


Рис. 5. Перфорации на банкноте Российской Федерации номиналом в 1000 рублей (а и б) – видна полиграфическая защита в виде шестигранников. Электроразрядные перфорации (в и г). Размер реперного отрезка в 200 микрон (а и в) и в 500 микрон (б и г)

Часть вторая

В работах [3, 6] при анализе площадей использовался подход прямого подсчета пикселей, входящих в кольцо. Такой подход обладает рядом недостатков. Он позволяет считать только суммарную площадь пятен по кольцам и выявлять стохастические волны, но не дает возможности подсчитывать количество и координаты отдельных пятен, что резко сужает возможность исследования стохастичности процесса. Поэтому закономерен переход к программе, с помощью которой можно рассчитывать статистические характеристики каждого отдельного пятна. Для этого обычно применяется следующая последовательность шагов. Первое – бинаризация изображения по одному из известных методов (У. Ниблэк, Н. Отс, Дж. Бернсен и др. [7]) с целью получения изображения с резкими границами пятен (рис. 6). При бинаризации изображения яркость каждого пикселя сравнивается с пороговым значением яркости. Если значение яркости пикселя выше значения яркости порога, то на бинарном изображении соответствующий пиксель будет «белым» или «черным» в противном случае.

Второе – выделение отдельных пятен на изображении при помощи рекурсивного или итеративного алгоритмов. Суть итеративного метода заключается в последовательном сканировании изображения с классификацией белых пикселей по принципу связности. В результате получается матрица, в которой все пиксели каждого пятна обозначены каким-то числом, которое можно также считать порядковым номером пятна (рис. 7).

Третье – расчет статистических характеристик отдельного пятна площади, координат центра, дисперсии, скоса и эксцесса. Исходное изображение и набор рассчитанных характеристик можно сохранить в базе данных для применения в работе системы защиты.

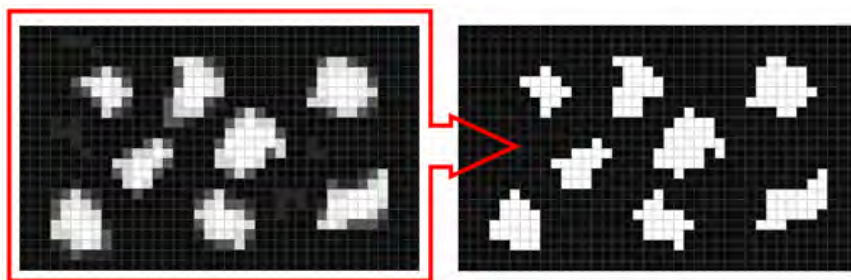


Рис. 6. Изображение до и после бинаризации

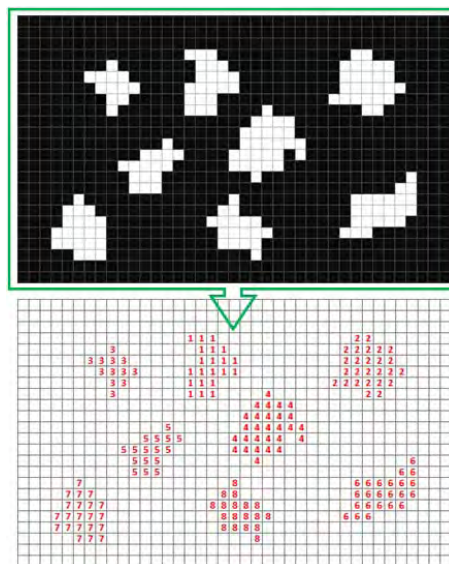


Рис. 7. Выделение отдельных пятен

Заключение

Предложена принципиально новая технология защиты бумажных купюр и документов с высоким уровнем защиты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiesner S. Conjugate coding // Sigact News. 1983. Vol. 15. № 1. P. 78–88.
2. Tonomura A., Endo J., Mamsuda T., Kawasaki T., and Exawa H. Demonstration of single – electron buildup of an interference pattern. Amer. J. Phys. Vol. 57. pp. 117-120. 1989.
3. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н., Недиогло В.Г. Электроразрядная технология защиты документов особой важности (строгой отчетности) // Электронная обработка материалов. № 2. 2008. С. 4–10.
4. Петер Г. Электронные лавины и пробой в газах. Перевод с английского под редакцией В.С. Комелькова. М.: Мир, 1968. 390 с.
5. Шкилев В.Д. и др. Патент Республики Молдова № 3389 «Способ идентификации объектов». MD-ВОПІ №8, 2007, с. 51.
6. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н. Новые информационные технологии при изготовлении бумажных купюр с квантовым уровнем защиты. International Conference «Information and Communication Technologies 2009 ICT Chisinau, Republic of Moldova, p. 186–188.
7. Федоров А. Бинаризация черно-белых изображений: состояние и перспективы развития. <http://iu5.bmstu.ru/~philippovicha/ITS/IST4b/ITS4/Fyodorov.htm>.

Поступила 21.10.09

После переработки 28.01.10

Summary

New information technologies for manufacturing of paper banknotes with a high level of protection are presented. The method of documents database formation on the basis of association of the wave and digital information is offered.

С.А. Силкин*, С.С. Белевский**, А.С. Градинарь*, В.И. Петренко**,
И.В. Яковец*, Н.И. Цынцару**, А.И. Дикусар**

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.
III. МИКРО- И МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЯ, СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

* Приднестровский университет им. Т.Г. Шевченко,

ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

** Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

Необходимость в исследовании состава покрытий и их функциональных свойств, определяемых, в частности, составом, а также таких технологических показателей, как качество поверхности (ее шероховатость) и рассеивающая способность (РС) электролита, то есть в оценке закономерностей микро- и макрораспределения скоростей осаждения, обусловлена возможностью широкого практического использования электролитических кобальт-вольфрамовых покрытий как альтернативы хромовым [1–7]. От микро- и макрораспределения скоростей осаждения по обрабатываемой поверхности зависит изменение состава, морфологии, структуры, а следовательно, свойств покрытий. Исследование этих показателей в контролируемых гидродинамических условиях позволит существенно расширить объем информации о технологических возможностях таких поверхностей, что и служит целью настоящей работы, которая является продолжением ранее опубликованных [8, 9], посвященных исследованию роли гидродинамических условий (условий ионного массопереноса) в формировании свойств таких покрытий.

Методика исследования

Состав электролита и его характеристики. В настоящей работе использовали электролит следующего состава (моль/л): Na_2WO_4 – 0,2; CoSO_4 – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65 (pH = 6,8). Температура осаждения -60°C . Использование именно этого электролита при указанной температуре обусловлено уникальными свойствами (коррозионными и механическими) покрытий, получаемых из названного раствора [2–7, 10]. Следует отметить также, что электролит указанного состава использован в предыдущих работах этого цикла [8, 9], посвященных роли гидродинамических условий в формировании покрытий из кобальт-вольфрамовых сплавов с определенным составом и свойствами. Для контроля гидродинамических условий осаждения необходим расчет критерия Рейнольдса, для чего помимо скоростей вращения и характерного линейного размера, нужны величины кинематической вязкости этого раствора при температуре осаждения, которая по результатам измерений была равна $0,72 \cdot 10^{-2}$ см²/сек.

Электрод, ячейка и методы подготовки поверхности перед электроосаждением. Электродом служил вращающийся цилиндрический электрод (ВЦЭ), но в отличие от описанного в [8, 9] применялся вариант „ячейки Хуллы с ВЦЭ”, описанный в [11–13].

Использование этой схемы позволяло получить распределение плотностей тока (скоростей электрохимических процессов) по поверхности ВЦЭ. Первичное распределение тока (то есть распределение, не осложненное дополнительными поверхностными процессами) применительно к рассматриваемой геометрии ячейки определяется следующим соотношением [12, 13]:

$$\frac{i_{(x/h)}}{i_{cp}} = \frac{0,535 - 0,458(x/h)}{\{0,0233 + (x/h)^2\}^{1/2}} + 8,52 \cdot 10^{-5} \exp\{7,17(x/h)\}, \quad (1)$$

где h – высота ВЦЭ, x – текущее расстояние по поверхности ВЦЭ, i_{cp} – средняя плотность тока на ВЦЭ.

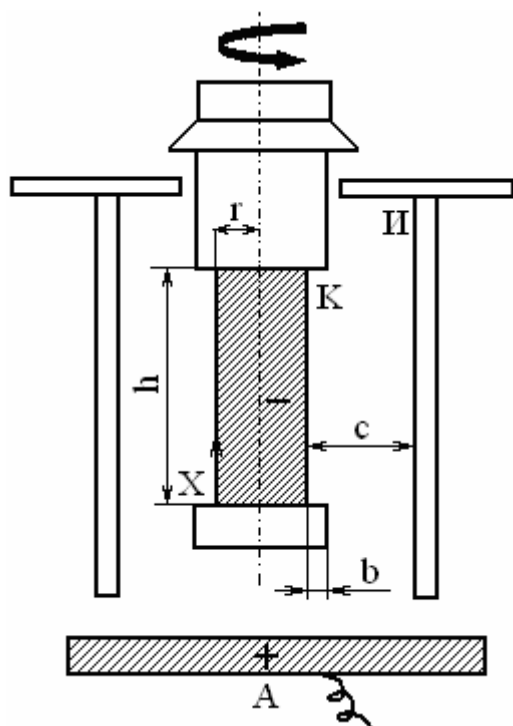


Рис. 1. Схема ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом

Известно [14], что при $Re \geq 200$ на электроде подобного типа достигается турбулентный режим течения, а плотность предельного диффузионного тока (скорости ионного массопереноса) на таком электроде определяется соотношением

$$i_{np} = 0,079 \cdot nFC_0 \alpha (\omega r / \nu)^{-0,3} (\nu / D)^{-0,644}, \quad (2)$$

где ω – частота вращения ВЦЭ (c^{-1}), r – его радиус (см), ν – коэффициент кинематической вязкости ($cm^2 \cdot c^{-1}$), D – коэффициент диффузии восстанавливающегося иона ($cm^2 \cdot c^{-1}$). Общий объем электролита в ячейке был равен приблизительно 300 мл. Ячейку термостатировали с помощью змеевика с нагревающей жидкостью, расположенного за пределами экранирующего цилиндра И (рис. 1).

В экспериментах с неподвижным цилиндрическим электродом при нулевой скорости вращения число Re было равно 0. Минимальная скорость вращения ВЦЭ в данной работе была равна 280 об/мин, что соответствовало числу Рейнольдса, равному приблизительно 1000. Таким образом, при использовании ВЦЭ во всех случаях режим течения был развитым турбулентным, что позволяло считать поверхность электрода равнодоступной в отношении процессов массопереноса. Что же касается первичного распределения тока, то оно подчинялось уравнению (1).

Электрохимические измерения в ячейке Хулла с ВЦЭ проводили с использованием латунных электродов длиной 30 мм. Поскольку целью было исследование распределения скоростей осаждения по длине электрода, на нем отмечали 7 равнорасположенных точек, относительно которых определяли все характеристики.

В таблице приведены значения плотностей тока, рассчитанных в соответствии с уравнением (1) для ВЦЭ с описанной выше геометрией при условии первичного распределения тока для различных средних плотностей тока. Эксперименты проводили в гальваностатических условиях при средних плотностях тока 0,5, 1 и 2 А/дм².

Согласно этим данным плотность тока при его первичном распределении изменяется по длине электрода в 12 раз для точек поверхности, расположенных на ВЦЭ в интервале значений x/h 0,1–0,91, что позволяет в одном эксперименте оценить изменение характеристик в достаточно широком диапазоне плотностей тока. При изменении средней плотности тока в 4 раза максимальное различие крайних значений исследованных плотностей тока достигает 48 раз. При $x/h=0,37$ локальное значение плотности тока равно значению средней плотности последнего.

Значения плотностей тока первичного распределения (A/dm^2) в ячейке Хулла с ВЦЭ

№ точки	Положение, x/h	Средняя плотность тока, A/dm^2		
		0,5	1	2
1	0,1	1,5	3	6
2	0,24	1	2	4
3	0,37	0,5	1	2
4	0,51	0,375	0,75	1,5
5	0,64	0,25	0,5	1
6	0,77	0,165	0,33	0,66
7	0,91	0,125	0,25	0,5

Электроосаждение при выбранной средней плотности тока и скорости вращения ВЦЭ тока проводили при постоянном количестве электричества, равном 60 Кл/см^2 . По разнице массы образца до и после опыта определяли средние значения выхода по току при различных скоростях вращения (числах Re). Выход по току рассчитывали исходя из теоретического электрохимического эквивалента сплава, равного $0,311 \text{ мг/Кл}$. Изменение состава сплава может дать ошибку не более 1%.

В каждом эксперименте после электроосаждения определяли среднюю толщину покрытия в 7 точках, положение которых приведено в таблице. По методу, предложенному в [13, 15], на основе распределения толщин осажденных слоев при различных значениях x/h определяли РС электролита при фиксированных скорости вращения цилиндра и средней плотности тока.

Методы анализа покрытия и определения его механических свойств. Образец с нанесенным покрытием подвергали комплексному исследованию для определения параметров в каждой из указанных выше 7 контрольных точек. Локальный анализ поверхности осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA (GB). Одновременно проводили локальный элементный анализ покрытия с применением EDX-приставки к этому микроскопу. Концентрацию компонентов определяли в нескольких точках при фиксированном значении x/h . В работе приведены их средние значения вместе со стандартными отклонениями. Значения концентраций одного из компонентов покрытия – вольфрама, полученные на основе EDX-анализа, приведены в масс.%. При этом указанные значения концентраций соответствуют их содержанию в металлической части сплава (без учета легких компонентов С, О, Н, присутствующих в покрытии (EDX-анализ не определяет водород)). Также с помощью вышеуказанного микроскопа определяли морфологию поверхности в различных точках ВЦЭ.

Для количественной оценки морфологии поверхности осажденного покрытия определяли шероховатость по показателю Ra . Измерения проводили с помощью профилографа-профилометра Surtronic (фирма Taylor Hobson, GB).

Измерения шероховатости осуществляли в осевом направлении при отсчетной базе $0,8 \text{ мм}$, что соответствует диапазону измеряемых значений шероховатости, при $10\text{--}12$ кратной повторности. При используемой длине трассирования $2,4 \text{ мм}$ возможны только усредненные измерения в окрестности точек с $x/h = 0,24, 0,37$ и $0,64$ поверхности, причем измерения проводили по всей длине окружности цилиндра при его последовательном повороте. Ниже приведены средние значения Ra вместе со стандартными отклонениями. Для оценки влияния наследственной шероховатости на конечную шероховатость осажденного покрытия перед началом эксперимента проводили аналогичные измерения до электроосаждения (то есть поверхностей, полученных после никелирования).

Измерения микротвердости поверхности с помощью микротвердомера (ПМТЗ, Россия) проводили в тех же точках, в которых измеряли шероховатость поверхности (Ra).

Подобные методы анализа процессов позволяли в одном эксперименте зафиксировать влияние различных плотностей тока. При этом все значения параметров электроосаждения или свойств поверхности, представленные ниже, приведены относительно плотности тока первичного распределения.

Результаты и их обсуждение

Микрораспределение скоростей осаждения. Влияние гидродинамики на шероховатость поверхности. Результаты исследования влияния гидродинамики представлены на рис. 2 в виде зависимости Ra от плотности тока первичного распределения. Там же приведены значения шероховатости исходной поверхности, поскольку очевидно, что шероховатость электроосажденных слоев может быть наследственной, то есть определяется, в частности, и исходной шероховатостью. Полученные результаты показывают отсутствие влияния гидродинамики на Ra . В то же время очевидно влияние плотности тока.

Минимальное значение шероховатости достигается при плотностях тока 1–2 А/дм². Как показано в [9], именно в этой области плотностей тока наблюдаются концентрационные ограничения скорости процесса при электроосаждении из исследуемого электролита. Там же показано, что электроосаждение таких покрытий является диффузионно-кинетическим процессом, а основное влияние на соотношение компонентов в сплаве оказывает изменение потенциала электрода. Качественно закономерности, отмеченные в [9], проявляются в формировании шероховатости поверхности (как результат микрораспределения скоростей осаждения). Видно также, что шероховатость электроосажденных поверхностей, как правило, превышает шероховатость исходных.

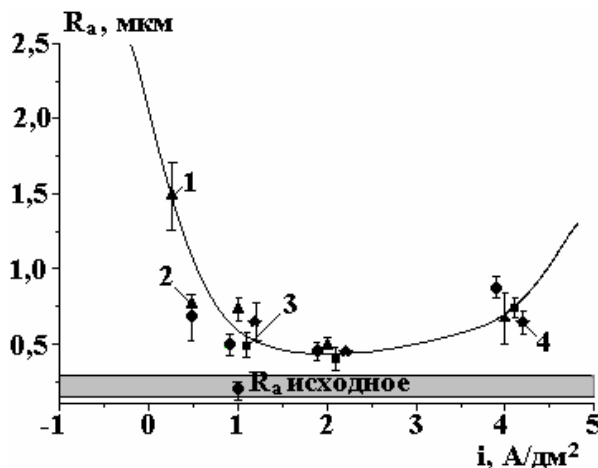


Рис. 2. Влияние плотности тока первичного распределения на шероховатость поверхностей Co-W покрытий, полученных при числах Рейнольдса: 0 (1), 950 (2), 1490 (3), 2950 (4)

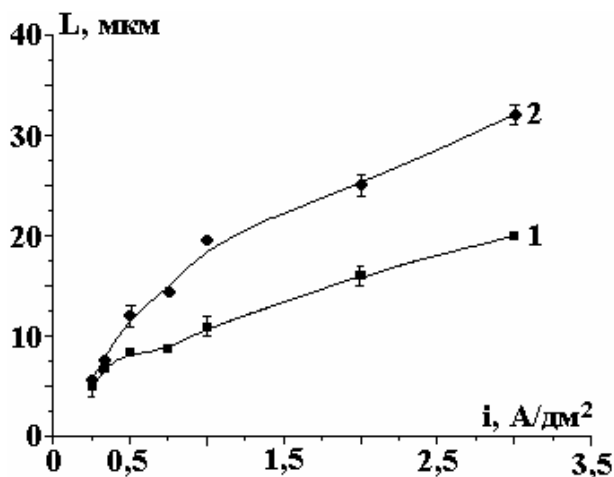


Рис. 3. Влияние локальной плотности тока первичного распределения в ячейке Хулла с ВЦЭ на толщину покрытия при скоростях вращения ВЦЭ (об/мин) 0 (1), 410 (2) и средней плотности тока 1 А/дм²

Влияние гидродинамических условий на скорость осаждения. Скорость перемешивания влияет не только на плотность тока, как это следует из [8, 9], но и на толщину получаемых покрытий (рис. 3), то есть на скорость осаждения. Причем при низких плотностях тока подобное влияние отсутствует, а при повышении плотности тока оно возрастает (рис. 3). Очевидно, что наблюдаемое влияние включает в себя влияние также и на выход по току (рис. 4). В отличие от результатов, приведенных на рис. 3, на котором представлены локальные изменения толщин покрытий, изменения выхода по току (рис. 4) представляют собой изменения средних значений по всей поверхности. Характер влияния гидродинамики при этом таков, что влияние на выход по току наблюдается только в области относительно низких скоростей перемешивания, причем максимальные значения выхода по току наблюдаются при средних значениях плотности тока (1 А/дм²). Учитывая также результаты, полученные в [9], можно считать, что определяющую роль в увеличении скорости осаждения и толщины осажденного слоя при фиксированной величине пропущенного заряда играет увеличение выхода по току в условиях интенсификации гидродинамического режима осаждения.

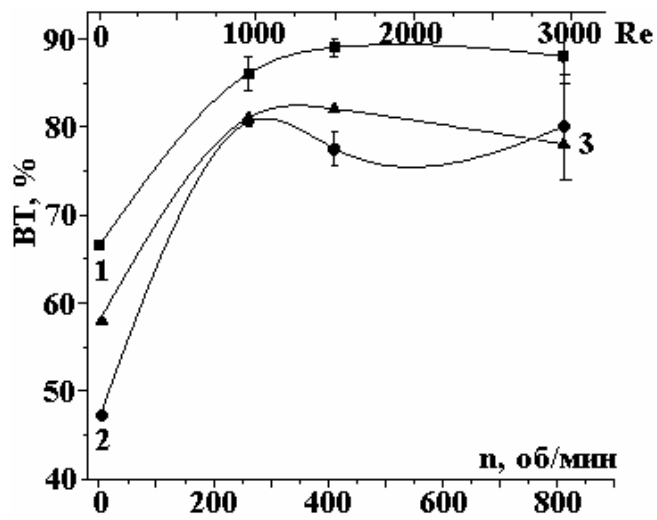


Рис. 4. Зависимость выхода по току (ВТ) от скорости вращения ВЦЭ (числа Re) для различных средних плотностей тока, A/dm^2 : 1(1), 2(2), 0,5(3) в ячейке Хулла с ВЦЭ

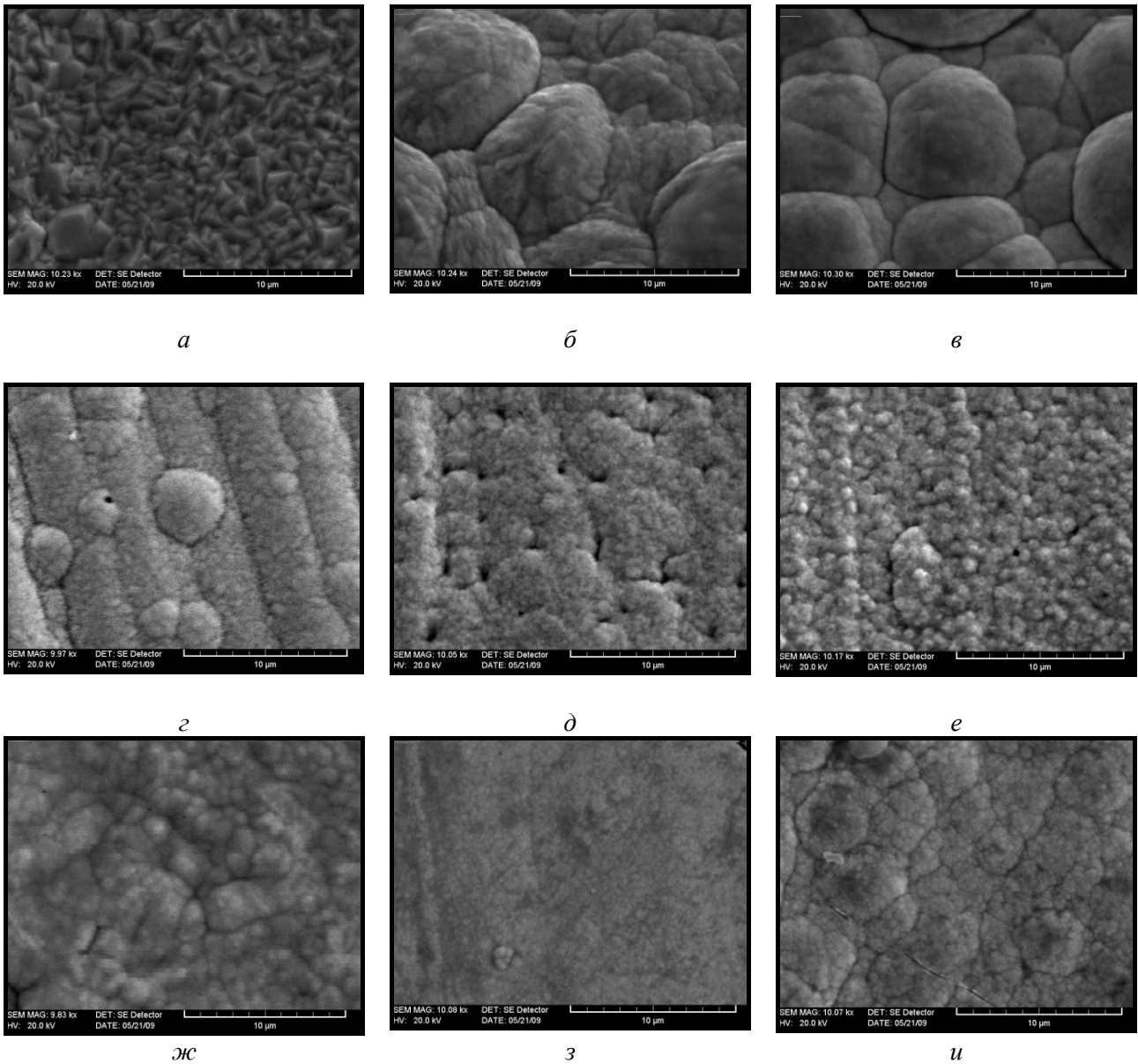


Рис. 5. Морфология поверхностей, полученных при средних плотностях тока (A/dm^2) 0,5 (а, б, в), 1,0 (г, д, е), 2,0 (ж, з, и), $Re = 0$ и значениях x/h : 0,1 (в, е, и), 0,37 (б, д, з), 0,91 (а, г, ж)

Гидродинамические условия и морфология покрытий. Как следует из результатов, представленных в [9], диффузионный контроль (влияние скорости перемешивания) определяет кинетику осаждения только при достаточно высоких потенциалах и плотностях тока ($1-2 \text{ A/дм}^2$). Это в свою очередь приводит к тому, что гидродинамические условия осаждения влияют на морфологию покрытий (рис. 5, 6). В общем случае перемешивание приводит к образованию более мелкокристаллических поверхностей. Следует отметить также, что при увеличении плотности тока (потенциала) поверхности с менее выраженной кристаллическостью образуются при средних плотностях тока (рис. 5, 6).

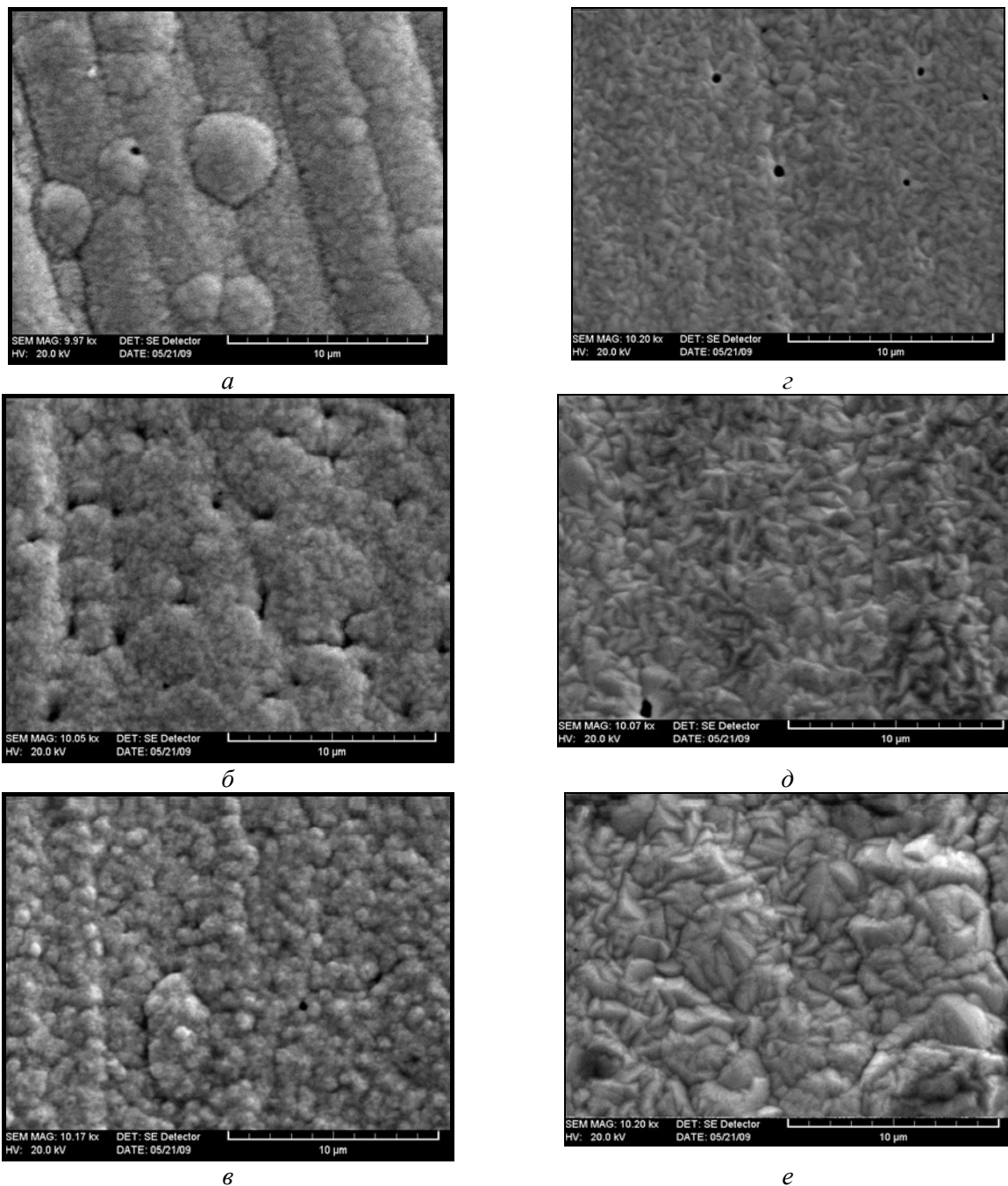


Рис. 6. Влияние скорости перемешивания на морфологию поверхности при $i_{cp}=1 \text{ A/дм}^2$, $Re=0$ (а, б, в), $Re = 1500$ (г, д, е) и $x/h = 0,1$ (в, е), $0,37$ (б, д) и $0,91$ (а, г)

Гидродинамические условия осаждения и состав покрытий. Как отмечалось ранее (см. [9], рис. 1), на размер зерна (характерный размер кристаллитов) сильное влияние оказывает содержание W в покрытии. Результаты локального EDX-анализа, представленные на рис.7, показывают комплексное влияние гидродинамики на соотношение вольфрама и кобальта. При средней и высокой плотностях тока концентрация вольфрама максимальна в опытах без перемешивания, а при более

низких плотностях тока максимум может наблюдаться при средних числах Рейнольдса. При $Re = 0$ содержание вольфрама растет при увеличении плотности тока, а при высоких числах Рейнольдса падает (рис. 8).

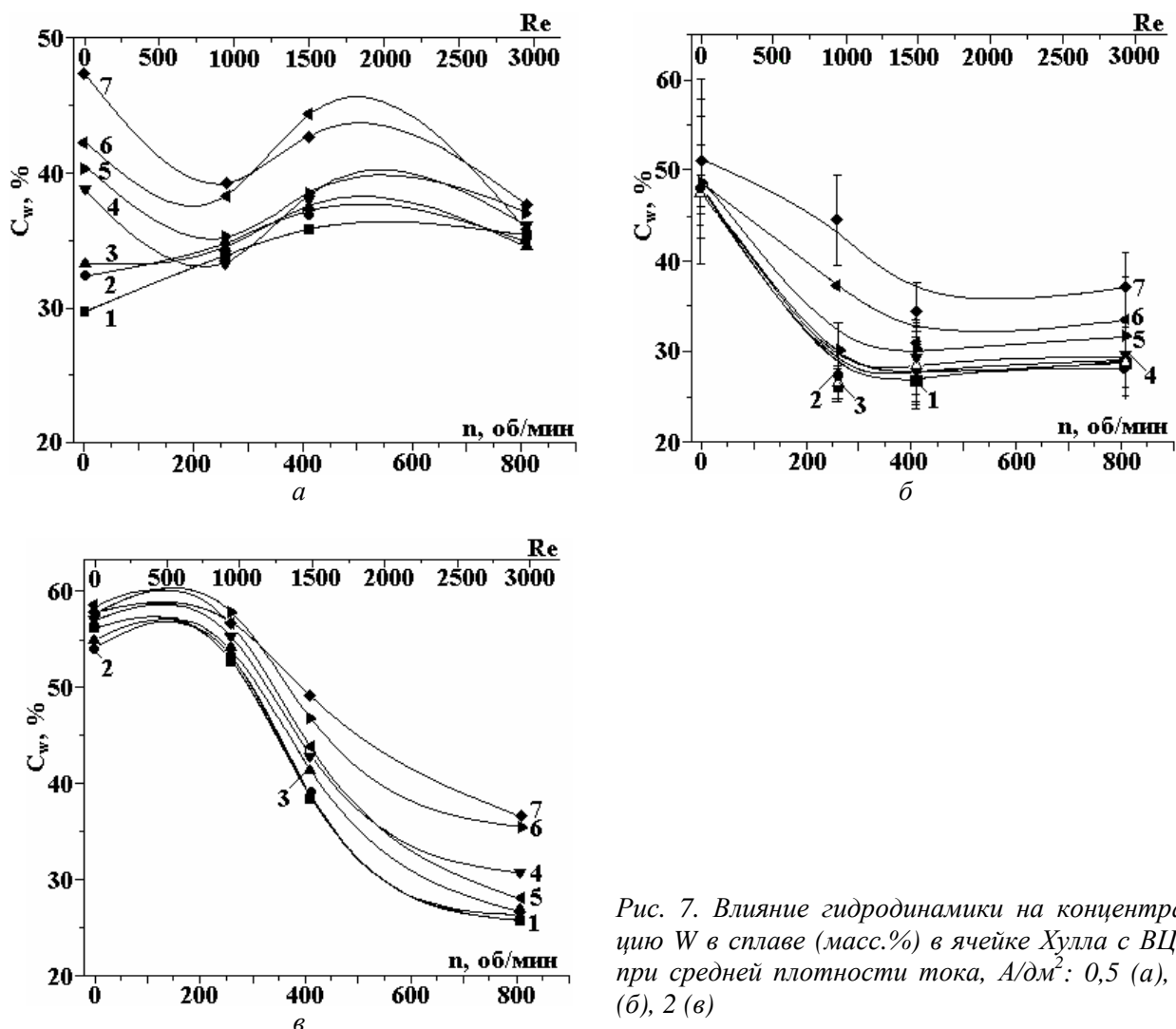


Рис. 7. Влияние гидродинамики на концентрацию W в сплаве (масс.%) в ячейке Хулла с ВЦЭ при средней плотности тока, A/dm^2 : 0,5 (а), 1 (б), 2 (в)

Большое значение имеет распределение концентрации элементов по поверхности и влияние плотности тока на закономерности подобного распределения. Оно различно при наличии и отсутствии перемешивания. При низкой плотности тока и неподвижном электроде распределение максимально неоднородно (рис. 7,а). Концентрация W максимальна при высоких i .

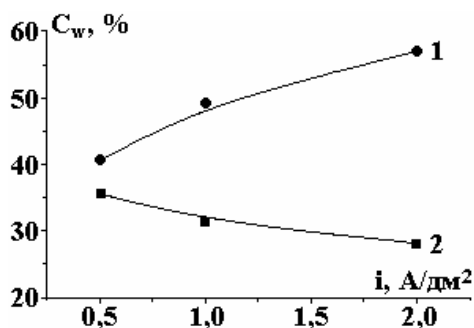


Рис. 8. Влияние средней плотности тока на концентрацию W в сплаве (масс.%) при $Re 0$ (1) и $Re 2950$ (2)

При высоких же скоростях перемешивания наблюдается обратная картина. И в этом случае максимальная концентрация W отмечается при более высоких плотностях тока, но при этом и более высокой является неоднородность распределения концентрации (рис. 7,б,в). Очевидно, что наилуч-

шими показателями являются получаемые при средней плотности тока 2 А/дм^2 (рис. 7, в). В этих условиях: а) максимальна концентрация W ; б) максимальна однородность его распределения; в) скорость перемешивания практически не влияет ни на концентрацию вольфрама, ни на ее распределение (при относительно низких числах $Re < 1000$).

Рассеивающая способность электролита. Основным показателем макрораспределения скоростей электрохимического осаждения является рассеивающая способность (РС) электролита. Результаты ее определения по вышеописанной методике с использованием ячейки Хулла с ВЦЭ представлены на рис. 9.

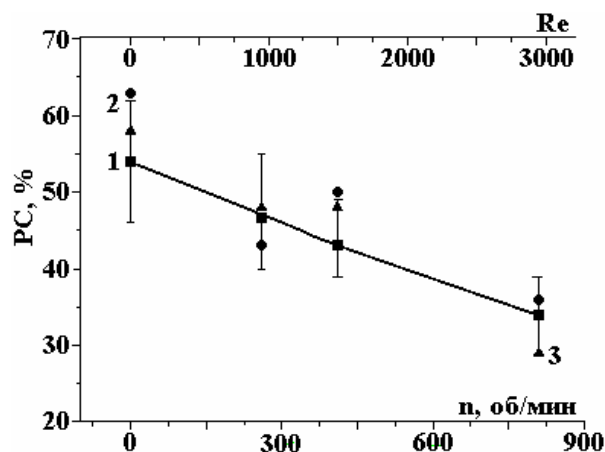


Рис. 9. Влияние гидродинамики на средние значения рассеивающей способности электролита (1), а также значения РС при средних плотностях тока, А/дм^2 : 0,5 (2) и 2 (3)

На этом рисунке приведены как средние значения РС, полученные при различных средних плотностях тока, так и значения для самой высокой и самой низкой из использованных плотностей тока. Видно, что зависимость от плотности тока практически отсутствует, в то время как зависимость от скорости вращения (чисел Рейнольдса) имеет место. Причем равномерность распределения скоростей осаждения (то есть РС) уменьшается с ростом скорости перемешивания. Подобная зависимость следует, например, из результатов, приведенных на рис.3. Видно, что при низких плотностях тока влияние гидродинамики практически отсутствует, а при высоких оно есть. Следствием этого эффекта и является увеличение неравномерности распределения скоростей осаждения при увеличении интенсивности массопереноса.

Микротвердость покрытий. Комплексное влияние электрических и гидродинамических режимов осаждения на состав и структуру образующихся покрытий в конечном итоге определяет их функциональные свойства. Одно из важных показателей – микротвердость поверхности, зависимость которой от плотности тока и гидродинамических режимов показана на рис. 10.

Результаты, представленные на этом графике, получены при одной средней плотности тока – 1 А/дм^2 . Однако локальные измерения в соответствующих точках по высоте цилиндра позволяют кривую 1 отнести к плотности тока 2 А/дм^2 , а 3 – к плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$. Видно, что влияние гидродинамики имеет место и в этом случае, причем самые низкие значения микротвердости наблюдаются при самых низких плотностях тока. Максимальная же микротвердость достигается при средних числах Рейнольдса и плотности тока 2 А/дм^2 . Сопоставление с результатами элементного анализа (рис. 7) показывает, что именно при этих условиях наблюдается максимальная концентрация вольфрама в покрытии.

Поскольку результаты, представленные на рис. 10, получены только при одной средней плотности тока, они свидетельствуют об общей закономерности, но не позволяют сделать заключение о максимально возможных показателях. Однако они наглядно утверждают, что: а) увеличение плотности тока (потенциала) приводит к росту микротвердости; б) наблюдается корреляция между концентрацией вольфрама в покрытии и увеличением его микротвердости (ср. рис. 7 и 10); в) интенсификация гидродинамических потоков, снижая концентрацию вольфрама в покрытии (рис. 7), приводит в общем случае к снижению микротвердости (рис. 10); г) незначительная интенсификация гидродинамического режима при сохранении достаточно высокой концентрации вольфрама в покрытии может приводить к увеличению микротвердости (ср. результаты на рис. 7, в в интервале чисел Re 0–1000 и данные по микротвердости в этом же интервале чисел Re на рис. 10).

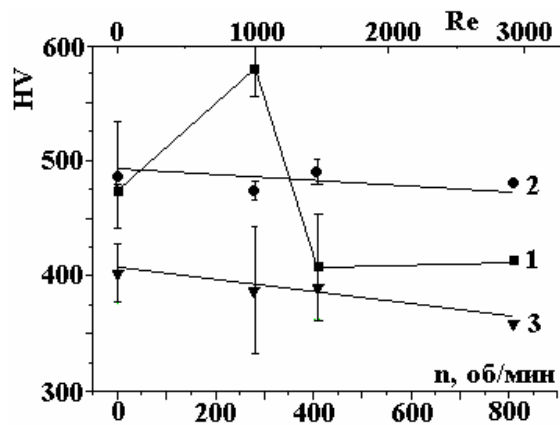


Рис. 10. Влияние гидродинамики на микротвердость (кг/мм^2) Co-W покрытий для плотностей первичного распределения тока, А/дм^2 : 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0,5

Заключение

Результаты проведенного исследования демонстрируют роль гидродинамических условий в формировании электролитических кобальт-вольфрамовых покрытий, получаемых из цитратных электролитов. Они свидетельствуют о том, что многие функциональные свойства зависят, прежде всего, от состава сплава, который в свою очередь определяется гидродинамическими условиями. Однако увеличение скорости гидродинамических потоков, как правило, снижает концентрацию вольфрама в покрытии, а следовательно, негативно сказывается на ряде свойств. Одна из возможных причин состоит, видимо, в том, что гидродинамика влияет на скорость восстановления кобальта (см., например, [8, 9]), а следовательно, уменьшает концентрацию вольфрама в покрытии.

Показано, что гидродинамические условия практически не влияют на шероховатость поверхности. Факт очень важный для разработки научных основ технологии получения таких покрытий. Обнаружено влияние гидродинамики на рассеивающую способность электролита. Следует отметить, что применительно к решению задач настоящей работы это оказалось возможным благодаря разработке ранее предложенного метода определения РС в контролируемых гидродинамических условиях [13, 15].

Особенности распределения состава покрытий в зависимости от скорости осаждения и гидродинамических условий таковы, что при низких плотностях тока в отсутствие перемешивания наблюдается наибольшая неоднородность состава. Повышение плотности тока приводит к повышению однородности распределения состава, но только при неподвижном электроде. При перемешивании не только снижается концентрация W, но и увеличивается неоднородность его распределения по поверхности (а следовательно, увеличивается неоднородность свойств). В то же время при определенных (оптимальных) режимах осаждения (плотность тока, гидродинамические условия) возможна высокая однородность распределения состава покрытия при высокой концентрации вольфрама, а также высокая скорость осаждения.

Следует также отметить, что результаты проведенного исследования относятся к строго определенному составу электролита, изменение которого может сильно изменить оценку влияния гидродинамических факторов. Однако общие закономерности микро- и макрораспределения скоростей осаждения, состава и свойств покрытий должны сохраниться.

Авторы выражают благодарность студентке ПГУ им. Т.Г.Шевченко И.Ю. Толмачевой за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.L., Cheng M.K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium // Wear. 2009. V. 267. P. 934–943.

2. *Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikumar A., Celis J.-P.* Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt – Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters // *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008. V.86. P. 301–307.
3. *Tsyntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelnikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V.* Tribological and Corrosion Properties of Electrochemical Coatings on the Base of Cobalt and Iron Superalloys // *Powder Metallurgy and Metals Ceramics.* 2009. № 7/8. P. 66–78.
4. *Tsyntsaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoru D., Dikumar A., Celis J.P.* Electrodeposition and Tribological Characterization of Nanostructured Co-W and Fe-W Alloys // *Proceedings of the Intern. Conference BALTTTRIB'2009.* Kaunas, 18-20 November 2009. P. 205–209.
5. *Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikumar A.* Pulse Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics // *Physico-Chemical Mechanics of Materials.* 2007. № 6. P.80–90.
6. *Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С., Кублановский В.С., Дикусар А.И.* Состав, структура и коррозионные свойства покрытий из сплавов Co-W, электроосажденных на постоянном токе // *Электронная обработка материалов.* 2007. № 5. С. 9–15.
7. *Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntsaru N.I., Shul'man A.I., Shchuplyakov A.N., Dikumar A.I.* Influence of Long-Term Operation of Electrolytes on the Composition? Morphology and Mechanical Properties of Surface Produced at Deposition of Co-W Coatings from Citrate Solutions // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. № 1. P. 1–12.
8. *Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I.* Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Conditions of Controlled Hydrodynamics: Part 1. Co Electrodeposition // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V.45 (6). P. 446–454.
9. *Белевский С.С., Цынцару Н.И., Дикусар А.И.* Электроосаждение нанокристаллических Co-W покрытий из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях. 2. Скорость осаждения и состав покрытий // *Электронная обработка материалов.* 2010. № 2. С. 9–18.
10. *Силкин С.А., Тиньков О.В., Петренко В.И., Цынцару Н.И., Дикусар А.И.* Электроосаждение сплавов Co-W: роль температуры // *Электронная обработка материалов.* 2006. № 4. С. 11–18.
11. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced Codeposition 1. Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 885–892.
12. *Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D.,* Design Consideration for a Cylinder Hull Cell with Forced Convection // *Electrochim. Acta.* 1992. V. 37. № 1. P. 69.
13. *Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И.* Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хуллы с вращающимся цилиндрическим электродом // *Электронная обработка материалов.* 2000. № 6. С. 4-15.
14. *Eisenberg M., Tobias C.W., Wilke C.R.* Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1954. V.101. P. 306.
15. *Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Дикусар А.И.* Рассеивающая способность сернокислого электролита меднения при интенсивных режимах электроосаждения // *Электрохимия.* 2005. Т.41. № 1. С. 91–96.

Поступила 09.12.09

Summary

By means of the Hull cell with a rotating cylindrical electrode (RCE) influence of hydrodynamic conditions on plating rate and its micro- and macro-distributions, structure and microhardness of the CoW coatings deposited from citrate electrolyte with cobalt sulphate (0,2 mol/l), sodium tungstate (0,2 mol/l) at pH = 6,7 and solution temperature 60°C in the range of Re numbers 0-3000 was investigated. It is shown, that hydrodynamic conditions of deposition practically do not influence a surface roughness, but influence on electrolyte throwing power. Correlation between hydrodynamic conditions, deposition rate (as the sequence of current efficiency increase) and structure of coatings, and also their distribution on a surface is established. It is shown, that at certain modes of process at high deposition rates high uniformity of covering structure with the high content of tungsten can be reached. The maximum surface microhardness is reached under the same conditions.

ВЛИЯНИЕ СХЕМ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА НА ОБРАЗОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО КОНТАКТА ПРИ СВАРКЕ ДАВЛЕНИЕМ

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

Известно [1], что при любых способах сварки давлением определяющая роль в образовании сварного соединения отводится пластической деформации, оказывающей существенное влияние на все стадии процесса. Для ее создания необходимо сжатие свариваемых поверхностей. При традиционной схеме диффузионной сварки, когда давление и температура могут регулироваться независимо друг от друга, процесс происходит при давлении на уровне предела текучести менее прочного материала при температуре сварки [2].

В исследуемом способе сварки металлов в твердом состоянии сжатие свариваемых поверхностей и пластическое деформирование приконтактных слоев осуществляются при температуре окружающей среды. На начальных этапах формирования соединения рост площади физического контакта происходит при преимущественном действии пороговых механизмов микропластической деформации. Однако такая деформация ограничена, так как приконтактные слои материала упрочняются, а напряжения в контакте снижаются. Поэтому для дальнейшего развития площади физического контакта и создания новых активационных центров на поверхности свариваемых деталей необходимо использовать способы интенсификации процесса пластической деформации.

Перспективным в этом случае представляется применение электрического тока, поскольку известно, что введение непосредственно в зону деформации металлов концентрированных потоков энергии в виде импульсов тока плотностью примерно 10^9 А/м² и длительностью порядка 10^{-4} с приводит к электропластическому эффекту (ЭПЭ), заключающемуся в резком снижении сопротивления металла деформированию и повышении его пластичности [3].

Цель данной работы – исследование влияния различных схем обработки импульсами тока на образование физического контакта сопрягаемых поверхностей при сварке металлов в твердом состоянии.

В качестве модельных образцов были выбраны однородные материалы – пластины из стали 20 размером 170x15x3,0 мм. Подготовка поверхности под сварку заключалась в их шлифовании до шероховатости с высотой микронеровностей не более 6 мкм с последующим обезжириванием поверхности пластин ацетоном. Пластическую деформацию микровыступов на контактных поверхностях осуществляли сжатием образцов в специальном приспособлении до давления 50 МПа. Через сжатые пластины пропускали импульсы тока, параметры которых выбирались на уровне вышеуказанных и оставались неизменными для разных схем обработки. Рассматривались следующие схемы обработки:

- схема 1 – обработка импульсами тока зоны контакта через одну из сжатых пластин;
- схема 2 – обработка импульсами тока зоны контакта поочередно через обе сжатые пластины.

Влияние схем обработки импульсами тока на образование физического контакта оценивали косвенно – по изменению рельефа поверхностей свариваемых пластин после обработки.

Исследования рельефа поверхности свариваемых пластин проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа марки СЭМ-515 фирмы «Philips» (Голландия)*.

Объектами исследований служили пластины прямоугольной формы размером 30x15x3 мм, вырезанные из зоны контакта свариваемых образцов. Исследовались центральная область контакта сжатых пластин и их периферийная зона (по краю контакта). В качестве контрольного образца использовалась исходная пластина в состоянии после шлифовки.

*Электронно-микроскопические исследования проводила Е.Н. Бердникова (ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины).

Изменение рельефа поверхности в различных областях контактного взаимодействия оценивалось по следующим параметрам:

- общей площади различного типа рельефа поверхности $S = S_0 + S_1$, где S_0 – относительная площадь рельефа поверхности, на которой изменений в рельефе не происходило в результате технологического воздействия; S_1 – относительная площадь зон растекания (смятия рельефа или осадки рельефа), обусловленная воздействием технологических параметров;

- изменению наиболее характерной высоты гребешков выступов шероховатости (H_1/H_0), где H_1 – высота деформированных гребешков выступов шероховатости; H_0 – исходная высота гребешков выступов шероховатости;

- изменению наиболее характерной ширины локальных зон смятия или растекания отдельных (δ , мкм) и нескольких слившихся (Δ , мкм) полос шероховатости.

Принято, что для образования сварного соединения необходимо обеспечить наиболее благоприятные изменения рельефа контактных поверхностей, которые определяются следующими характеристиками:

- максимальной площадью растекания S_1 , соответствующей площади физического контакта соединяемых поверхностей;

- минимальной высотой гребешков в зонах растекания H_1 , свидетельствующей о максимальной осадке отдельных выступов шероховатости контактных поверхностей;

- максимальной шириной локальных зон растекания отдельных смятых полос или выступов шероховатости δ и нескольких слившихся зон растекания Δ , которые в сумме и дают суммарную площадь смятия S_1 .

При сравнении рельеф поверхностей образцов до и после обработки импульсами тока при применении различных схем отмечали изменения поверхностного рельефа, которые произошли в результате технологического воздействия. Результаты исследований представлены в таблице.

Изменение параметров рельефа поверхности образцов из стали 20 при разных схемах обработки импульсами тока

Схемы	Пластины сталь 20 + +сталь 20	Место исследо- вания	Параметры рельефа, мкм			Общая площадь поверхности S , %	
			H_1/H_0	δ	Δ	S_0	S_1
1	Верхняя	Центр	3/6	6–7	12–13	93	7
		Край	3/6	7–8	20–22	92	8
	Нижняя	Центр	3/6	7	13–15	94	6
		Край	3/6	7–8	15	92–93	7–8
2	Верхняя	Центр	1/6	20	60	30	70
		Край	2/6	14	50	35–40	60–65
	Нижняя	Центр	1/6	15–16	50	35	65
		Край	2/6	16	8–50	45–50	50–55

Анализ результатов показывает, что воздействие импульсов тока только на одну из сжатых пластин приводит к осадке или уменьшению характерной высоты гребешков в обеих пластинах на 50%. При этом площадь зоны растекания незначительна и колеблется в интервале от 6 до 8%.

Вид рельефа поверхности после обработки импульсами тока по схеме 1 представлен на рис. 1.

Обработка импульсами тока по схеме 2 приводит к значительным изменениям рельефа контактных поверхностей. Изменяется вид рельефа – из изначально полосчатого он преобразуется в смешанный, имеющий вид завихрений (см. рис. 2). При этом уменьшение высоты микронеровностей достигает ~75 % и сопровождается слиянием зон растекания отдельных выступов шероховатости. Суммарная площадь зон растекания при этом максимальна и достигает значений от 65 до 70% в верхней пластине и от 55 до 65 % в нижней.

Таким образом, анализ изменений рельефа поверхности (S_1, H_1, δ) для двух разных схем обработки показал, что наиболее благоприятные изменения рельефа поверхности для образования фи-

зического контакта и сварного соединения имеют место при обработке по схеме 2 (обработка импульсами тока зоны контакта поочередно через обе сжатые пластины).

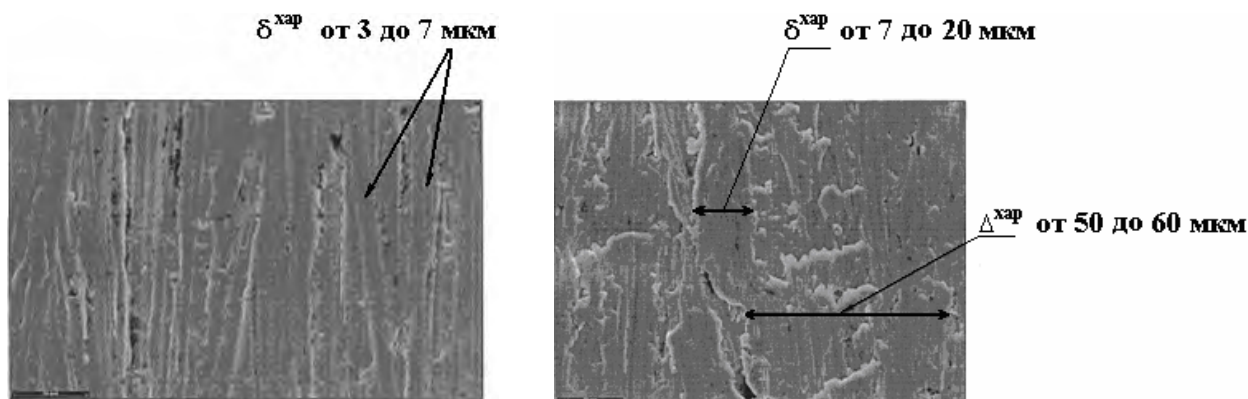


Рис. 1. Рельеф поверхности пластины из стали 20 после обработки импульсами тока по схеме 1 $\times 1000$

Рис. 2. Рельеф поверхности пластины из стали 20 после обработки импульсами тока по схеме 2 $\times 1000$

Следует отметить, что такая интенсивная пластическая деформация приповерхностных слоев не только приводит к образованию физического контакта между поверхностями, но и способствует активации поверхностей, поскольку известно [2], что при сварке однородных металлов активация обеих контактных поверхностей начинается уже в процессе их сближения при смятии отдельных микровыступов за счет совместной пластической деформации.

Выводы

Показано, что обработка зоны деформации предварительно сжатых металлических пластин импульсами тока плотностью $\sim 10^9 \text{ A/m}^2$ и длительностью порядка 10^{-4} с интенсифицирует пластическую деформацию в этой зоне и способствует активации контактных поверхностей.

Установлено, что наибольший эффект с точки зрения образования максимальной площади физического контакта имеет место при протекании тока вдоль зоны контакта поочередно через обе пластины. При этом уменьшение высоты микронеровностей достигает $\sim 75\%$, а суммарная площадь зон растекания поверхности пластин составляет 65–70% от общей площади контактной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красулин Ю.Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твердой фазе. М.: Наука, 1971. 119 с.
2. Каракозов Э.С. Сварка металлов давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.
3. Троицкий О.А., Баранов Ю.В., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические основы и технология обработки современных материалов. Т.1. М.- Ижевск. Ин-т компьютерных исследований, 2004. 590 с.

Поступила 23.09.09

Summary

It is shown that the treatment of pre-compressed plates out of steel of grade 20 by current pulses of density appr. 10^9 A/m^2 and duration of roughly 10^{-4} leads to intensification of plastic deformation in that area and contributes to activation of contact surfaces. It is defined that the greatest effect from the viewpoint of maximum physical contact area is produced during passing of the current along the interface by turns through both plates. Thus, the decrease of the height of microroughness reaches appr. 75%, and total area of the surface spreading zones of the plates makes 65–70% of the total area of a contact surface.

А.И. Григорьев, С.О. Ширяева, Н.А. Петрушов, М.В. Волкова

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ БОКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ СТРУИ В КОЛЛИНЕАРНОМ ПОТОКЕ МАТЕРИАЛЬНОЙ СРЕДЫ

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

Введение. Феномен электродиспергирования жидкости широко используется в технике и технологии, а также достаточно детально изучен и экспериментально и теоретически (см., например, обзоры [1–7] и приведенную там литературу). Тем не менее некоторые вопросы, связанные с обсуждаемым феноменом, остались за рамками проведенных исследований. В частности, сказанное относится к особенностям электростатического распада на отдельные капли весьма сильно заряженных струй, тем более при учете взаимодействия капиллярных волн на поверхности движущейся струи с неподвижной внешней средой. Согласно [8–9] наличие относительного движения струи и внешней для неё среды приводит к дестабилизации струи в смысле реализации капиллярного аэродинамического распада, который имеет место при достаточно больших скоростях [7]. Однако влияние движения сильно заряженной струи относительно среды на ее распад (на электростатическую неустойчивость её боковой поверхности) не исследовано. Само явление электростатической неустойчивости боковой поверхности наблюдалось экспериментально [10–11], а в [12–13] развита его теоретическая модель. В этой связи представляется актуальным исследовать особенности реализации электростатической неустойчивости заряженной струи, движущейся относительно материальной диэлектрической среды. Этой проблеме и посвящено настоящее рассмотрение.

1. Математическая формулировка задачи. Рассмотрим задачу об исследовании устойчивости капиллярных волн на однородно заряженной (с поверхностной плотностью заряда χ) цилиндрической поверхности (радиуса R) струи идеально проводящей несжимаемой идеальной жидкости с плотностью ρ_2 и коэффициентом межфазного натяжения σ . Пусть струя движется со скоростью $U_0 \parallel e_z$ (e_z – орт продольной координаты) в идеальной несжимаемой диэлектрической среде, имеющей плотность ρ_1 и диэлектрическую проницаемость, равную единице. Задачу будем решать в инерциальной системе отсчета, связанной с осью симметрии струи и движущейся со струей со скоростью U_0 , в цилиндрических координатах, орт e_z которых совпадает по направлению с U_0 и с осью симметрии невозмущенной капиллярным волновым движением цилиндрической поверхности струи. Все рассмотрение проведем в безразмерных переменных, в которых $R = \rho_2 = \sigma = 1$, а поверхность раздела сред, возмущенная капиллярным волновым движением, описывается соотношением

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

где $\xi(z, \varphi, t)$ – малое возмущение цилиндрической поверхности струи, φ – азимутальный угол.

Полная математическая формулировка задачи имеет вид

$$\begin{aligned} \operatorname{div} u_1 = 0; \quad \operatorname{div} u_2 = 0; \quad \Delta \Phi = 0; \\ \partial_t u_1 + (u_1 \nabla) u_1 = -\frac{1}{\rho} \nabla p_1; \quad \partial_t u_2 + (u_2 \nabla) u_2 = -\nabla p_2; \\ r \rightarrow 0: \quad u_2 \rightarrow 0; \\ r \rightarrow \infty: \quad u_1 \rightarrow -U_0; \quad \nabla \Phi \rightarrow 0; \end{aligned}$$

$r = 1 + \xi$: $\frac{dF}{dt} = 0$; $n \cdot u_1 = u \cdot u_2 = u_n$; $p_2 - p_1 + p_E - p_\sigma = 0$; $\Phi(r, t) = \Phi_s(t)$; где $u_j \equiv u_j(r, t)$ – поля скоростей течения жидкости в среде ($j = 1$) и в струе ($j = 2$); $p_j \equiv p_j(r, t)$ – гидродинамические давления в среде ($j = 1$) и струе ($j = 2$); p_E и p_σ – давление электрических сил и давление сил поверхностного натяжения на границе раздела сред соответственно; $\Phi \equiv \Phi(r, t)$ – потенциал электростатического поля; $\Phi_s(t)$ – потенциал поверхности струи; n – орт нормали к поверхности струи; ρ – безразмерная плотность среды.

В качестве дополнительных условий примем: условие постоянства объёма струи, приходящегося на одну длину волны λ (при одноволновой деформации границы раздела сред):

$$\int_V dV = \pi\lambda; \quad V = \{0 \leq r \leq 1 + \xi(z, \varphi, t); 0 \leq \varphi \leq 2\pi; z_0 \leq z \leq z_0 + \lambda\}$$

и условие сохранения заряда на отрезке струи длиной λ :

$$\int_S \frac{1}{4\pi} n \cdot \nabla \Phi dS = 2\pi\chi\lambda; \quad S = \{r = 1 + \xi(z, \varphi, t); 0 \leq \varphi \leq 2\pi; z_0 \leq z \leq z_0 + \lambda\}.$$

2. Дисперсионное уравнение. Сформулированную задачу естественно решать по аналогии с тем, как это делалось, например, в [5, 12–13]. Искомые выражения для возмущения поверхности струи $\xi(\varphi, z, t)$, гидродинамических потенциалов течений в среде $\psi_1(\vec{r}, t)$ и капле $\psi_2(\vec{r}, t)$, а также для электростатического потенциала $\Phi(\vec{r}, t)$ можно записать в виде [5]:

$$\begin{aligned} \xi(\varphi, z, t) &= a \cdot \exp(ist) \cdot \exp(ikz + im\varphi); \\ \psi_1(\vec{r}, t) &= b \cdot \exp(ist) \cdot \exp(ikz + im\varphi) \cdot K_m(kr); \\ \psi_2(\vec{r}, t) &= c \cdot \exp(ist) \cdot \exp(ikz + im\varphi) \cdot I_m(kr); \\ \Phi(\vec{r}, t) &= d \cdot \exp(ist) \cdot \exp(ikz + im\varphi) \cdot K_m(kr), \end{aligned}$$

где $I_m(kr)$ и $K_m(kr)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка m [14], m – азимутальный параметр; s – частота капиллярных волн, в общем случае комплексная; a, b, c, d – неизвестные коэффициенты. Подставляя выписанные проекты решений в систему граничных условий задачи, можно получить дисперсионное уравнение для волн с азимутальным числом $m = 2$ в виде

$$\begin{aligned} s^2 - \frac{2\delta}{\beta}s - \frac{\kappa}{\beta} &= 0, \\ \beta(k) &\equiv \rho h^{-1} - g^{-1} = \frac{\rho g - h}{gh}; \quad \delta(k, U_0) \equiv k\rho U_0 h^{-1}; \\ \kappa(k, \chi, U_0) &\equiv \left\{ \left[-3 - k^2 - w(1+h) \right] - We \cdot k^2 h^{-1} \right\}; \\ h(k) &\equiv \frac{k K_2'(k)}{K_2(k)} = 2 - \frac{k K_3(k)}{K_2(k)}; \quad g(k) \equiv \frac{k I_2'(k)}{I_2(k)} = 2 + \frac{k I_3(k)}{I_2(k)}; \\ w &\equiv 4\pi\chi^2; \quad We \equiv \rho U_0^2. \end{aligned}$$

Решения дисперсионного уравнения имеют вид

$$s_{1,2} = \frac{\delta}{\beta} \pm \sqrt{\left(\frac{\delta}{\beta}\right)^2 + \frac{\kappa}{\beta}};$$

или

$$s_{1,2} = \frac{g}{(\rho g - h)} k\rho U_0 \pm$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{gk\rho U_0}{(\rho g - h)} \right]^2 + \frac{\left[(-3 - k^2 - w(1+h))hg - We \cdot k^2 g \right]}{(\rho g - h)}}. \quad (1)$$

3. Обсуждение полученных результатов. При изменении физических параметров системы волны на поверхности раздела сред будут сохранять устойчивость, пока частоты $S_{1,2}$ остаются вещественными, то есть пока подкоренное выражение в (1) положительно. Когда подкоренное выражение станет отрицательным, у частот $S_{1,2}$ появится мнимая часть, и они образуют пару комплексно сопряженных корней. При этом амплитуда волны с отрицательной мнимой частью частоты, $\sim \exp[i(\operatorname{Re} s - i|\operatorname{Im} s|)t] \sim \exp[|\operatorname{Im} s| \cdot t] \cdot \exp[i \operatorname{Re} s \cdot t]$, начнет экспоненциально со временем увеличивать свою амплитуду с инкрементом: $\gamma \equiv |\operatorname{Im} s|$, что приведет к распаду струи на отдельные капли. Амплитуда волны с положительной мнимой частью частоты будет экспоненциально во времени затухать.

Отметим, что коэффициент g всегда положителен, причем $g > 2$, а коэффициент h отрицателен и всегда $h < -2$. Отметим также, что для жидкой струи в газообразной среде ($\rho \sim 0,001$) при любых разумных скоростях ($U_0 \leq 1000$ см/с [15]) для волн с волновыми числами, представляющими интерес в плане электростатического дробления струи ($k \sim 1$), второе слагаемое под радикалом в (1), как правило, отрицательно и фактически определяет величину инкремента неустойчивости.

Приравнивая в (1) подкоренное выражение нулю, получим критическое условие перехода от устойчивых волн к неустойчивым:

$$\rho k^2 We + \left[(-3 - k^2 - w(1+h)) \frac{h}{g} - k^2 We \cdot \frac{1}{g} \right] (\rho g - h) = 0. \quad (2)$$

Из (2) легко найти критическое для начала реализации неустойчивости значение параметра We :

$$We = \frac{\left[3 + k^2 + w(1+h) \right] (\rho g - h)}{k^2}. \quad (3)$$

Для незаряженной струи при

$$We \geq \frac{(3 + k^2)(\rho g - h)}{k^2}$$

будет реализоваться аэродинамическая неустойчивость боковой поверхности струи [7]. Из (3) несложно видеть, что с увеличением χ – поверхностной плотности электрического заряда на границе раздела сред (параметра w) – критическая для начала распада струи величина скорости стационарного движения U_0 (параметра We) снижается, и при

$$w = - \frac{(3 + k^2)}{(h + 1)} \equiv \frac{(3 + k^2)}{(|h| - 1)} \quad (4)$$

обращается в ноль. Значение параметра w , определяемое соотношением (4), является критическим для реализации электростатической неустойчивости боковой поверхности струи в отсутствие потока материальной среды (в вакууме). Соответствующая зависимость $w(k)$ приведена на рис. 1 и находится в полном согласии с результатами ранее проведенных исследований [5, 12–13]. При наличии коллинеарного струе потока внешней среды критическое значение параметра w определится соотношением

$$w = \frac{\frac{k^2 We}{\rho g - h} - (3 + k^2)}{(h + 1)} = \frac{(3 + k^2) - \frac{k^2 We}{\rho g + |h|}}{(|h| - 1)}. \quad (5)$$

На рис. 2 приведены зависимости $w = w(k)$, рассчитанные по (5) при фиксированных значениях параметра We . Из рисунка несложно видеть, что с увеличением параметра We минимальное значение

зарядового параметра W , при котором реализуется смешанная электростатически-аэродинамическая неустойчивость боковой поверхности струи, снижается, а величина волнового числа соответствующей волны увеличивается. Указанное обстоятельство представляется важным, поскольку в отсутствие коллинеарного струе потока внешней материальной среды минимальное значение зарядового параметра для проводящей струи (согласно рис. 1) $w \approx 2,905$ и, по оценкам [5, 13], является весьма близким к предельному значению в смысле электрического пробоя воздуха. Здесь следует отметить, что согласно сказанному выше, значение параметра We , заметно превышающее единицу, в феномене электродиспергирования также не реально. Однако комбинация двух параметров ($w \approx 2$ и $We \approx 2$) позволяет согласовать результаты экспериментальных наблюдений как с результатами теоретического анализа, так и со здравым смыслом.

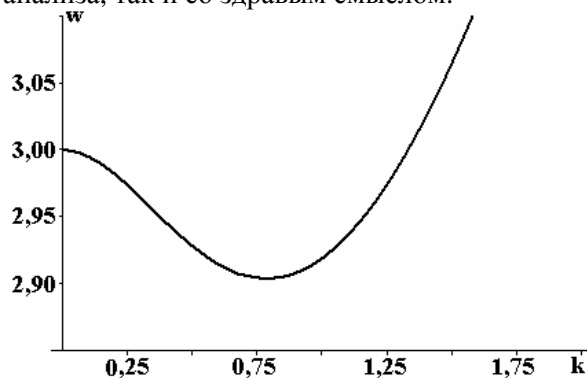


Рис. 1. Зависимость критического для начала реализации электростатической неустойчивости боковой поверхности струи в вакууме значения безразмерного зарядового параметра w от безразмерного волнового числа k

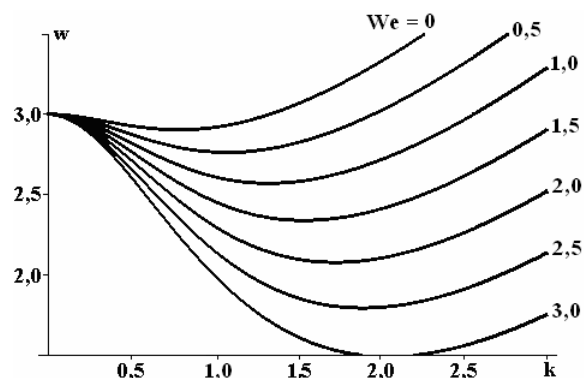


Рис. 2. Зависимости критического для начала реализации смешанной электростатически-аэродинамической неустойчивости боковой поверхности струи в вакууме значения параметра w от безразмерного волнового числа k , построенные при различных значениях параметра We

Из рис. 3,а, на котором приведены графики зависимости величины инкремента неустойчивости неосесимметричных волн с $m = 2$ на границе раздела сред от волнового числа k при $w = 0$ и нескольких фиксированных значениях параметров We , видно, что с увеличением параметра We ширина области волновых чисел, соответствующих неустойчивым волнам (область реализации аэродинамической неустойчивости боковой поверхности струи), расширяется, а величина волнового числа, соответствующего волне с максимальным инкрементом, смещается в область больших значений волновых чисел. Видно также, что в отсутствие на струе электрического заряда неустойчивость боковой поверхности струи реализуется только при значениях скорости, соответствующих весьма большим значениям параметра $We \geq 5,215$, что согласуется с экспериментальными данными [7, 16]. При отличном от нуля зарядовом параметре w (см. рис. 3,б-г) критическое для реализации неустойчивости боковой поверхности струи значение скорости (параметра We) снижается, и при $w \approx 2$ значение параметра We достигает величин, наблюдаемых в экспериментах по электродиспергированию [15]: $We \leq 2$ (см. рис. 3,в-г).

На рис. 4,а, приведены графики зависимости величины инкремента неустойчивости неосесимметричных волн с $m = 2$ на границе раздела сред от волнового числа k при $We = 0$ и нескольких фиксированных значениях параметра w . При $We = 0$ мы имеем дело с чисто электростатической неустойчивостью боковой поверхности струи, которая реализуется в полном согласии с [12–13] при $w \geq 2,905$ (см. рис. 1). По мере увеличения скорости относительного движения струи и материальной среды (по мере увеличения параметра We) критическое для начала реализации электростатической неустойчивости боковой поверхности струи значение параметра w снижается (см. рис. 4,б-г). Из рис. 4,а-г видно, что при фиксированном параметре We с ростом параметра w волновое число волны с максимальным значением инкремента смещается в область больших значений волнового числа, а величина самого инкремента увеличивается.

На рис. 3,а-г и рис. 4,а-г бросается в глаза тот факт, что неустойчивость боковой поверхности струи носит пороговый характер как по величине заряда, приходящегося на единицу длины струи (параметра w), так и по скорости потока среды (параметра We). Так, при $We = 0$ электростатическая неустойчивость реализуется лишь при больших значениях заряда – при $w \geq 2,905$, а для незаряжен-

ной струи аэродинамическая неустойчивость ее боковой поверхности реализуется только при весьма больших скоростях – при $We \geq 5,215$.

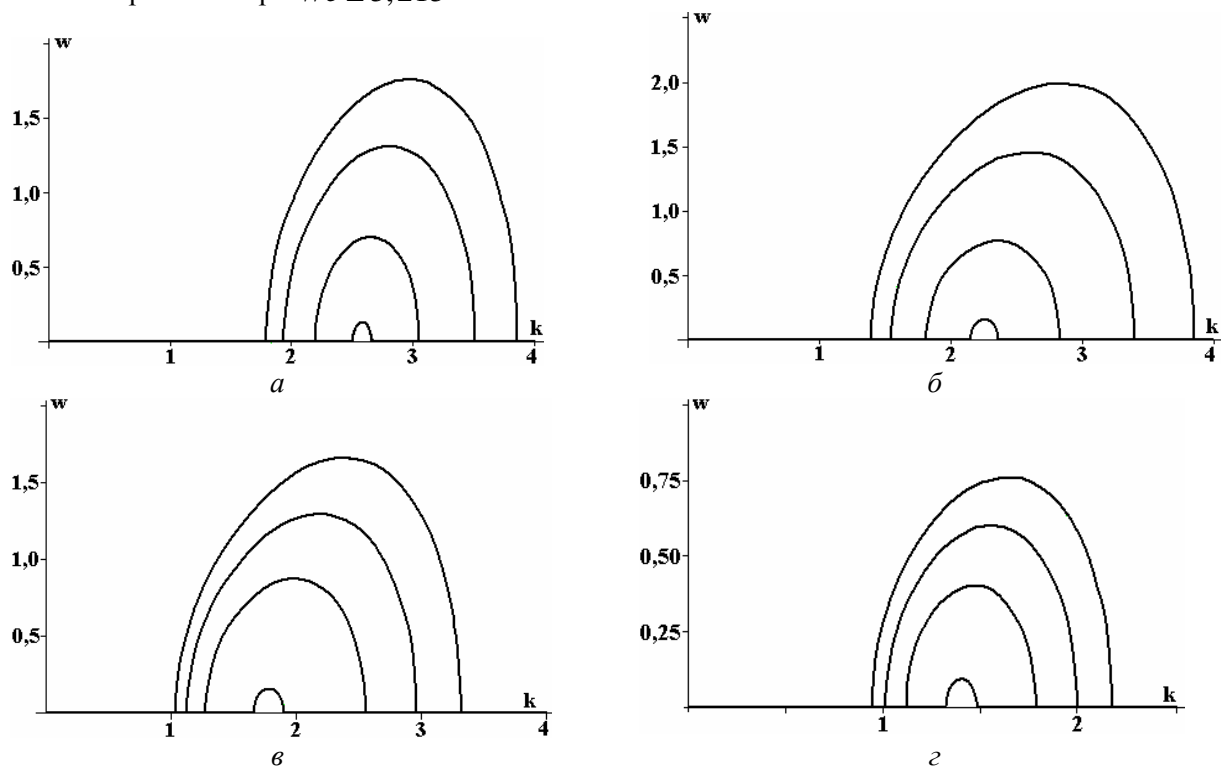


Рис. 3. Зависимости от безразмерного волнового числа k величины безразмерного инкремента неустойчивости γ осенесимметричных волн с $m=2$, построенные при $\rho=0,001$ для различных значений безразмерных параметров We и w . Снизу вверх: а) $We = 5,215; 5,3; 5,5; 5,7; w=0$; б) $We=3,77; 3,9; 4,2; 4,5; w=1$; в) $We = 2,15; 2,4; 2,65; 2,9; w = 2$; г) $We = 1,165; 1,25; 1,35; 1,45; w = 2,5$

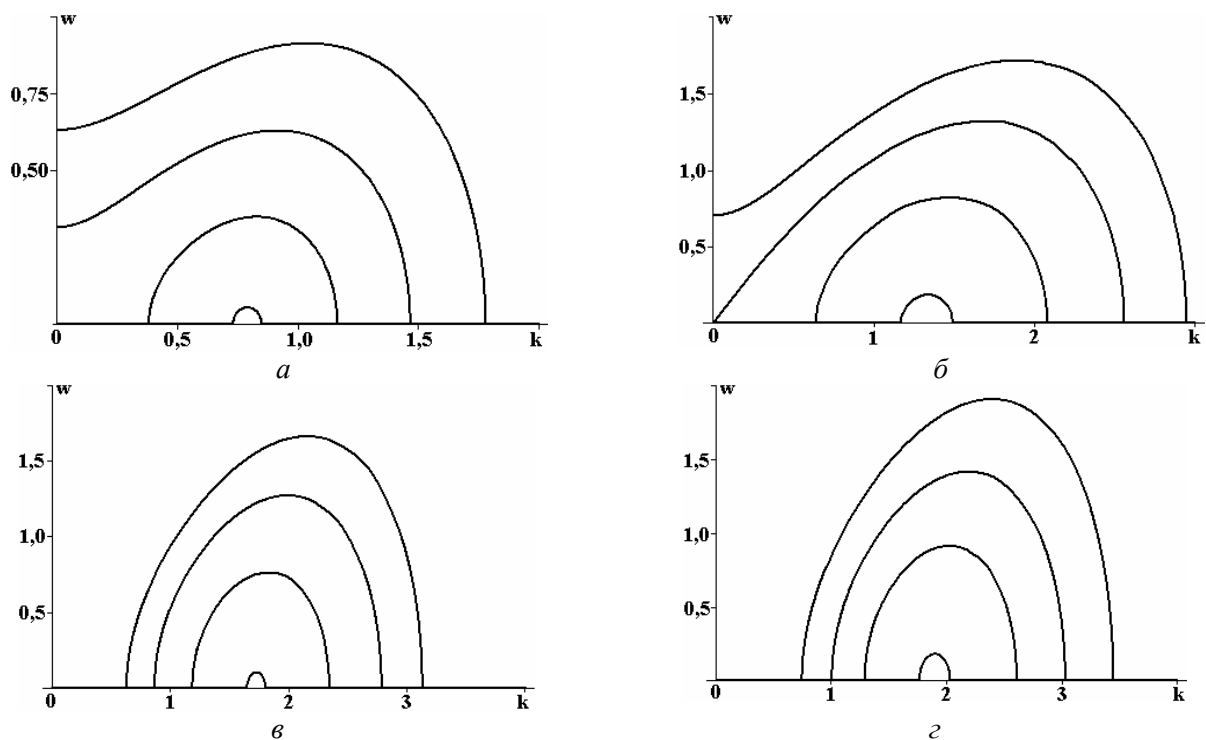


Рис. 4. Зависимости от безразмерного волнового числа k величины безразмерного инкремента неустойчивости γ осенесимметричных волн с $m=2$, построенные при $\rho=0,001$ для различных значений безразмерных параметров w и We . Снизу вверх: а) $w = 2,905; 2,95; 3,05; 3,2; We=0$; б) $w = 2,58; 2,75; 3; 3,25; We = 1$; в) $w = 2,08; 2,2; 2,4; 2,6; We = 2$; г) $w = 1,8; 1,95; 2,15; 2,4; We = 2,5$

Заключение. Выведено дисперсионное уравнение для неосесимметричных капиллярных волн с азимутальным числом $m = 2$ на заряженной поверхности струи идеальной несжимаемой электропроводной жидкости, движущейся вдоль своей оси в идеальной несжимаемой диэлектрической среде. Показано, что влияние относительного движения струи и среды носит дестабилизирующий характер. Дисперсионное уравнение в двух предельных ситуациях – незаряженной струи в обдуваемом ее потоке и заряженной струи в пренебрежении влиянием движения относительно среды – описывает соответственно аэродинамическую и электростатическую неустойчивости боковой поверхности струи. Неустойчивость неосесимметричных волн с азимутальным числом, равным двум, имеет пороговый характер как по скорости, так и по величине электрического заряда, приходящегося на единицу длины струи.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Буряев Т.К., Верещагин И.П., Пашин Н.М. // Сильные электрические поля в технологических процессах. М.: Энергия. 1979. № 3. С. 87–105.
2. Ентов В.М., Ярин А.Л. // ВИНТИ. Итоги науки и техники. Сер. "Механика жидкости и газа". 1984. Т. 17. С. 112–197.
3. Дудников В.Г., Шабалин А.Л. Электродинамические источники ионных пучков (обзор) // Препринт 87-63 ИЯФ СО АН СССР. Новосибирск, 1987. 66 с.
4. Fenn J.B., Mann M., Meng C.K. et al. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules (review) // Science. 1989. V. 246. № 4926. P. 64–71.
5. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
6. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. Спонтанный капиллярный распад заряженных струй. Ярославль: изд. ЯрГУ, 2007. 340 с.
7. Eggers J., Willermaux E. Physics of liquid jets // Rep. Prog. Phys. 2008. V.71. № 036601. P. 1–79.
8. Strutt J.W. (Lord Rayleigh). On the Instability of Cylindrical Fluid Surfaces // Phil. Mag. 1892. V.34. Ser.5. P. 177–180.
9. Basset A.B. Waves and Jets in a Viscous Liquid // Amer. J. Math. 1894. V.16. P. 93–110.
10. Cloupeau M., Prunet Foch B. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes // J. Electrostatics. 1990. V.25. P. 165–184.
11. Jaworek A., Krupa A. Classification of the modes of EHD spraying // J. Aerosol Sci. 1999. V.30. № 7. P.873–893.
12. Григорьев А.И. Электростатическая неустойчивость сильно заряженной струи электропроводной жидкости // ЖТФ. 2009. Т.79. Вып.4. С. 36–45.
13. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Об электростатической неустойчивости объемно заряженной струи диэлектрической жидкости // Электронная обработка материалов. 2009. № 6. С. 35–41
14. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. 830 с.
15. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Святченко А.А. Классификация режимов работы электродинамических источников ионов. Препринт ИМ РАН № 25. Ярославль, 1993. 118 с.
16. Hoyt J.W., Taylor G.I. Waves on water jets // J. Fluid Mech. 1977. V. 83. P. 119–127.

Поступила 19.01.10

Summary

On the basis of the analysis of the dispersion equation for nonaxisymmetric capillary waves with azimuthal number equal to two on a surface of the charged cylindrical jet ideal incompressible conductive of environment, is shown, that влияние of a flow carries destabilizing character. The instability of a nonaxisymmetric waves with azimuthal number equal to two has threshold character, both on speed, and on size of an electrical charge come on unit of length of a jet.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ЭФФЕКТОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, vlanin@bsuir.by, dnv@bsuir.by*

Введение

Композиционные наноструктурные материалы на основе металлов и углеродных наночастиц обладают многими уникальными свойствами, в том числе: низким коэффициентом трения, высокой твердостью и прочностью, электропроводностью, высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. Структура и свойства наноструктурных материалов существенно зависят от типа и концентрации наночастиц в тонкодисперсных системах [1]. Такие материалы применяют для изготовления сверхпроводников, защитных экранов, электрических контактов и др.

Наноструктурные материалы получают вакуумным напылением, электродуговым осаждением, плазменной наплавкой в струе инертного газа, лазерным испарением, магнетронным распылением [2]. Эти процессы отличаются значительным энергопотреблением, а размеры таких наночастиц сильно зависят от параметров процессов и находятся в широком диапазоне – от 5 до 200 нм.

В настоящее время наноструктурные материалы все более интенсивно получают с помощью методов, основанных на ультразвуковых (УЗ) эффектах, возникающих в жидких средах [3]. Первое направление – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц, а второе – диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов.

Воздействие УЗ излучения связано в первую очередь с развитием такого эффекта, как акустическая кавитация, возникающего в среде при распространении ультразвука и представляющего собой эффективное средство превращения энергии звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [4]. При интенсивности УЗ волны более 2 Вт/см^2 в жидкой среде при большом скоплении кавитационных пузырьков возникает сонолюминесценция. Это обусловлено тем, что в момент схлопывания кавитационных пузырьков давление и температура газа достигают значительных величин – по некоторым данным до 100 МПа и 5000–25000К [5]. После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая. Так как взрыв происходит меньше чем за наносекунду [6], при этом создаются очень высокие скорости адиабатического нагрева, превышающие 10^{11} К/с . Взрывы пузырьков приводят также к появлению в жидкости микроструй, скорость которых достигает 150 м/с.

Энергия УЗ поля используется для химического синтеза наноструктурных материалов. Это направление, известное как сонохимия, основано на возникновении и развитии в жидких средах процесса кавитации и сопровождающих ее сонохимических реакций. В интенсивных кавитационных полях в результате высоких градиентов температуры и давления происходит разложение молекул воды и образование активных радикалов и оксидантов: H_2O_2 , O_3 и др. (рис. 1) [7]. Сонохимические методы используют для получения наноструктурных аморфных материалов, включения наночастиц в мезопористые материалы, осаждения полупроводниковых наночастиц на поверхности полимерных и керамических материалов, формирования белковых микро- и наносфер.

Одним из эффективных методов контроля и управления сонохимическими реакциями является регистрация сонолюминесценции, возникающей в интенсивных кавитационных полях на гиперзвуковых частотах [8]. Интенсивно разрабатываются и исследуются различные методы повышения активности кавитационных полей.

Один из эффективных методов повышения активности кавитации – воздействие низкочастотным (НЧ) ультразвуком на кавитационную область, генерируемую высокочастотным (ВЧ) полем в импульсно-модулированном ВЧ поле, которое создается одновременно работающими ВЧ и НЧ излучателями. Интенсивность сонолюминесценции во много раз превосходит сумму интенсивностей, генерируемых при работе каждого излучателя в отдельности [9]. Очевидный механизм усиления сонолюминесценции во взаимодействующих полях – это увеличение суммарной энергии, вводимой в жидкость при работе двух излучателей, и интерференция полей.

Применение энергии УЗ колебаний оказалось эффективным для диспергирования и растворения частиц таких нерастворимых элементов, как Al, Ti, Fe и др., в расплавах. Расплав и растворимые частицы при постоянной температуре интенсивно перемешиваются с помощью вихревых микропотоков на частотах 20–200 кГц. Металлографические исследования показали значительную растворимость Al, Ti и Fe в расплавах [10].

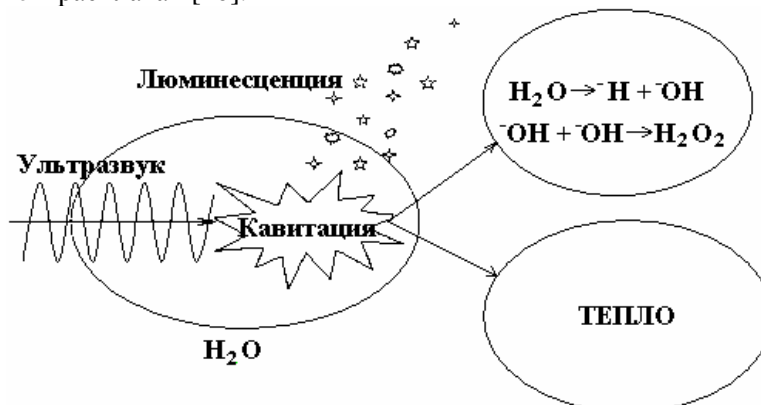


Рис. 1. Схема развития сонохимических реакций в жидкой среде

Для диспергирования наночастиц размером менее 100 нм в жидких средах создают интенсивные микропотоки в пограничных слоях на частотах 1–2 МГц источниками УЗ мощностью до 100 Вт. Высокочастотный ультразвук эффективен в жидких средах по следующим причинам: длина волны сравнима с размерами частиц, вязкий поверхностный слой тонок, силы радиационного давления превышают типичные значения сил адгезии частиц к поверхности [11].

Методика эксперимента

В работе исследованы режимы воздействия энергии низкочастотного и высокочастотного УЗ излучения, обеспечивающего максимум активности кавитации в импульсно-модулированном поле. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

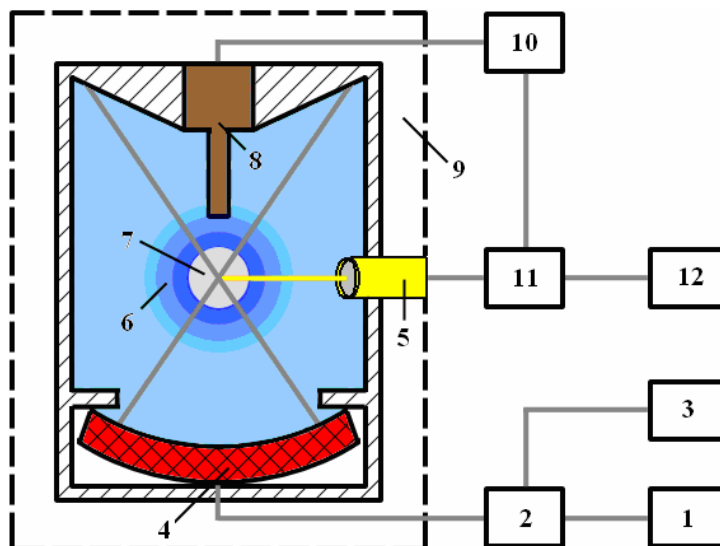


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – УЗ генератор, 2 – модулятор, 3 – импульсный генератор, 4 – излучатель, 5 – фотоумножитель, 6 – зона интенсивной кавитации, 7 – фокальное пятно излучателя, 8 – гидрофон, 9 – светонепроницаемый короб, 10 – предварительный усилитель, 11 – осциллограф, 12 – анализатор спектра

Рабочая емкость представляла собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 16 см. На боковой поверхности ячейки навита медная трубка, через которую прокачивалась термостатирующая жидкость. Пьезокерамический фокусирующий излучатель диаметром 65 мм и резонансной частотой 880 кГц смонтирован через отверстие в днище емкости с помощью тefлоновой крышки, навинчиваемой на емкость.

На уровне фокального пятна излучателя в боковой поверхности емкости сделано окно, в котором установлен световод фотоумножителя. Торец емкости, противоположный излучателю, снабжен конической крышкой, покрытой изнутри звукопоглощающей гофрированной резиной, чем обеспечивается режим, близкий к режиму бегущей волны. Гидрофон вмонтирован через крышку ёмкости таким образом, что его приемный пьезокерамический элемент диаметром 2 мм и толщиной 0,25 мм находится за фокальным пятном излучателя на расстоянии 25 мм от него.

Выходные сигналы фотоумножителя и гидрофона после предварительного усиления подавались на запоминающий осциллограф и анализировались с использованием компьютера.

Ёмкость заполнялась жидкостью из вспомогательного резервуара через сливную трубку в ламинарном режиме, чтобы предотвратить захват пузырьков газа в процессе заполнения. Ячейка заполнялась рабочей жидкостью, которая отстаивалась двое суток. Затем жидкость дегазировали под действием ультразвука в течение 20 мин при напряжении на излучателе 170 В (≈ 10 Вт/см²). Газосодержание под действием ультразвука уменьшалось на 20–25% по сравнению с равновесным, что существенно повышало воспроизводимость результатов, так как после такой обработки концентрация воздуха в жидкости под действием ультразвука при проведении эксперимента практически не меняется. После дегазации ячейку закрывали крышкой, при этом жидкость не контактировала с воздухом.

В процессах УЗ диспергирования наночастиц важно формировать микро- и макропотoki таким образом, чтобы они обеспечивали равномерное распределение наночастиц в жидкой среде. Акустические течения шлихтинговского типа возникают в жидкой среде с твердой поверхностью в пограничном слое, который имеет толщину δ и представляет собой вихри с масштабом $\lambda/4 \times 1,9 \delta$. Выражения для нормальной и тангенциальной скорости потока имеют вид

$$\bar{v}_x = -\frac{v_0^2}{4c_0}(\mu - \mu^2)\sin 2kx, \quad (1)$$

$$\bar{v}_y = -\frac{v_0^2}{4c_0}k\delta\mu^2\cos 2kx, \quad (2)$$

где v_0 – начальная скорость потока, c_0 – скорость распространения волны, k – волновое число, μ – относительное расстояние ($\mu = y/\delta$), x, y – текущие координаты фронта волны.

Толщина акустического пограничного слоя δ определяется формулой

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\pi \cdot f}}, \quad (3)$$

где η – вязкость расплава, f – частота УЗ колебаний.

Условие возникновения стоячей волны в ванне – кратность высоты столба жидкости $\lambda/2$. Толщина акустического пограничного слоя для частот 21,0–22,0 кГц составляет 6–10 мм. Таким образом, при получении наноструктурных материалов с УЗ активацией диспергирования частиц необходимо использовать как микропотoki в пограничных с поверхностью слоях шлихтинговского типа, так и макропотoki в объеме ванны.

При УЗ процессе диспергирования основным требованием, предъявляемым к УЗ технологическим системам, является высокая равномерность распределения УЗ давления в объеме ванны. Поэтому для возбуждения УЗ колебаний используют различное число пакетных пьезоэлектрических преобразователей (ППП) мощностью 50–100 Вт, закрепленных на боковых стенках и днище ванны в определенном порядке, с параллельным их подключением к генератору. В этом случае эффективность и устойчивость работы преобразователей зависят от ширины полосы преобразования, поскольку в большей степени перекрываемые АЧХ отдельных преобразователей позволяют скомпенсировать неизбежный разброс их собственных резонансных частот.

По сравнению с линейным расположением пакетных пьезоэлектрических преобразователей более перспективна модульная система ППП, установленных в виде решетки треугольной структуры с длиной стороны, кратной $n\lambda/\sqrt{3}$, где n – целые числа 1, 2, 3...; λ – длина УЗ волны в жидкой среде [12]. Расстояние между центрами в группе кратно длине волны λ распространяющихся в жидкости УЗ волн. ППП в каждой группе электрически соединены параллельно и подключены к соответствующим каналам А, В и С модульного УЗ генератора. Такое расположение ППП создает равномерное по площади УЗ поле при трехфазном возбуждении за счет суперпозиции волн, излучаемых преобразователями, которые подключены к разным каналам УЗ генератора.

Область наибольшего акустического давления, соответствующая максимальному напряжению на преобразователе, последовательно перемещается от преобразователя А к В и от В к С в каждой группе (рис. 3).

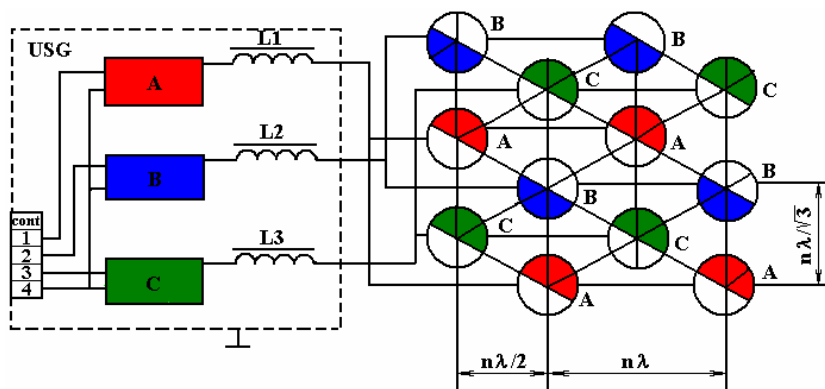


Рис. 3. Модульная схема возбуждения УЗ колебаний в жидких средах

В результате возникают направленные потоки жидкости из зоны большего акустического давления в зону меньшего давления. Так как движение областей происходит со сравнительно низкой частотой (100 Гц), то в жидкой среде с определенной вязкостью возникают вихревые макротоки, которые наряду с микропотоками, возникающими в вязком пограничном слое, интенсифицируют процессы массопереноса и диспергирования наночастиц.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследовали зависимость интенсивности сонолюминесценции (СЛ) от периода следования импульсов T , начиная с 2000 мс в сторону уменьшения, и от длительности импульса τ , который увеличивали от 0,1 мс. Такой порядок изменения T и τ выбран с тем, чтобы по возможности уменьшить влияние предыдущего эксперимента на результат последующего. В промежутке времени между двумя последовательными импульсами жидкость релаксирует в направлении к исходному состоянию. Чем короче импульс и чем больше промежуток времени T - τ между двумя импульсами, тем ближе к исходному состоянию успевает релаксировать жидкость за время между двумя последовательными импульсами УЗ колебаний (рис. 4). Измерения проводились после 10-секундной экспозиции при выбранных значениях T , τ и U . Время между двумя измерениями – 30 с, время отстаивания жидкости после серии измерений – 30 мин.

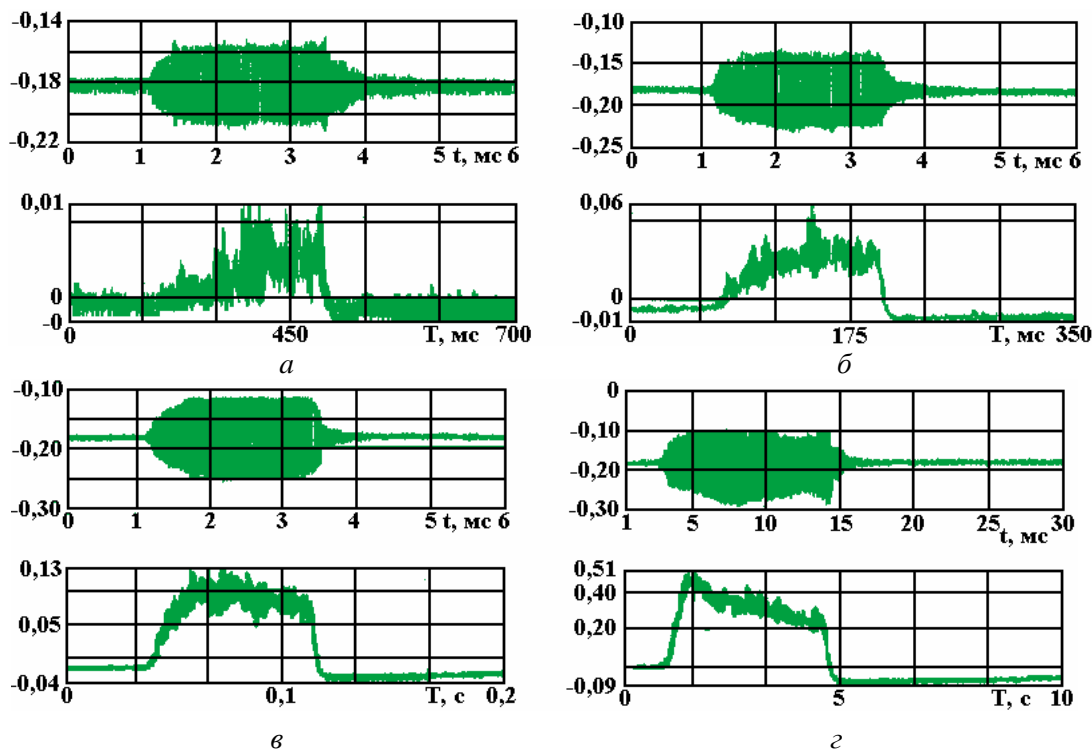


Рис. 4. Форма выходных сигналов гидрофона и фотоумножителя: $\tau = 3$ мс, $T = 700$ (а), 350 (б), 200 (в) и 10 мс (г)

На рис. 5,а представлены характерные зависимости интенсивности СЛ (сплошные линии) в дистиллированной воде при 23°C и зависимости сигнала, снимаемого с гидрофона (штриховые линии) от периода следования импульсов T ультразвука и от длительности импульсов τ соответственно. Если T достаточно велико (>2000 мс), то СЛ отсутствует. При уменьшении периода следования импульсов T (и постоянных U и τ) СЛ возникает при некотором пороговом $T = T_{th1}$, увеличивается вначале медленно, а затем, начиная с некоторых критических значений $T = T_{th2}$, наблюдается значительное увеличение наклона зависимости $L(T)$. Интенсивность СЛ достигает максимума и начинает уменьшаться, стремясь к некоторому предельному значению. При больших интенсивностях ультразвука (кривая 1) увеличение интенсивности СЛ при $T = T_{th2}$ носит явно выраженный скачкообразный (пороговый) характер, при котором уменьшение T на 15–20% приводит к увеличению L почти на два порядка.

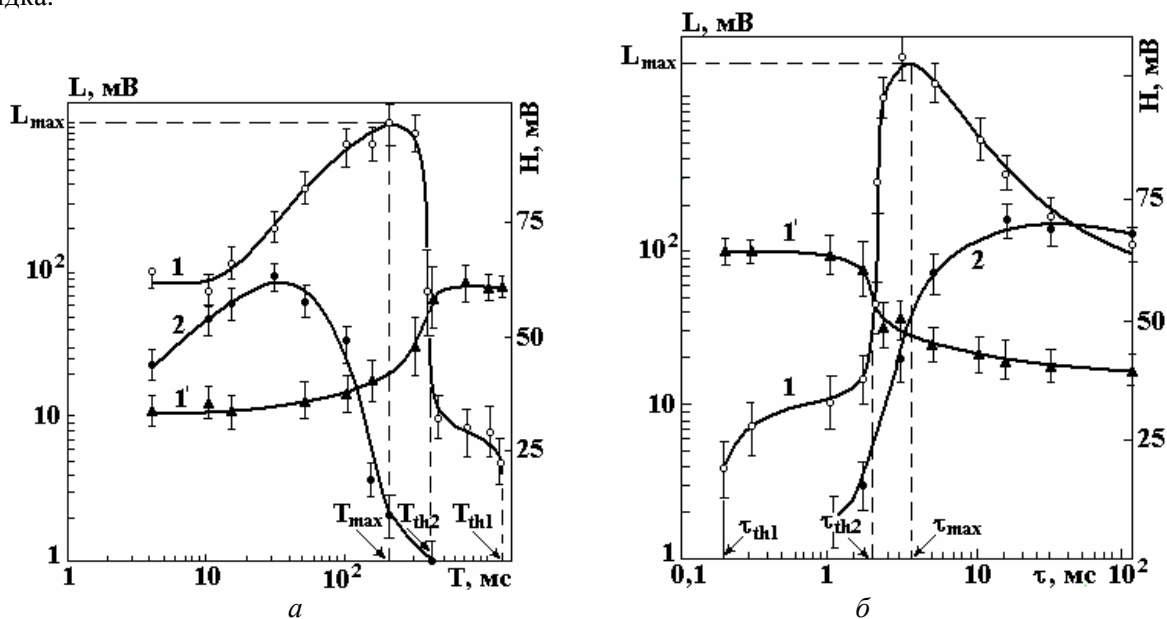


Рис. 5. Зависимости интенсивности СЛ (кривые 1, 2) и выходного сигнала гидрофона H (кривая 1') от периода следования T импульсов (а) и от длительности τ импульсов (б) УЗ поля: $\tau = 3$ мс, $U = 120$ (1) и 55 В (2). Величины T_{th2} , T_{th1} , а также T_{max} и τ_{th2} , τ_{th1} и τ_{max} показаны для кривой 1

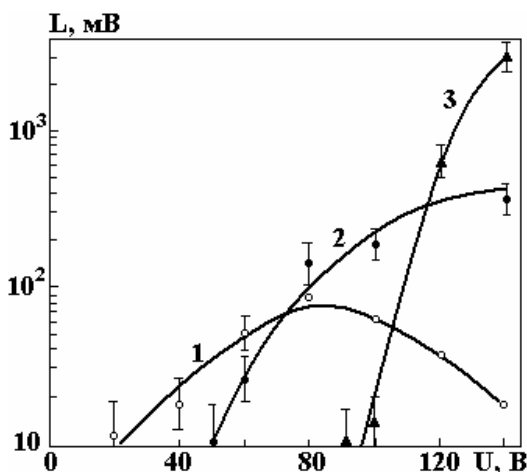


Рис. 6. Зависимости интенсивности СЛ от напряжения на излучателе для различных периодов: $T = 10$ (1), 50 (2) и 250 мс (3) при $\tau = 3$ мс

Таким образом, можно выделить два порога кавитации: первый (T_{th1}) соответствует возникновению СЛ, второй (T_{th2}) – резкому увеличению ее интенсивности. Интенсивность сигнала, принимаемого гидрофоном, с уменьшением периода вначале меняется незначительно, точнее – в пределах ошибки измерений. При $T = T_{th2}$ наблюдается быстрое падение выходного сигнала гидрофона, что указывает на соответствующее увеличение поглощения ультразвука.

Аналогичным же образом изменяется величина L с ростом длительности импульсов τ при постоянных T и U (рис. 5,б). Как и в первом случае, можно выделить два порога τ_{th1} и τ_{th2} . При $\tau = \tau_{th1}$ СЛ возникает, при $\tau = \tau_{th2}$ наблюдаются резкое изменение наклона зависимости $L(\tau)$ (кривая 1 рис. 3) и увеличение поглощения ультразвука в кавитационной области (кривая 2). Величины T и τ , соответствующие максимальным значениям интенсивности ЗЛ L_{max} , в дальнейшем будем обозначать как T_{max} и τ_{max} соответственно.

На рис. 6 приведены зависимости интенсивности СЛ от амплитуды напряжения на излучателе в дистиллированной воде при 23°C для различных периодов T . Видно, что с ростом T , то есть с ростом скважности импульсов ультразвука, порог инерционной кавитации увеличивается. Для того чтобы кавитационные зародыши выросли до размеров порядка резонансного и начали захлопываться при больших T , требуются большие интенсивности ультразвука. При этом максимум активности кавитации смещается в сторону более высоких интенсивностей ультразвука. Максимальная величина интенсивности ЗЛ также увеличивается с ростом периода T .

Возможными механизмами усиления сонолюминесценции во взаимодействующих НЧ и ВЧ УЗ полях являются также следующие.

1. Возникновение комбинационных частот и расширение спектрального состава результирующего поля приводит к расширению диапазона размеров пузырьков, вовлекаемых в кавитационный процесс.

2. Уменьшение порога ВЧ кавитации в течение полупериода разрядки НЧ поля, которое является квазистатическим по отношению к ВЧ полю, вызывает увеличение числа пузырьков, кавитирующих в ВЧ поле.

3. Большие пузырьки, генерируемые НЧ полем, оказывают силовое воздействие на кластеры ВЧ пузырьков, препятствуя их образованию и увеличивая однородность распределения пузырьков по объему кавитационной области. За счет этого обеспечиваются более оптимальные условия для захлопывания полостей и повышается активность кавитации.

4. Кавитирующие пузырьки при захлопывании распадаются на мелкие фрагменты, число которых может достигать 10 и более. Фрагменты пузырька, захлопнувшегося под действием НЧ поля, могут быть зародышами кавитации в ВЧ поле. Поскольку эти зародыши содержат гораздо меньше воздуха, чем пузырьки, стабильно существующие в жидкости, то они и захлопываются в ВЧ поле с большей скоростью.

Оценена неравномерность кавитационного давления в рабочем объеме УЗ ванны с модульным расположением излучающих систем. Измерения проводились с помощью индикатора кавитации в центре ванны на различных расстояниях от излучателя при наличии кассеты с деталями и без нее (рис. 7).

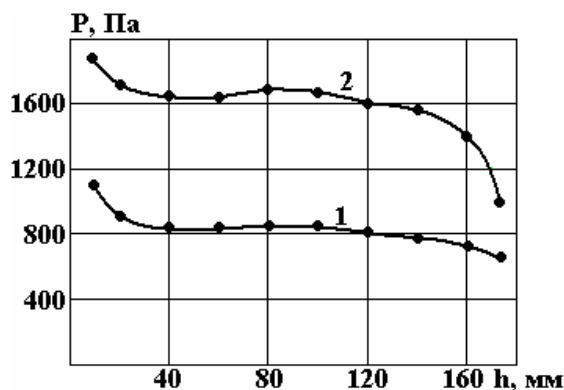


Рис. 7. Распределение давления УЗ поля в центре ванны: 1 – при наличии кассеты с деталями; 2 – без нее

Кассета с изделиями, находящаяся в ванне, уменьшает величину кавитационного давления и снижает неравномерность кавитационного поля. Неравномерность распределения кавитационного поля по площади ванны составляет в среднем 3–5%, а по глубине – 6–10%.

Структура композиционного материала, полученного электроосаждением и содержащего в качестве дисперсной фазы углеродные наночастицы, является мелкокристаллической, что обеспечивает высокие механические свойства и стабильное электрическое сопротивление. Изображение поверхности плёнки медь–углеродные наночастицы, полученное с помощью атомно-силового микроскопа Microscan с размером поля 600×600 нм, приведено на рис. 8. Среднее значение высоты микронеровностей в пленке составляет 97,81 нм.

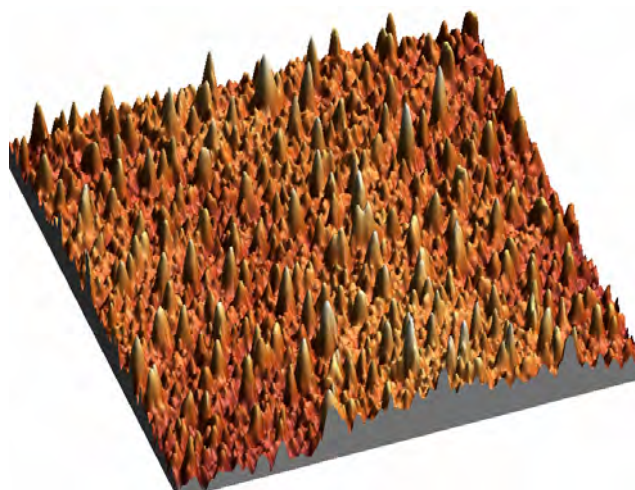


Рис. 8. АСМ- изображение поверхности покрытия медь—углеродные наночастицы

Введение в электролит наночастиц в количестве 0,5–15 г/л методом УЗ диспергирования привело к измельчению покрытия и уменьшению размера блоков мозаики с 33,4 до 29,5 нм при плотности тока 3 А/дм². Измельчение зерна осадка обусловлено, по-видимому, тем, что адсорбированные частицы препятствуют росту зёрен. При осаждении наночастицы включаются в металлическую матрицу и способствуют улучшению износостойкости покрытий. Наночастицы в виде сферы из атомов углерода, находясь на поверхности тонких трущихся материалов, выполняют роль смазки и снижают тем самым коэффициент трения. Износостойкость композиционных пленочных покрытий зависит от содержания наночастиц в электролите и в 2–4 раза превышает износостойкость обычных покрытий. Причинами увеличения износостойкости композиционных покрытий являются: измельчение структуры, более плотная упаковка кристаллов и увеличение опорной поверхности слоев за счёт сглаживания их рельефа.

Выводы

Таким образом, использование УЗ эффектов, возникающих в жидких средах, перспективно для получения наноструктурных материалов как при сонохимическом синтезе, так и при диспергировании наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов. Для повышения активности кавитации эффективно воздействие низкочастотным (НЧ) ультразвуком на кавитационную область, генерируемую высокочастотным (ВЧ) полем. В результате интерференции, а также возникновения комбинационных частот и расширения спектра результирующего поля увеличивается диапазон размеров пузырьков, вовлекаемых в кавитационный процесс. При УЗ диспергировании наночастиц в жидких средах эффективно создание микропотоков в пограничных слоях шликтинговского типа при высокой равномерности распределения УЗ давления в объеме среды.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Б08Р–115.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agarwal A., Rea K., Wannaparhun S. and ets. Aluminum Based Nanostructured Composite Coatings: Processing, Microstructure and Wear Behavior // Surface Engineering in Materials Science. Warrendale, USA, 2003. P. 81–89.
2. Nanotechnology and Nanoelectronics. Materials, Devices, Measurement Techniques / Ed. by W.R. Fahrner. N.Y., Springer, 2005. 269 p.
3. Mason T.J., Lorimer J.P. Applied Sonochemistry: Used of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Wiley, 2002. 314 p.
4. Leighton T.G. The Acoustic Bubble. London: Academic Press, 1994. 611 p.
5. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. London: Gordon @ Breach. 1996. 543 p.
6. Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence // Phys. Rev. Lett., 1992. V. 69. P. 1182–1184.
7. Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrasonic Sonochemistry, 2003. № 10. P. 47–51.

8. Harada H., Yoshida H., Kato H. The Intensity of MBSL and Chemical Power in Pure Water with Various Dissolved Gases at 2,4 MHz // Proceeding 11th Meeting of the European Society of Sonochemistry. June 1–5, 2008. La Grande-Motte, France, 2008. P. 163–164.
9. Dezhkunov N. V., Francescutto A., Ciuti P., Mason T. J., and *ets.* Enhancement of Sonoluminescence Emission from a Multibubble Cavitation Zone // Ultrasonics Sonochemistry, 2000. № 7. P. 19–24.
10. Abdel-Reihim M., Reif W. Effects of Ultrasonic Vibrations on the Dispersions of Elements in Melts // Metal, 1988. V. 37. № 9. P. 873-877.
11. Qi Q., Brenton G.J. Mechanism of removal of micron-sized particles by high-frequency ultrasonic waves // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 1995. V.42. № 4. P. 619–629.
12. Ланин В.Л., Томаль В.С. Ультразвуковые технологии получения наноматериалов // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. 6. Часть 1. С. 269–271.

Поступила 09.02.10

Summary

Sonoluminescence amplification is experimentally shown at influence by low-frequency ultrasound on the cavitation area generated by high-frequency field. For dispersion nanoparticles in liquid environments effectively creation of microstreams in boundary layers at high uniformity ultrasonic pressure distribution.

К ВОПРОСУ ОБ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ В МОДЕЛЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

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

Введение. Эффективное применение электрического взрыва проводников в реализации различных технологических процессов, технике эксперимента, возможность использования этого явления в качестве перспективного метода изучения критических состояний металлов [1], определения температурной зависимости кинетических коэффициентов [2] в широкой области температур и давлений предполагает наличие достаточно надежной модели, описывающей процесс электрического взрыва. Экспериментальные и теоретические исследования разрушения проводников при протекании по ним токов показали, что в зависимости от плотности тока можно выделить для описания явления две основные модели: МГД-модель и модель, где преобладающими являются тепловые процессы [3]. В обеих моделях существенным является определение свойства вещества, то есть его термодинамических функций по мере того, как металл проводника претерпевает различные фазовые превращения от твердого состояния до плазменного. В этом смысле определение роли физических факторов, приводящих в зависимости от скорости нагружения к достоверному описанию той или иной моделью явления электровзрыва, в значительной мере зависит от достижений в области построения и использования реальных уравнений состояния [4–8]. Наиболее совершенные из современных широкодиапазонных уравнений состояния металлов – В.Е. Фортова с соавторами [7], И.Л. Иосилевского [8] и др. имеют интерполяционную структуру и, в силу этого, в некоторых переходных областях обладают недостаточной точностью. Поэтому нахождение более точной формулы для вычисления термодинамических параметров в переходных областях – весьма актуальная задача. Ранее [9] нами было представлено термическое уравнение состояния металлов для динамических задач моделирования разрушения проводников при электровзрыве. Его вид и коэффициенты были получены при использовании экспериментальных результатов ряда авторов, то есть по своей сути это уравнение полуэмпирическое. Цель настоящей работы – получение аналитического широкодиапазонного уравнения состояния для металлов из самых общих физических представлений, дающего хорошее согласие с экспериментальными результатами в некоторых диапазонах параметров состояния вещества.

Некоторые известные уравнения. Основными "неуспехами" в развитии теоретических моделей электровзрыва, по-видимому, следует считать ограниченное число металлов, для которых удалось построить уравнение состояния, огромное число подгоночных параметров, присущих каждой модели; значительное число упрощающих предположений, не носящих общего характера; отсутствие предельных переходов от твердого тела к плазменному состоянию. При таком положении вещей, несмотря на ряд обзоров и появившиеся в последнее время сообщения о достижениях и проблемах теории уравнений состояний [4], нам представляется необходимым провести некоторый анализ физических моделей вещества, ставших уже классическими, с тем, чтобы перейти в дальнейшем к более обоснованному использованию формы описания состояния вещества в модели электрического взрыва.

Основой для анализа и построения полуэмпирического уравнения состояния в нашем случае служат обычные условия Ван-дер-Ваальса для определения поведения критической изотермы, дополненные требования, предъявляемые к широкодиапазонным (глобальным) уравнениям состояния [10]. Поскольку в процессе электрического разрушения проводников происходит несколько фазовых последовательных превращений, то используемое для описания таких процессов УРС должно адекватно описывать твердое, жидкое и газообразное (плазменное) состояние, а в отдельных случаях – и двухфазное.

В ранних работах [11], да и в настоящее время [12], для описания электровзрыва использовалось уравнение Ван-дер-Ваальса, оно, согласно [13], в координатах P , ρ , T может быть представлено в виде

$$p = \left(1 - \frac{1}{3}x + \frac{1}{9}x^2 + \dots + \frac{1}{3^n}x^n \right) \frac{x\tau}{Z_c} - \rho x^2. \quad (1)$$

Здесь $p = P/P_c$; $x = \rho/\rho_c$; $\tau = T/T_c$; $Z_c = \frac{\mu}{R} \cdot \frac{P_c}{\rho_c T_c}$ – фактор сжимаемости в критической точке (критический фактор сжимаемости).

Нетрудно показать, что одно из самых простейших условий [10] $\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{\tau=\tau_0} = c^2$, где приведенная скорость звука $c_r = \sqrt{\partial p_x / \partial x}$, при нормальных условиях в данном случае не выполняется ($c^2 = -6x_0$). В нормальных условиях приведенная скорость звука для металлов – порядка 10.

Таким образом, распространять уравнение состояния Ван-дер-Ваальса либо его модификации на конденсированные фазы металлов, по-видимому, следует очень осторожно.

Здесь следует также заметить, что критический фактор сжимаемости для металлов составляет, согласно [14], 0,284. В УРС Ван-дер-Ваальса и в других его модификациях, кроме уравнения Дитеричи, $z = 0,375$.

Желание использовать наиболее простую аналитическую модель, в которой удалось бы провести вычисление практически всех термодинамических величин, приводит в ряде случаев к использованию малых целочисленных степеней для описания упругой составляющей давления. Эта составляющая давления в терминах относительных плотностей может быть записана для взаимодействующих частиц [15] как

$$p_\tau = -\frac{\tau x}{z}; \quad p_x = a \left(x^2 + \frac{b}{a} x^3 \right). \quad (2)$$

Здесь $a = -3$; $b = 1$. При таком соотношении констант приведенная скорость звука равна 4, что значительно ближе к действительному, однако меньше экспериментальных значений скорости звука для металлов.

В обзоре [10] как наиболее широко распространенное приводится уравнение типа

$$p_x = a \left(x^{\frac{m}{3}+1} - b x^{\frac{n}{3}+1} \right). \quad (3)$$

Согласно этому же обзору, Ми и Бор использовали уравнение при $n = 3$, а целый ряд работ был направлен на уточнение m и n .

Если использовать форму записи тепловой составляющей давления как идеально-газовую составляющую, то, определяя константы по Ван-дер-Ваальсу, легко показать, что при $n - m \leq 1$ скорость звука всегда будет оставаться меньше действительной. Кроме того, при такой форме используемого уравнения она оказывается не зависящей от температуры.

В последнее время для описания электровзрыва все чаще используется интерполяционное уравнение состояния металлов Колгатина и Хачатурьянца [6, 16, 17]. Оно после некоторых преобразований и оценок может быть приведено к виду

$$p_\tau = \frac{4}{9} \left(\frac{1 + 3\gamma x^k / l\tau}{1 + x^k / l\tau} \right); \quad p_x = a x^{\frac{m}{3}+1} - b x^{\frac{n}{3}+1}. \quad (4)$$

Здесь γ, a, b, l, k суть константы, определяемые свойствами металлов.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что использование этого уравнения для металлов в конденсированном состоянии возможно лишь с определенными оговорками, т.е. в основном для газоплазменной фазы. Так как для большинства металлов степень $m = (5 \div 6)$, то в лучшем случае мы имеем дело с кубическим уравнением, а разница между степенями $m/3+1$ и $n/3+1$ незначительно отличается от единицы. В этом случае, как уже было сказано выше, скорость звука будет значительно ниже полученной экспериментальным путем. Легко также видеть, что с увеличением температуры вплоть до критической скорость звука будет монотонно расти.

Аналогичные уравнения в виде полинома третьей степени использовались в работах [18, 19]. В [19] уравнение приобретает уже вид, где все коэффициенты зависят от температуры:

$$p(x, \tau) = a(\tau)x + b(\tau)x^2 + c(\tau)x^3. \quad (5)$$

Наконец, в ряде работ, посвященных методу эффективного потенциала ячеечной модели конденсированного вещества, Кессельман с коллегами [20–22] предлагают для металлов в жидком состоянии уравнение, где упругая составляющая давления уже представлена функцией температуры в явном виде:

$$p_x = -A(T)\rho^q + B(T)\rho^f. \quad (6)$$

Здесь $q = 2$, $f = 4$ и определяются из условия оптимального описания опытных термических данных, а f , имеющая более высокую степень по плотности, становится ближе к уравнению Тэйта, где степень по плотности для металлов лежит в пределах от 3,2 до 6,3 [23]. При этом q и f по работам [20–22] обязательно целочисленные.

Покажем, что можно получить несколько иное, хотя и довольно близкое уравнение, где степень по плотности не обязательно является целочисленной. Тем более что проводимый анализ [10] показал, что в наиболее общей форме упругая составляющая давления, как правило, может быть представлена рядом

$$p_x \approx \sum_{i=1}^N a_i x^{i-1/3}.$$

Поэтому ниже при учете основных членов взаимодействия будет проведено последовательное рассмотрение главных членов давления, определяющих вид уравнения состояния для металлов.

Модель уравнения состояния. Для кристаллической решетки металла энергия кулоновского взаимодействия и какого-либо положительного иона со всеми остальными окружающими его зарядами может быть выражена, в зависимости от расстояния d между соседними положительными ионами, формулой того же вида, что и в случае ионной решетки, в которой ионы противоположного знака расположены на расстоянии $d/2$ друг от друга:

$$u = - @e^2/d, \quad (7)$$

где @ – константа Маделунга; e – заряд электрона.

Если фактическое, близкое к равномерному, распределение электронов между положительными ионами металла заменить сосредоточенным распределением, соответствующим концентрации электронов в междузлиях положительных ионов, то для коэффициента @ можно получить значение 3,4.

Электрическая энергия в металлической решетке характеризует силы межчастичного сцепления, обусловленные коллективизацией электронов. Электрические силы сцепления должны при некотором значении $d_0 = d$ уравновешиваться силами отталкивания совершенно иного происхождения. Нетрудно убедиться, что такими силами являются силы инерции, возникающие при движении коллективизированных электронов, точнее, при изменении направления этого движения в случае отражения электронов от поверхности металла. Иными словами, роль сил отталкивания в металлическом теле играет давление, создаваемое коллективизированными электронами, совершенно подобно тому, как это имеет место в обычных газах.

Давление газа определяется через его объем V , число частиц N и среднюю кинетическую энергию одной из них ($mv^2/2 = \varepsilon$) известной формулой кинетической теории газов:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2 = \frac{2}{3} N\varepsilon.$$

Полагая здесь $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$, мы приходим к формуле Клапейрона $PV = NkT$, представляющей собой уравнение состояния обычных газов.

В области обычных температур металла, как указывалось выше, давление зависит только от объема, т.е. не является функцией температуры:

$$PV = (2/3)E, \quad (8)$$

где E – энергия коллективизированных электронов. С другой стороны, средняя энергия электронного газа металла определяется исключительно кинетической энергией коллективизированных электронов, не является тепловой по своему характеру и поэтому от температуры не зависит, по крайней мере, до величин, составляющих единицы электрон-вольт, то есть до нескольких десятков тысяч градусов. На основании этого для рассматриваемого диапазона температур можно с достаточно высокой степенью достоверности предположить, что внешняя работа, производимая электронами при увеличении объема металла на dV , совершается за счет их кинетической энергии: $PdV = -dE = \frac{2}{3}E \frac{dV}{V}$, откуда с использованием (8) имеем: $\ln(V^2E^3) = \text{const}$, то есть

$$E = \text{const}/V^{2/3}. \quad (9)$$

Это соотношение представляет собой не что иное, как закон адиабатического сжатия (или расширения) газов. В то время, как в случае обычных газов адиабатическое сжатие сопровождается нагревом, а расширение охлаждением, температура газа коллективизированных электронов при изменении объема металла остается неизменной. Так как число электронов при этом также остается неизменным, то средняя кинетическая энергия ε отдельных электронов должна меняться с изменением объема по тому же закону (9), как и E . В соответствии с тем, что $V^{1/3}$ пропорционален расстоянию d между соседними ионами, (9) переписывается в виде

$$\varepsilon = \chi/d^2. \quad (10)$$

С другой стороны, де-бройлевская длина волны λ связана со скоростью движения электрона $mv\lambda = 2\pi\hbar$ и должна приблизительно совпадать с $2d$ - длиной орбиты электрона в изолированном атоме. Полагая $\lambda=2d$, получим: $mv = \pi\hbar / d$. Поэтому $mv^2/2 \approx \pi^2\hbar^2/4md^2$, откуда из сравнения с (10) имеем: $b = \beta\hbar^2\pi^2/4m$, где β – поправочный коэффициент порядка единицы, m - масса электрона.

В общем случае поливалентного металла скорость электронов определяется не средним расстоянием между соседними атомами, а средним расстоянием между соседними валентными электронами, то есть величиной $d/Z_0^{1/3}$, где Z_0 – валентность металла, и тогда $\chi = \beta\pi^2\hbar^2Z^{2/3}/4m$.

Итак, полная энергия металла W складывается из потенциальной энергии (7) кулоновского взаимодействия U и из кинетической энергии (8) коллективизированных электронов E , давление которых соответствует силам отталкивания. Таким образом, для металла с валентностью Z_0 можно записать:

$$-U = -\frac{@Z^2e^2N}{d}$$

и

$$E = \frac{\beta\hbar^2Z^{5/3}N\pi^2}{4m} \cdot \frac{1}{d^2}. \quad (11)$$

Полная энергия металла представляется при этом в виде

$$W = -\frac{C}{d} + \frac{a}{d^2} = -U + E.$$

В то же время в состоянии динамического равновесия для сил взаимодействия электронов металла имеем $mv^2/d = e^2/d^2$, то есть $mv^2 = e^2/d$, следовательно, $2E=U$ и

$$W = -U + E = -E. \quad (12)$$

С использованием (9) (12) примет вид

$$W = -\frac{\text{const}}{V^{2/3}}. \quad (13)$$

С помощью (13) для давления, обусловленного силами сцепления электронов металла через посредство положительных ионов, имеем

$$p_x = -\frac{\partial W}{\partial V} = -\frac{\text{const}}{V^{5/3}}. \quad (14)$$

В терминах относительной плотности будем иметь $p_x = -\text{const} \cdot x^{5/3}$.

При выборе показателя степени для положительной компоненты давления будем руководствоваться принятым [24] значением фактора сжимаемости для металлов. Последнее условие хорошо выполняется для случая, когда $\nu = 7/3$, то есть энергии кулоновского взаимодействия иона с окружением в реальной кристаллической решетке металла наилучшим образом отвечает член мультипольного разложения с потенциалом взаимодействия, пропорциональным $1/d^7$. С учетом вышеуказанного уравнение состояния запишется в виде

$$P = \frac{kT}{V} - \frac{g}{V^{5/3}} + \frac{q}{V^{10/2}}. \quad (15)$$

Переходя к безразмерным переменным, в обозначениях, принятых ранее, для уравнения состояния окончательно имеем

$$p = \frac{\tau x}{z} - Gx^{5/3} + Qx^{10/3}. \quad (16)$$

Новые константы z , G и Q определим, используя условия в критической точке: $(\partial p / \partial x)_\tau = 0$ и $(\partial^2 p / \partial x^2)_\tau = 0$. Фактор сжимаемости $z^{-1} = 25/7$ в этом случае принимает самое близкое к экспериментальным данным значение среди значений, получаемых на основе имеющихся точных решений уравнений состояний, приводимых ранее. С использованием полученных выше констант уравнение состояния (16) перепишем в виде

$$p = z^{-1} \tau x - \frac{21}{25} z^{-1} x^{5/3} + \frac{3}{25} z^{-1} x^{10/3}$$

или

$$p = \frac{25}{7} \tau x - 3x^{5/3} + \frac{3}{7} x^{10/3}. \quad (17)$$

Так же как и в уравнении состояния конденсированной фазы чистого вещества [22], параметры G и Q зависят от температуры. Из условия $\partial p / \partial x|_{T_0} = c_r^2$ (c_r – приведенная скорость звука при нормальных условиях) и $\partial p / \partial x|_{T_c} = 0$ становится ясным, что эта зависимость носит убывающий характер с ростом температуры.

Кроме того, следует заметить, что использование нами этих соотношений связано с тем, что скорость звука в силу своей информативности играет определяющую роль в согласовании термодинамических свойств и построении уравнения состояния [25].

Конкретная зависимость упругой составляющей давления от температуры, пригодная как для жидкой фазы, так и для твердой, может быть выражена в виде неаддитивного вклада в форме экспоненты [22].

Для сил притяжения:

$$f_1(T) = \exp[c_1(1-\tau)]. \quad (18)$$

Для сил отталкивания:

$$f_2(T) = \exp[c_2(1-\tau)]. \quad (19)$$

Тогда упругая составляющая в уравнении состояния примет вид

$$p_x = -Ax^{5/3}e^{c_1(1-\tau)} + Bx^{10/3}e^{c_2(1-\tau)}, \quad (20)$$

где $A = Gf_1(\tau)^{-1}$, $B = Qf_2(\tau)^{-1}$.

Решая систему уравнений $p_x = 0$ при $\tau = \tau_0$, $x = x_0$; $\partial p_x / \partial x = c_r^2$ при $\tau = \tau_0$, $x = x_0$, получим значение констант c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{1}{1-\tau_0} \ln \frac{3}{5} \frac{c_r^2}{Ax_0^{2/3}}, \quad c_2 = \frac{1}{1-\tau_0} \ln \frac{3}{5} \frac{c_r^2}{Bx_0^{7/9}}. \quad (21)$$

С учетом того, что c_r для большинства металлов имеет небольшой разброс, можно сразу оценить величины констант c_1 и c_2 . Численные значения этих констант незначительно отличаются друг от друга и от тех значений, которые получены другим методом в работах [22] только для одной общей константы.

Поскольку скорость звука – наиболее точно измеряемое акустическое свойство, то по значениям её в широком диапазоне температур и давлений можно строить достаточно достоверную термодинамическую P - V - T -поверхность. Наоборот, если вычислить скорость звука из уравнения состояния для различных температур и затем сравнить с экспериментальными значениями для этих же температур, то можно соответственно сделать вывод об адекватности выбранной модели действительному уравнению состояния.

Так, скорость звука, вычисленная из уравнения состояния (20) для жидких металлов Ag, Cd и Pb, вблизи температуры плавления дает значения, отличающиеся от экспериментальных не более чем на 5–7%. Сравнение проводилось с данными, приведенными в справочнике Кикоина [26].

Выводы. Полученное таким образом уравнение состояния не содержит ни одной подгоночной константы. Все постоянные выражены через критические параметры металлов и скорость звука при нормальных условиях. Естественно, что точность расчетов, проводимых с помощью приведенного уравнения, зависит от точности определения давления, температуры и плотности в критической точке. Оценки параметров в критической точке на основе закона соответственных состояний [14] проводилась при условии, что критический фактор сжимаемости для большой группы металлов является универсальной константой, и его величина принималась равной 0,284. Если исходить из этого положения, то полученное уравнение пригодно для более чем пятидесяти металлов, для которых рассчитывались критические параметры в работе [14]. Уместным будет упомянуть о том, что использовать такое уравнение в двухфазной области жидкость-газ некорректно, так как пользоваться в этой части фазовой диаграммы некоторым общим значением плотности не имеет смысла, а подобная характеристика не имеет отношения к реальным системам и не может быть параметром, характеризующим область фазового перехода [27].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартынюк М.М. Параметры критической точки металлов // ЖТФ. 1983. Т. 57. № 4. С. 810–821.
2. Иванов В.В., Лебедев С.В., Савватимский А.И. Особенности электросопротивления жидкого вольфрама в условиях ограниченного объема и при свободном расширении // ТВТ. 1982. Т. 20. № 6. С. 1093–1097.
3. Колгатин С.Н., Лев М.Л., Перегуд Б.П. и др. Разрушение медных проводников при протекании по ним тока плотностью большей 10^7 А/см² // ЖТФ. 1989. Т. 59. С. 123–133.
4. Симоненко В.А., Синько Г.В. Достижения и проблемы теории уравнений состояния // ТВТ. 1988. Т. 26. № 5. С. 864–873.
5. Калиткин Н.Н. Квазизонное уравнение состояния // Математическое моделирование. 1989. Т. 1. № 2. С. 64–106.
6. Колгатин С.Н., Хачатурьянц А.В. Интерполяционные уравнения состояния металлов // ТВТ. 1982. Т. 20. С. 447–451.
7. Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1988. 325 с.

8. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др. Теплофизические свойства рабочих сред газозофазного ядерного реактора. М.: Атомиздат, 1980. 303 с.
9. Кривицкий Е.В., Шамко В.В., Хайнацкий С.А. Термическое уравнение состояния металлов для динамических задач моделирования разрушения проводников при электровзрыве // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 28–31.
10. Куропатенко В.Ф. Уравнение состояния в математических моделях механики и физики // Математическое моделирование. 1993. № 12. С. 48–61.
11. Беннет Ф. Волна испарения // Физика высоких плотностей энергии / Под ред. П.Кальдиролы и Г.Кнопфеля. М.: Мир, 1974. С. 241–257.
12. Воробьев В.С., Малышенко С.П. Равновесие фаз в жидком проводнике с током в геометрии z-пинча // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. Вып. 6. С. 2016–2029.
13. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика кинетического состояния идеальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 200 с.
14. Фортвов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13. № 5. С. 1072–1080.
15. Сенкевич А.А. Параметры критического состояния и их связь с эффективным потенциалом сил взаимодействия: Отчет Московского Ордена Трудового Красного знамени педагогического института имени Н.К.Крупской. 1987.
16. Колгатин С.Н., Шнейерсон Г.А. Особенности нагрева плазмы при электрическом взрыве проводников в сверхсильном магнитном поле // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 5. С. 67–71.
17. Колгатин С.Н., Шнейерсон Г.А. К вопросу о нагреве плазмы индуцированным азимутальным током при электрическом взрыве проводников в сверхсильном магнитном поле // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 1. С. 46–50.
18. Романов Г.С., Сметанников А.С. Численное моделирование слоистого импульсного разряда // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 4. С. 678–686.
19. Дресвянников В.И., Тренин В.В. Уравнение состояния металлов для динамических задач магнито-термопластичности с учетом электровзрыва // Прикладные проблемы прочности: Анализ и оптимизация конструкций. Горький, 1989. С. 61–68.
20. Кессельман П.М., Онуфриев И.В. Метод эффективного потенциала в ячеечной модели жидкости. Применение к бинарным жидким системам // Инж.-физ. журн. 1979. Т. 37. № 2. С. 316–323.
21. Кессельман П.М. Модификация ячеечной модели и уравнение состояния жидкости // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 50. № 1. С. 65–72.
22. Кессельман П.М., Иншаков С.А., Быков А.Ю. Уравнение состояния твердого тела // ТВТ. 1996. Т. 34. № 3. С. 392–396.
23. Физика взрыва / Под ред. К.П.Станюковича. М.: Наука, 1975. 704 с.
24. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. 384 с.
25. Быстров П.И., Каган Д.М., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 384 с.
26. Таблицы физических величин / Под ред. академика И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
27. Базаров И.П., Николаев П.Н. Построение уравнения состояния однородных систем // Журнал физической химии. 1987. 61. № 3. С. 807–809.

Поступила 11.01.10

Summary

Analytical wide-range equation of state for metals, giving a good consent with experimental results in the vast range of parameters of the state of matter, is developed.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СЛАБОПРОВОДЯЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Ранее получены зависимости для концентрации фосфатидов очищенного подсолнечного масла [1] и удельного сопротивления трансформаторного масла [2], на основе которых удельная электропроводность:

– подсолнечного масла

$$\sigma_1 = 1,44 \cdot 10^{-9} (\varphi - 0,123)(T - 281,291), \quad (1)$$

– трансформаторного

$$\sigma_2 = \frac{1,61 \cdot 10^2}{\rho_0} e^{+\alpha(T-T_0)}, \quad (2)$$

где $\varphi = 0,1452$ – минимальная концентрация фосфатидов, T – абсолютная температура, ρ_0 – удельное сопротивление при $T = 293$ К; $\alpha = 0,04 - 0,05, 1/\text{град}$ – температурный коэффициент. Формулы (1) и (2) справедливы при температурах $20^0\text{C} \leq t \leq 70^0\text{C}$. Следует отметить низкую воспроизводимость данных ранее проведенных экспериментов, поскольку не контролировались микроскопические параметры жидкостей, что важно в каждом конкретном опыте, поэтому развитие теоретических работ в указанной области предпочтительнее.

При условии, что энергия активации примесных центров ΔE значительно больше тепловой энергии $3/2kT$:

$$\Delta E \gg 3/2kT, \quad (3)$$

из зависимостей (1) и (2) для $\ln \sigma$ получаются линейные зависимости от обратной температуры:

$$\ln \sigma = a \cdot \frac{1}{T} + b, \quad (4)$$

где a и b – коэффициенты, определяемые из (1) и (2) в каждом случае после приведения их к виду (4).

Условие (3) практически всегда выполняется. Например, в очищенное подсолнечное масло внедрялись примесные центры 1-й и 7-й групп периодической системы с энергиями активации 1,36; 0,87; 0,56 и 0,66 эВ*; $3/2kT \approx 0,04$ эВ, то есть условие (3) хорошо выполняется.

Из (1) и (2) несложно получить зависимость (4) и после построения графиков вычислить

$$\ln \sigma_1 = -3,5 \cdot 10^3 \frac{1}{T} - 19,8, \quad (5)$$

$$\ln \sigma_2 = -4,58 \cdot 10^3 \frac{1}{T} - 17,7. \quad (6)$$

На рис. 1 и 2 представлены зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры для очищенных подсолнечного (рис. 1) и трансформаторного марки ТКи (рис. 2) масел. Для трансформаторного масла нанесены экспериментальные точки, полученные в [2] в опытах при 20^0C . При $\alpha = 0,04$ и $0,05$ с учетом того, что при $t = 20^0\text{C}$ получены 4 экспериментальные

*Примесные центры вводились в масло искусственно с целью получения донорных и акцепторных примесных полупроводников.

точки, для остальных температур электропроводность бралась исходя из аппроксимации для удельного сопротивления [2] с учетом $\sigma = \varepsilon_0 / \rho V C_0$, где ρ – удельное сопротивление, V и C_0 – объем межэлектродного пространства и его емкость соответственно.

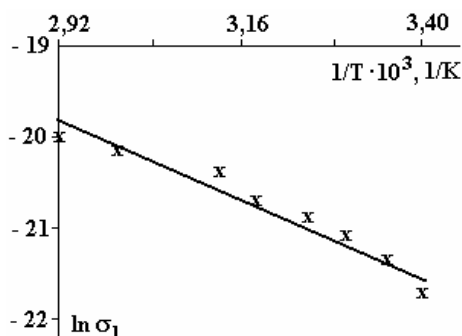


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности подсолнечного масла от обратной температуры

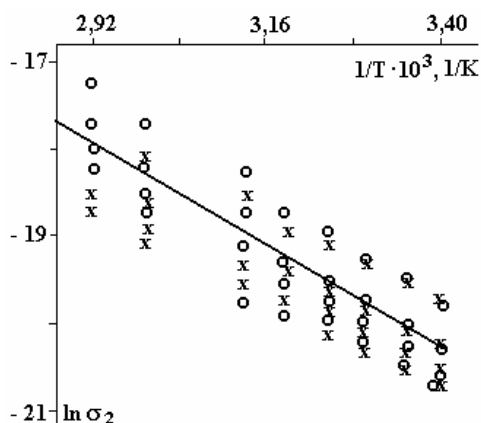


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности трансформаторного масла от обратной температуры. $\alpha=0,04(x)$; $\alpha=0,05(o)$

Аналогично можно показать, что у всех известных очищенных слабопроводящих органических жидкостей характер электропроводности полупроводниковый.

В работах [3–5] дано соотношение для электролитических жидкостей, которое хорошо выполняется для водных и других электролитов:

$$1/E = -\frac{x-x_0}{\varphi_0} \approx \frac{\Delta x}{\Delta \varphi}; \quad \varphi_0 = \frac{kT}{ez}, \quad (7)$$

$x, x_0, \varphi_0, k, T, e, z$ означают текущую и начальную координаты, характеристический потенциал, постоянную Больцмана, абсолютную температуру, заряд электрона и валентность рассматриваемого иона соответственно. Для очищенного трансформаторного масла $z = -10^{-5}$, а φ_0 достигает 2,58 кВ. Делается вывод, что трансформаторное масло относится к электролитам, что неверно, так как валентность теряет смысл по определению. Изменение определений характеристик ведет не только к путанице, но и к отклонению от адекватности, ранее достигнутой на основе фундаментальных законов.

Поскольку очищенные слабопроводящие органические жидкости относятся к полупроводниковым материалам, становятся актуальными задачи по разработке технологий получения p и n высоковольтных полупроводников на их основе, что может привести к новым применениям в практической электронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Берил И.И. Рафинация подсолнечного масла в электрическом поле. Кишинев: Штиинца, 2004. 214 с.
2. Белецкий З.М., Рыженко В.И., Тополянский Е.Л. Зависимость проводимости трансформаторного масла от напряженности электрического поля и температуры // Электротехника. 1974. № 4. С. 46–48.
3. Остроумов Г.А., Петриченко Н.А. Изолирующие жидкости как ионные проводники электричества // Электронная обработка материалов. 1974. № 1. С. 40–44.
4. Остроумов Г.А., Стишков Ю.К. // Электронная обработка материалов. 1970. № 1. С. 36–39.
5. Самодин В.М., Стишков Ю.К. // Электронная обработка материалов. 1971. № 3. С. 44–46.

Поступила 25.08.09

Summary

The temperature dependences of the electric conductivity for refined sun flower oil and transformer oil are reported. It is established that the electric conductivity of low conducting liquids is of a semiconductor type.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ КАНАЛАХ

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

Введение

В процессе эксплуатации нефтяной скважины происходит кольматирование призабойной зоны (ПЗ) разного рода отложениями (вязкими, хрупкими), что снижает ее дебит. Для восстановления дебита скважины применяются различные методы декольматации, в основе которых лежат химическое, физическое или совокупное физико-химическое воздействие на кольматант [1]. Одним из наиболее перспективных физических методов воздействия является электроразрядный (электрогидроимпульсный) способ декольматации, разработанный в ИИПТ НАН Украины [2].

Ранее выполненные исследования электроразрядного способа декольматации [3, 4] были направлены на изучение гидродинамических процессов в скважине, исследование поведения матрицы пористой, насыщенной жидкостью среды при импульсном нагружении электрическим разрядом, изучение электроразрядного воздействия на хрупкие отложения и не рассматривалось поведение вязких отложений.

Исследование поведения вязкого кольматанта, загрязняющего пространство ПЗ скважины, при электроразрядном воздействии возможно с помощью математического или физического моделирования. Физическое моделирование процессов в скважинах требует значительных временных и материальных затрат, поэтому целесообразно применение математического моделирования.

В связи с этим **целью данной работы** являлось математическое моделирование поведения вязких отложений при электроразрядном (электрогидроимпульсном) воздействии и изучение влияния различных параметров электроразрядного устройства на эффективность его воздействия на вязкие отложения.

Математическая модель процесса

Математическая модель электроразрядного воздействия на вязкие отложения в щелях ПЗ (или перфорационных отверстиях) имеет блочную структуру и состоит из трех блоков. Первый блок модели описывает процессы в канале разряда, второй – процессы в скважинной жидкости и третий – процессы в вязкой жидкости пространства ПЗ скважины. При этом выходные данные одного блока модели являются начальными данными следующего блока модели.

При построении математической модели указанных процессов приняты следующие допущения:

- канал разряда в начальный момент времени имеет форму прямого кругового цилиндра, высота которого равна длине межэлектродного промежутка, а ось симметрии совпадает с осью симметрии скважины и погружной части комплекса;
- скважина заполнена идеальной жидкостью;
- стенка скважины абсолютно жесткая и неподвижная;
- на стенку скважины падает плоская волна давления;
- стенки перфорационного отверстия непроницаемые и неподвижные;
- перфорационное отверстие заполнено скважинной жидкостью и вязкими отложениями.

Уравнения первого блока (1)–(4), которые соответствуют модели, приведенной в [5], описывают процессы в зарядном контуре и в канале разряда:

$$L \frac{dI}{dt} + I(R_{KH} + R_{ш}) + q_3 / C = U_0, \quad (1)$$

где $I = dq_3 / dt$.

$$\frac{d(p_K S_K)}{dt} \frac{1}{\gamma - 1} + p_K \frac{dS_K}{dt} = I^2 R_{KH} \frac{1}{l}, \quad (2)$$

$$p_K = \frac{\rho_0}{2\pi} \frac{d^2 S_K}{dt^2} \ln \left(\frac{\pi^{0.5} l}{S_K^{0.5}} \right) - \frac{\rho_0}{8\pi S_K} \left(\frac{dS_K}{dt} \right)^2, \quad (3)$$

$$R_{KH} = \frac{Al(\gamma - 1)}{p_K S_K}. \quad (4)$$

В соотношениях (1)–(4): I – ток разряда, А; L – индуктивность электрической цепи, Гн; C – емкость конденсаторной батареи, Ф; U_0 – напряжение к началу канальной стадии, В; R_{KH} – сопротивление канала разряда, Ом; $R_{ш}$ – сопротивление шин разрядного контура, Ом; q_3 – электрический заряд, Кл; l – длина канала разряда, м; p_K – давление в канале, Па; S_K – площадь поперечного сечения канала разряда, м²; γ – эффективный показатель адиабаты Пуассона; ρ_0 – плотность покоящейся жидкости, кг/м³; A – искровая постоянная, В²·с·м⁻²; t – время, с.

Для описания гидродинамических процессов в скважине (второй блок математической модели), с учетом всех принятых допущений и размеров скважины, используется одномерное волновое уравнение (5) [6]:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{c_g^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}, \quad (5)$$

где φ – потенциал скоростей движения жидкости, м²/с; r – пространственная координата, м; c_g – скорость звука в скважинной жидкости, м/с.

Для описания поведения вязких отложений (третий блок математической модели) используется система уравнений (6)–(9), состоящая из уравнения неразрывности (6) и уравнений движения вязкой жидкости (7), (8) [7]. Замыкается данная система уравнением состояния жидкости в форме Тэтта (9) [8].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho V) = 0, \quad (6)$$

где $\text{div}(\rho V) = \frac{1}{r} \frac{\partial \rho V_r}{\partial r} + \frac{\partial \rho V_z}{\partial z}$; ρ – плотность жидкости, кг/м³; r, z – пространственные координаты, м.

$$\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} - \frac{V_r}{r^2} \right), \quad (7)$$

где ν – кинематический коэффициент вязкости, м²/с; P – давление в жидкости, Па.

$$\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right), \quad (8)$$

$$P = B_c \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{k_c} - 1 \right) + P_0, \quad (9)$$

где ρ_0 – плотность невозмущенной жидкости, кг/м³; P_0 – давление невозмущенной жидкости, Па; B_c, k_c – параметры, характеризующие жидкую среду.

На контактной границе раздела скважинная жидкость–вязкое отложение ставилось условие равенства касательных напряжений со стороны вязкое отложение–граница раздела и скважинная жидкость–граница раздела (10). Данное условие позволяет с большей точностью исследовать процессы на границе раздела двух сред:

$$\tau_{cp} = \tau_{ep}, \quad (10)$$

где τ_{cp} – касательное напряжение в вязком отложении на границе раздела вязких сред, Па; τ_{ep} – касательное напряжение в скважинной жидкости на границе раздела вязких сред, Па.

Касательные напряжения определялись согласно выражению [9]:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{\partial V_r}{\partial y}, \quad (11)$$

где μ – динамический коэффициент вязкости, Па·с; τ_{xy} – касательные напряжения, Па.

Верхняя, нижняя и противоположная входной границы приняты абсолютно жесткими, и на них ставятся условия непротекания и прилипания (12):

$$V_n = 0, V_\tau = 0, \quad (12)$$

где V_n – нормальная составляющая скорости жидкости, м/с; V_τ – тангенциальная составляющая скорости жидкости, м/с.

Система уравнений (1)–(4), описывающая процессы в канале разряда и в зарядной цепи, решалась конечно-разностным методом Эйлера-Коши [10]. Волновое уравнения (5) было решено с помощью схемы крест [11]. Для решения системы уравнений (6)–(9), которая описывает гидродинамические процессы в вязкой жидкости, использовался трехшаговый конечно-разностный метод [12]. Первые два шага выполняли по методу Эйлера-Коши. На третьем шаге осуществляли процедуру регуляризации решения уравнений (6)–(9) по методу Аббарбанеля и Цваса для устранения из него нефизических колебаний.

Расчет выполнялся с помощью программы, написанной на алгоритмическом языке Borland Delphi 7.0.

Исследование режимов электроразрядного воздействия на вязкие отложения

Ранее было выполнено тестирование данной математической модели и численного метода Эйлера-Коши-Аббарбанеля и Цваса [12], в результате которого сделан вывод, что ее можно использовать для исследования влияния различных технологических параметров электроразрядной обработки скважины на поведение вязких отложений в цилиндрических каналах.

При исследовании влияния режимов электроразрядного воздействия на поведение вязких отложений в перфорационных отверстиях ПЗ в качестве начальных данных зарядной цепи брались параметры, соответствующие параметрам электроразрядного скважинного устройства типа «Скиф» [13]:

- зарядное напряжение $U_0 = 30$ кВ;
- индуктивность разрядного контура $L = 0,7$ мкГн;
- емкость конденсаторной батареи $C = 2,1$ мкФ;
- сопротивление элементов разрядного контура без учета канала разряда $R_{кн} = 0,6$ Ом;
- длина межэлектродного промежутка $l = 0,02$ м.

Схема перфорационного канала ПЗ представлена на рис. 1. Канал заполнен двумя жидкими средами с различной вязкостью. На стенках отверстия находится равномерный слой вязких отложений (D_2 и D_3) с вязкостью μ_1 , между которыми располагается слой скважинной жидкости с вязкостью μ_2 , причем $D_1 = D_2 + D_3$ и $D_2 = D_3$. Также принято, что $\mu_1 \ll \mu_2$. В качестве первой модельной жидкости была выбрана вода ($\mu_1 = 0,00105$ Па·с), в качестве второй - вязкая среда с $\mu_2 = 80$ Па·с.

В результате выполненных расчетов первого блока математической модели получены временные профили разрядного тока и напряжения (рис. 2), а также давления в канале разряда (рис. 3, кривая 1). Результаты расчета второго блока математической модели представлены в виде графика давления на стенке скважины (рис. 3, кривая 2).

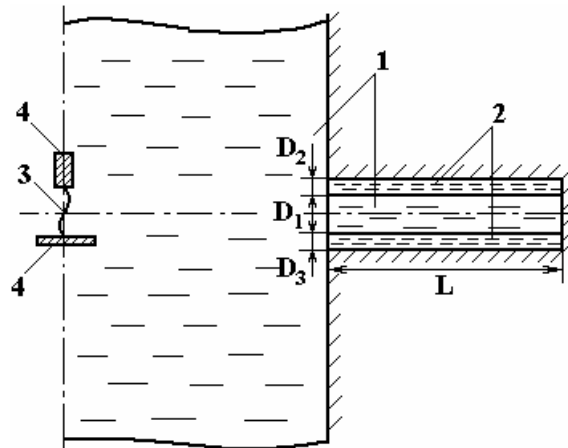


Рис. 1. Схема перфорационного канала цилиндрической формы: 1 – скважинная жидкость; 2 – вязкие отложения; 3 – канал разряда; 4 – электроды; L_n – длина поры, м; D_1 – цилиндрический слой скважинной жидкости, м; D_2, D_3 – цилиндрический слой вязких отложений, м

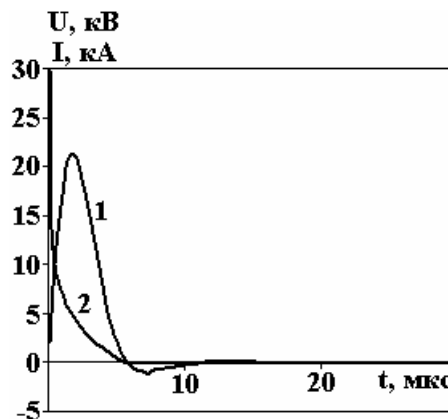


Рис. 2. Расчетные значения тока и напряжения: 1 – расчетный профиль тока; 2 – расчетный профиль напряжения

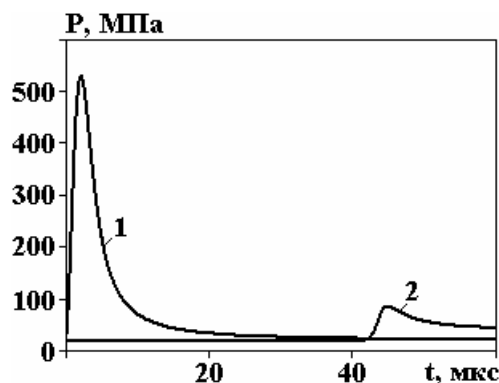


Рис. 3. Расчетные профили давления ($U_0 = 30$ кВ; $L = 0,7$ мкГн; $C = 2,1$ мкФ; $l = 0,02$ м): 1 – давление в канале разряда; 2 – первичная волна давления на стенке скважины на расстоянии $0,0635$ м от канала разряда

Для определения механизма электроразрядного воздействия на вязкие отложения были выполнены расчеты для перфорационного канала цилиндрической формы длиной 0,3 м и диаметром 0,012 м при гидростатическом давлении $P_{zc} = 0,1$ МПа, которое характерно для водозаборных скважин.

Анализ полученных данных показал, что под действием волны давления слой вязких отложений и скважинная жидкость приходят в движение с определенной скоростью (рис. 4). Движение вязкого слоя продолжается в период действия прямой и отраженных волн давления, после чего наступает быстрое затухание гидродинамических процессов в вязком слое и происходит его остановка. Вода продолжает свое движение более длительное время. Касательные напряжения, возникающие на границе раздела вода–вязкие отложения вследствие движения воды, значительно меньше предельных напряжений на сдвиг для вязкого материала (рис. 5), которые, например, для солидола лежат в пределах от 300 до 800 Па [14], а значит, в разрушении слоя вязких загрязнений этот процесс не участвует.

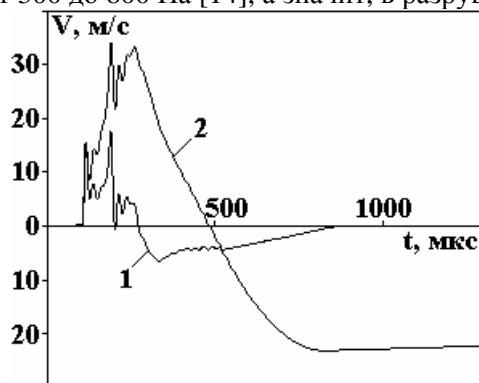


Рис. 4. Скорость движения жидкости при $P_{zc}=0,1$ МПа на расстоянии 0,05 м от входной границы перфорационного канала: 1 – скорость движения вязкого слоя; 2 – скорость движения воды

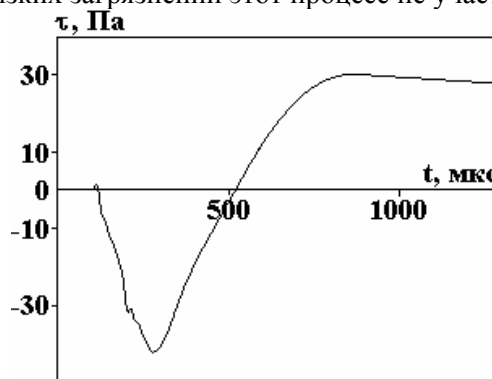


Рис. 5. Касательные напряжения, возникающие на границе раздела скважинная жидкость–вязкие отложения на расстоянии 0,05 м от входной границы перфорационного канала при $P_{zc} = 0,1$ МПа

Последующие расчеты, выполненные при $P_{zc}=20$ МПа (которое характерно для нефтяных скважин) для перфорационного канала цилиндрической формы длиной 0,1 м и диаметром 0,012 м, показали, что гидростатическое давление не оказывает существенного влияния на качественную картину процесса (см. рис. 6 и 7).

На рис. 6 приведены результаты расчетов для двух вариантов заполнения нефтяной скважины: 1 – заполнена маловязкой нефтью с $\mu_1=0,00872$ Па·с; 2 – заполнена водой с $\mu_1=0,00105$ Па·с. Анализ данного рисунка показывает, что при заполнении скважины маловязкой нефтью на границе раздела сред при движении жидкости возникают касательные напряжения, величина которых близка к критическому напряжению сдвига для вязкого вещества. Соответственно в этом случае возможны деформация и разрушение верхнего слоя отложений, вызванные движением скважинной жидкости.

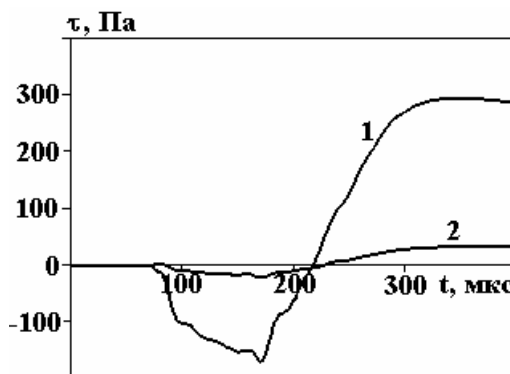


Рис. 6. Касательные напряжения на границе раздела скважинная жидкость–вязкие отложения на расстоянии 0,05 м от входной границы перфорационного канала, $P_{zc}=20$ МПа: 1 – скважинная жидкость с $\mu_1=0,00872$; 2 – скважинная жидкость с $\mu_1=0,00105$

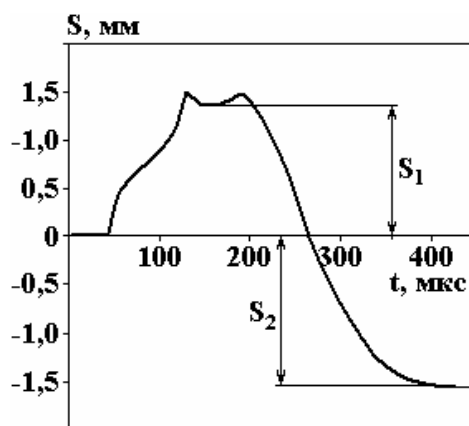


Рис. 7. Перемещение точки слоя вязких отложений на входной границе перфорационного канала при $P_{zc} = 20$ МПа

При исследовании влияния технологических режимов работы электроразрядного устройства на поведение вязких отложений в перфорационном канале для оценки эффективности воздействия было выбрано конечное перемещение точки на внешней границе вязких отложений (величины S_1 и S_2 – см. рис. 7). Выбор обусловлен тем, что перемещение учитывает как силы действия, вызванные волной давления, так и процессы, препятствующие движению (сила трения и соответственно возникшие касательные напряжения).

В расчетах учитывали, что потери энергии, запасенной в конденсаторной батарее, на пробой составляют 10%. Для всех технологических режимов была выбрана оптимальная длина межэлектродного промежутка [15]. В качестве первой модельной жидкости выбрана вода с $\mu_1 = 0,00105$ Па·с и параметрами, характеризующими среду, $B_{cp} = 304,6 \cdot 10^6$ и $\kappa_{cp} = 7,15$. Моделью вязких отложений служила модельная жидкость с вязкостью, равной вязкости солидола при нормальных условиях, $\mu_2 = 80$ Па·с. Параметр $\kappa_c = 11,015$ был принят согласно [16] как для высоковязкой нефти, а параметр $B_c = 131 \cdot 10^6$ определен согласно выражениям, представленным в [16].

Начальные данные и результаты исследования влияния технологических режимов электроразрядного устройства на вязкие отложения представлены в таблице.

В таблице приняты следующие обозначения: U_0 – начальное напряжение к моменту образования канала разряда, кВ; W – энергия разряда, Дж.

Параметры технологических режимов, представленных в таблице, подобраны так, чтобы можно было проследить их влияние на эффективность воздействия на вязкие отложения, определяемую величиной смещения относительно твердых стенок перфорационного отверстия. Из данных таблицы и рис. 8 видно, что эффективность воздействия определяется в основном энергией разряда. Так, увеличение энергии в два раза как за счет емкости накопительного конденсатора установки, так и за счет зарядного напряжения приводит примерно к одинаковому (до 25%) увеличению смещения вязкой среды отложений (режимы № 1, 2, 3, 4, 9).

Влияние режимов работы электроразрядного устройства на вязкие отложения

№ режима	U_0 , кВ	U_n , кВ	$R_{кн}$, Ом	L , мкГн	C , мкФ	l , м	W , Дж	S_1 , мм	S_2 , мм
1	30	28,5	0,6	0,7	2,1	0,02	850,5	1,138	1,273
2	30	28,5	0,6	0,7	4	0,0217	1620,0	1,378	1,53
3	25	23,7	0,6	0,7	2,1	0,0183	590,6	1,006	1,127
4	35	33,2	0,6	0,7	2,1	0,0216	1157,3	1,257	1,404
5	10	9,5	0,6	0,7	18,9	0,0152	850,5	1,005	1,121
6	35	33,2	0,6	0,7	1,543	0,0208	850,5	1,142	1,28
7	30	28,5	0,6	3,5	2,1	0,0245	850,5	1,089	1,212
8	30	28,5	0,15	0,7	2,1	0,02	850,5	1,446	1,612
9	41,425	39,3	0,6	0,7	2,1	0,0235	1620,0	1,402	1,562

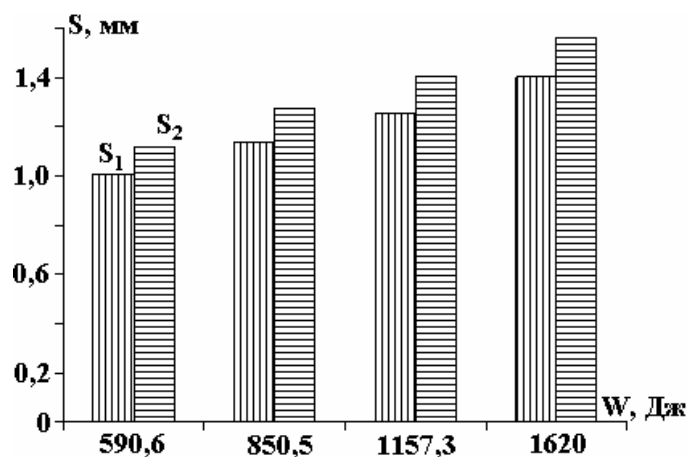


Рис. 8. Зависимость перемещений вязкого слоя от энергии разряда

Уменьшение сопротивления разрядной цепи установки в 4 раза (режим № 8), которое приводит к увеличению смещения вязких отложений на 27%, косвенно подтверждает влияние энергии, вводимой в канал искрового разряда, поскольку сопровождается уменьшением тепловых потерь в разрядном контуре и увеличением соответственно доли энергии, выделяемой в искровом канале разряда. Последнее сопровождается увеличением КПД преобразования запасенной электрической энергии установки в энергию акустической волны разряда.

Слабое влияние индуктивности разрядной цепи (режим № 7), определяющей период колебаний разрядного тока, а следовательно, и характер ввода энергии в канал разряда, на величину смещения вязких отложений подтверждает сделанный выше вывод, что эффективность воздействия определяется в основном величиной вводимой в разряд энергии.

Выводы

Анализ представленных в работе результатов расчета позволяет определить характер поведения вязких отложений в перфорационных отверстиях скважины при импульсном электроразрядном воздействии, а также влияние технологических параметров обработки на эффективность процессов очистки. По его результатам можно сделать следующие выводы:

- импульсное электроразрядное воздействие вызывает смещение слоя вязких отложений относительно стенки перфорационного отверстия скважины, что может стать причиной его очистки в процессе многократного нагружения (повторения разрядов);
- в процессе импульсного электроразрядного нагружения в слое вязких отложений, граничащих со скважинной жидкостью, возникают касательные напряжения, которые в случае превышения предельных сдвиговых напряжений для данного типа вязких отложений могут стать причиной их разрушения;
- эффективность электроразрядного воздействия на вязкие отложения зависит в основном от энергии разряда и КПД преобразования электрической энергии в энергию волны давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкатов Д.Н., Драхлис С.Л., Сафонов В.В., Квашин Г.П. Специальные работы при бурении и оборудовании скважин на воду. М.: Недра, 1988. 268 с.
2. Гулый Г.А. Основы разрядноимпульсных технологий. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
3. Косенков В.М., Курашко Ю.И., Швец И.С. Влияние параметров электроразрядного воздействия на динамические и фильтрационные процессы при фильтровой зоне водозаборных скважин // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць: Ін-т геотехнічної механіки ім. М.С.Полякова НАНУ. Дніпропетровськ, 2002. В.35. С. 23–31.
4. Барбашова Г.А., Вовченко А.И., Каменская Л.А., Шамко В.В. Управление гидродинамическими процессами при электровзрывном программируемом многоимпульсном вводе энергии // Акустичний вісник. 2004. Т. 7. № 4. С. 3–9.
5. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
6. Лепендин Л.Ф. Акустика. М.: Высшая школа, 1978. 448 с.

7. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
8. Муха Ю.П., Суркаев А.Л. Исследование эффекта нелинейности взаимодействующих ударно-акустических волн давления // ПЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 15. С. 43–47.
9. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей: В 2-х т.: Т.2. М.: Мир, 1991. 552 с.
10. Пирунов У.Г. Численные методы. М.: Дрофа, 2004. 224 с.
11. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
12. Смирнов А. П. Применение полунявного численного метода Эйлера-Коши-Абарбанеля и Цваса для решения нестационарных уравнений газовой динамики // Фізико-технічні проблеми гірничого виробництва. Донецьк: Інститут фізики гірничих процесів НАН України, 2005. С. 121–128.
13. Хвоцан О.В., Курашко Ю.И., Литвинов В.В. К вопросу уменьшения массогабаритных показателей погружных электроразрядных комплексов // Электронная обработка материалов. 2009. № 4. С. 87–92.
14. Сеницын В.В. Пластичные смазки в СССР. Ассортимент: Справочник. М.: Химия, 1979. 272 с.
15. Шамко В.В., Кучеренко В.В. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. Препринт № 20, ИИПТ НАН Украины, Николаев, 1991. 52 с.
16. Шамко В.В. Определение макроскопических свойств водонефтяных эмульсий// Материалы III научной школы «Импульсные процессы в механике сплошных сред (6–10 сентября 1999 г.)». Николаев, 1999. С. 97–98.

Поступила 11.01.10

Summary

With use of mathematical modelling research of influence of parametres of the electrodischarge device on behaviour of viscous measure in a punched hole well bottom zone is executed. Recommendations about improvement of an electrodischarge method re-mudding are made.

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, petal@res.dp.ua

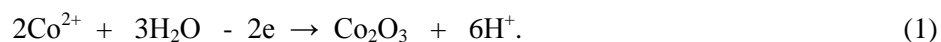
Электролитические оксидные соединения представляют значительный интерес как активные катодные материалы для химических источников тока и, главным образом, литиевых аккумуляторов, благодаря высоким электрохимическим характеристикам, простоте и управляемости процессов их получения. Несомненным их достоинством следует считать также возможность изготовления на их основе безбалластных тонкослойных катодов прямым осаждением оксидного материала на металлическую подложку (нержавеющая сталь, алюминий) и, в частности, на корпус элементной ячейки источника тока. К числу оксидных материалов, количественное выделение которых возможно анодным осаждением из водных растворов, относятся оксиды марганца, ванадия и кобальта (MnO_2 , V_2O_5 , Co_2O_3), а также всевозможные их комбинации или с оксидами никеля и хрома (NiO , Cr_2O_3) в виде многофазных оксидных систем. Научные и технологические основы электролитического получения перечисленных оксидных материалов достаточно подробно изложены в [1–3]. Однако в названных работах не в полной мере освещен механизм образования оксидного соединения на поверхности анода и взаимосвязанные с этим процессы фазовых превращений. Некоторые аспекты указанной проблемы рассмотрены в работе [4]. Ниже представлено более полное и детальное их изложение. С учетом того, что в литературе практически отсутствуют сведения о природе электрокристаллизации и, в частности, механизмах фазообразования металлооксидных соединений, настоящая работа может быть полезна для дальнейшего развития рассматриваемого метода.

Электрокристаллизация металлооксидных соединений характеризуется некоторыми принципиальными отличиями от электрокристаллизации металлов. К ним можно отнести следующие:

- конечным продуктом соответствующего электрохимического акта является молекула оксида, имеющая трехмерное строение;
- образование молекулы протекает ступенчато через промежуточные молекулярные фрагменты;
- анодный осадок оксидного соединения не может находиться в состоянии обменного равновесия с раствором;
- процесс фазообразования металлооксида протекает при одновременном формировании кристаллической молекулярной решетки с учетом структурного (геометрического) и химического сродства взаимосвязанных молекул.

Для простоты исследование проведено на примере электролитического синтеза оксида кобальта (Co_2O_3), однако в равной степени это распространяется и на указанные выше электролитически синтезируемые оксидные системы. Его получали анодным осаждением из сульфатного раствора ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) с концентрацией $0,03-0,035$ моль \cdot л⁻¹ при температуре $80-^{+3}^{\circ}C$ и pH 4-5 на подложке из стали 12X18H9T.

Возможность реализации электролиза Co_2O_3 основана на стандартной электродной реакции [5]:



При анодной поляризации эта реакция, очевидно, включает ряд последовательных стадий:

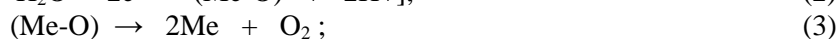
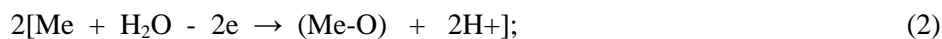
- 1 – разряд иона кобальта ($Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$);
- 2 – образование и адсорбция промежуточного оксидного иона CoO^+ ;
- 3 – поверхностное взаимодействие ионов CoO^+ и образование собственно молекулы Co_2O_3 , адсорбция которой на поверхности анода создает предпосылки для зарождения в итоге новой фазы.

Рассматриваемые процессы тесно взаимосвязаны с сопутствующей реакцией выделения кислорода. Поэтому следует предположить, что эта реакция выступает в качестве регламентирующего фактора, определяющего характер и механизмы исследуемого анодного процесса [6]. Это, в частности, подтверждается величиной выхода по току (ВТ) Co_2O_3 , которая только при оптимальных условиях электролиза ($t = 80\text{--}85^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4\text{--}5$, $I_a = 5\text{--}10 \text{ мА/см}^2$) достигает 20 мас.% (см. таблицу).

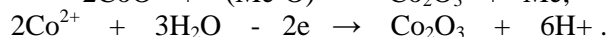
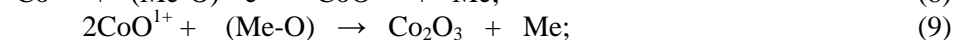
Выход по току оксида кобальта при электролитическом синтезе

Температура, °C	ВТ, мас.% при I_a , мА/см ²				
	5	10	20	25	30
50	2,7	1,2	0,5	-	-
85	20	13,5	7,5	4,5	0,5

Исходя из последних теоретических представлений, можно предположить, что кислород выделяется на аноде при разряде молекул воды ступенчато через хемосорбированный слой его атомов [7]:



Если принять приведенный выше механизм выделения кислорода за основу, то разряд Co^{2+} с последующим образованием Co_2O_3 можно представить в виде следующих последовательных реакций:



Элиминировать эти реакции не представляется возможным из-за взаимной их суперпозиции и перекрытия скоростей выделения оксида и кислорода, что согласно данным [8] приводит к качественному изменению природы электродного процесса. Отсюда сопутствующий процесс выделения кислорода следует рассматривать как фактор, определяющий общий характер кинетики анодного процесса. Это находит подтверждение при сравнении суммарной и частных поляризационных кривых выделения кислорода и Co_2O_3 в координатах $E - \lg I_a$ (рис. 1), снятых в указанных выше условиях. Угловые коэффициенты кривых равны соответственно 0,55, 0,47 и 0,80 В (рис. 1). Суммарная и парциальная кривые выделения O_2 практически совмещаются друг с другом и характеризуются близкими значениями угловых коэффициентов, причем эта побочная реакция при $I_a \geq 25 \text{ мА/см}^2$ полностью подавляет процесс образования Co_2O_3 . Начало последнего наступает вблизи его стандартного электродного потенциала (1,49 В – при указанной температуре и концентрации раствора) с перенапряжением, которое, по приближенной оценке, находится в пределах 0,1–0,15 В. Точное его определение практически не возможно из-за проявления указанных выше факторов. Тем не менее следует допустить, что выделение Co_2O_3 протекает при сравнительно невысоких энергетических затратах (реакции 6, 9), причем наиболее энергоемкой является, очевидно, реакция (6).

Зависимости $E - \lg I_a$ суммарного анодного процесса и отдельного выделения O_2 (рис. 1) представляют собой ломаные кривые, состоящие из трех прямолинейных участков (зоны I–III). Участок I суммарной зависимости отображает, очевидно, обусловленное поляризацией анода некоторое усиление диффузии ионов Co^{2+} и повышение их концентрации в приповерхностном слое анода. Однако уже при небольшой величине поляризующего тока диффузионный ток выходит на предельную площадку, которая простирается вплоть до начала выделения Co_2O_3 (участок II). На этом участке происходит дальнейшее уплотнение ионного слоя с одновременным формированием внешней обкладки двойного слоя, связанной с внедрением ионов Co^{2+} в адсорбционный слой кислорода и образованием диффузной ее части. Одновременно при этом достигаются потенциал выделения кислорода и начало разряда молекул H_2O . Участок III отвечает собственно процессу выделения основного анодного продукта (Co_2O_3) совместно с кислородом. Высокий угловой коэффициент этого участка и близкое ему значение наклона частной кривой O_2 говорят о том, что оксид выделяется в предельных условиях,

определяемых скоростью диффузии ионов Co^{2+} . На это указывает и аномально высокий тафелевский наклон частной кривой (3) образования Co_2O_3 (0,8 В), обусловленный главным образом значительной концентрационной поляризацией. Это согласуется с известным обобщенным соотношением электрохимической и диффузионной кинетики [9].

Примечательным является высокое значение углового коэффициента отдельной кривой 2 выделения O_2 (0,47 В), значительно отличающееся от его теоретической величины (0,12 В), известной из литературы. Это можно объяснить изменением механизма разряда кислорода под воздействием замедляющего эффекта сопряженного с ним процесса образования Co_2O_3 . Однако если допустить, что угловые коэффициенты суммируются в совместном процессе, то предполагаемую величину наклона кривой 2 можно выразить через разность их значений, то есть $0,55 - 0,47 = 0,08$ В, что находится в разумных пределах.

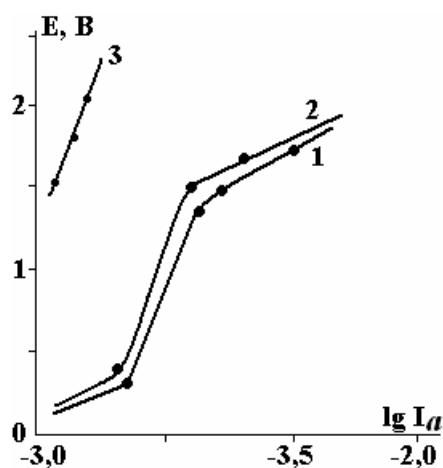


Рис. 1. Зависимости $E - \lg I_a$ при анодном осаждении Co_2O_3 из раствора $\text{CoSO}_4 - 0,035$ моль/л (рН 4-5, температура $80 \pm 3^\circ\text{C}$) на подложке из стали 12Х18Н9Т: 1 – суммарная зависимость; 2, 3 – парциальные зависимости выделения O_2 и Co_2O_3 соответственно

Реакция (9) в представленном выше ступенчатом механизме образования молекулы Co_2O_3 является фактически исходной стадией электролитического фазообразования, так как при этом происходит качественный переход в новое фазовое состояние. Энергетическая устойчивость локализованной на поверхности основы единичной молекулы или небольшого их числа (центра кристаллизации) формирующегося кристаллического зародыша достигается за счет некоторого пересыщения системы, выражаемого в данном случае наложением дополнительного потенциала (сверхпотенциала), который уравнивает работу поверхностных сил, направленную на разрушение центра. Сверхпотенциал обеспечивает практически спонтанное развитие молекулярного кристаллического зародыша до некоторого критического размера, отвечающего минимуму свободной энергии системы. В работе [4] для определения связи сверхпотенциала с работой образования устойчивого кристаллического зародыша (r_{\min}) использовано соотношение Гиббса-Томсона для электрохимической системы [10]:

$$\Delta\phi = 2\sigma V/nFr,$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, V – молярный объем оксида, n , F , r – валентность, число Фарадея и радиус зародыша соответственно.

На основе этого получено выражение, связывающее разность перенапряжений в начале зарождения (r_{\min}) и в конце образования устойчивого молекулярного зародыша ($r_{\text{кр}}$) с изменением свободной энергии системы:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = 2V/nF(\sigma_1/r_{\min} - \sigma_2/r_{\text{кр}}).$$

Здесь $\Delta\phi$ – анодное перенапряжение, ϕ_1 и ϕ_2 – потенциал анода в начале (сверхпотенциал) и конце образования молекулярного кристаллического зародыша соответственно.

Принимая $\sigma/r = \sigma^*$, представляющую собой приведенную к данному размеру образующегося зародыша удельную свободную поверхностную энергию, можно записать (при $n = 2$):

$$\Delta\phi = -\text{const} \cdot \Delta\sigma^*,$$

то есть работа образования устойчивого молекулярного кристаллического зародыша равна разности ее значений при изменении его размера от r_{\min} до $r_{\text{кр}}$. Вполне очевидно, что при этом $\phi_1 \rightarrow \phi_2$, отвечающему фактически потенциалу выделения молекулы Co_2O_3 . В стационарных условиях электролиза после образования сплошного мономолекулярного слоя оксидного осадка анодный потенциал усредняется, и сверхпотенциал утрачивает роль фактора, определяющего энергетику зарождения новой

фазы на чужеродной поверхности. Это обусловлено тем, что образование новых зародышей на однородной основе энергетически значительно облегчается с ростом осадка благодаря возникновению дефектов структуры, свободных вакансий, дислокаций и др. Такой эффект благоприятствует соответственно прямому встраиванию выделяющихся молекул оксида в строящиеся кристаллические решетки, заполнению свободных вакансий, продолжению роста граней плоских молекулярных пакетов и др. Тем не менее разность между начальной (φ_1) и конечной поляризацией (φ_2) в процессе зародышеобразования играет роль решающего фактора, определяющего структуру осадков, конфигурацию и размер образующихся молекулярно-кристаллических агрегатов. Возможные следствия из соотношения этих величин рассмотрены в работе [11] для случая электрокристаллизации металлов, однако они вполне правомерны и для рассматриваемых здесь процессов молекулярного фазообразования. Так при $\varphi_1 \gg \varphi_2$ ускоренный разряд ионов Co^{2+} обеспечивает достаточное пересыщение молекул Co_2O_3 в зоне зарождения и соответствующее образование кристаллических зародышей. Однако при этом диффузионный слой раствора быстро истощается, и образующиеся кристаллические агрегаты вырождаются уже на начальных стадиях развития, что благоприятствует формированию мелкокристаллических осадков. При $\varphi_1 \geq \varphi_2$ доставка ионов к поверхности анода замедляется, и молекулярное пересыщение зависит уже главным образом от диффузионного режима, поэтому выделяющиеся молекулы Co_2O_3 продолжают рост готовых кристаллических формирований. Это способствует послойному формированию двумерных молекулярно-кристаллических агрегатов с последующим образованием ступеней роста кристаллов, что характерно для соответствующих структур электролитических осадков Co_2O_3 . Механизм электрокристаллизации в данном случае реализуется преимущественно напластованием друг на друга двумерных кристаллических агрегатов, образующих утолщенные пакеты – ступени. Отдельные группы кристаллов «сливаются» в укрупненные кристаллические зерна с характерной для Co_2O_3 тенденцией к сглаживанию граней, связанной, возможно, с хаотичным отложением молекул оксида на ступенях роста при лимитированной доставке разряжающихся ионов Co^{2+} . Этому может способствовать также склонность оксида к образованию кристаллогидратов $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вызывающих изменение его молекулярной структуры.

К приведенной выше интерпретации различных факторов, влияющих на механизм электрокристаллизации оксида кобальта, следует принять во внимание размер кристаллического зародыша, определяемый, наряду с указанными энергетическими соотношениями, условиями электролиза и кинетикой электродного процесса. Из соотношения Гиббса-Томсона видно, что чем больше радиус (размер) зародыша, тем меньше перенапряжение зародышеобразования. Следовательно, от этого зависит как характер формирования образующегося молекулярно-кристаллического агрегата, так и его строение. Очевидно, при ограниченном его размере зародышеобразование происходит предпочтительно путем мгновенного (каскадного) осаждения небольших объемных кристаллов, рост которых прекращается на начальной стадии, вследствие локального истощения пересыщенной фазы. В этом случае анодный осадок характеризуется мелкокристаллической однородной компактной структурой. При большом радиусе зародыша, то есть при отсутствии факторов, блокирующих его более или менее свободное развитие вдоль поверхности основы, пересыщение приближается к равновесному насыщению, и процесс кристаллизации протекает через образование двумерных молекулярных зародышей с последующим их осаждением друг на друга. Формирующаяся при этом структура анодных осадков состоит из укрупненных кристаллов с характерными для них выступающими гранями кристаллических пакетов в виде ступеней роста. Схематически эти случаи представлены на рис. 2.

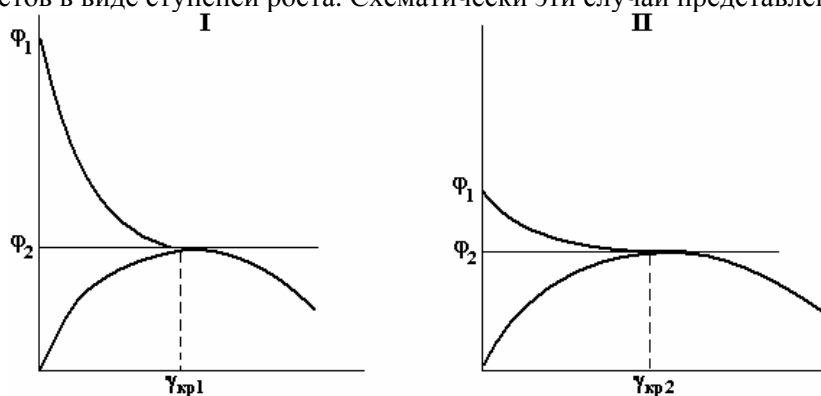


Рис. 2. Схематическое изображение характера изменения электродного потенциала φ в процессе образования молекулярного кристаллического зародыша оксидной фазы на чужеродной поверхности при изменении его размера от минимальной (r_{\min}) до устойчивой величины (r_{kr}). I – при $\varphi_{\text{нач}} \gg \varphi_{\text{кон}}$; II – при $\varphi_{\text{нач}} \approx \varphi_{\text{кон}}$

Для Co_2O_3 характерным является второй принципиальный случай зародышеобразования, что согласуется с наблюдаемой морфологией поверхности и структурой соответствующих анодных осадков (рис. 3). Поверхность осадков характеризуется наличием сглаженного рельефа, образованного равномерно и компактно распределенными кристаллическими зёрнами с заметно выступающими ступенями роста. При этом осадки, полученные при оптимальной плотности тока ($7,5 \text{ mA/cm}^2$, остальное – const), отличаются крупнозернистой структурой с округленной конфигурацией зёрен (рис. 3,а), обусловленной отмеченным выше возможным механизмом их формирования. С повышением анодной плотности тока (10 mA/cm^2) образующиеся зёрна формируются преимущественно в виде небольших блоков с заметной огранкой, что следует связать, по-видимому, с повышением анодной поляризации и соответствующим увеличением разности между $\varphi_{\text{нач}}$ и $\varphi_{\text{кон}}$.

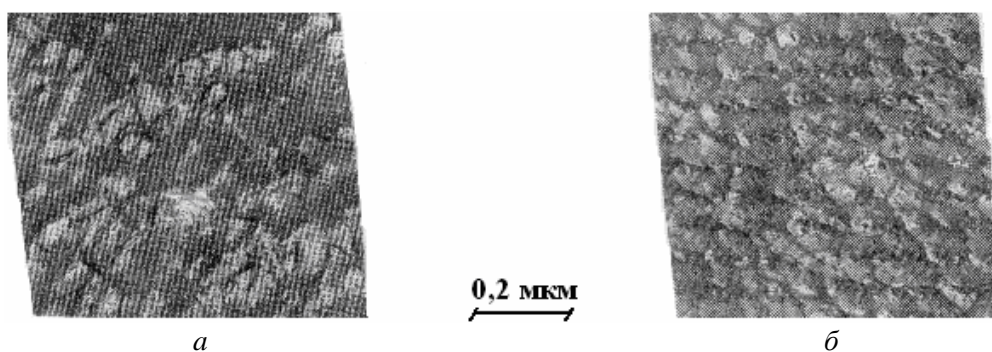


Рис. 3. Морфология поверхности электролитических осадков Co_2O_3 толщиной 2–2,5 мкм, полученных из сульфатного раствора (условия по рис. 1) при $I_{\text{ан}}$, mA/cm^2 : а – 7,5; б – 10

Таким образом, электролитическое фазообразование при анодном осаждении Co_2O_3 энергетически существенно облегчается благодаря трехмерному строению молекулы оксида, которая может служить базовым центром зарождения и роста молекулярного кристалла. Этому может благоприятствовать, по-видимому, участие в процессе фазообразования промежуточных оксидных ионов CoO^+ , которые могут выступать в качестве строительного материала зарождающихся и растущих кристаллов. При этом разряд Co^{2+} и образование молекулы Co_2O_3 являются фактически первоначальным актом молекулярной электрокристаллизации.

Заключение

1. Рассмотрены возможные механизмы анодного образования оксидных соединений на примере Co_2O_3 и связанных с ним фазовых превращений при электролизе из раствора сульфата кобальта.
2. Предложен механизм постадийного образования молекул Co_2O_3 при участии адсорбированного кислорода и процесса фазообразования с учетом объемного строения молекул оксида.
3. На основе анализа морфологии поверхности исследуемых осадков отмечено, что их формирование происходит путем ступенчатого роста кристаллов и образования отдельных укрупненных зёрен, проявляющих тенденцию к сглаживанию граней.
4. На основе выражения Гиббса-Томсона, связывающего величину электродного потенциала с радиусом и удельной свободной поверхностной энергией кристаллического зародыша, рассмотрены энергетические соотношения анодного зародышеобразования металлооксидного соединения (Co_2O_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Апостолова Р.Д., Нагирный В.М., Шембель Е.М. Разработка и исследование катодного материала LiCo_2 на основе электролитических оксидов кобальта // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 7. С. 778–784.
2. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С. и др. Электролитическое осаждение оксида кобальта (Ш) в присутствии ионов никеля (П) и хрома (Ш) // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 6. С. 924–928.
3. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металл-оксидных соединений для литиевых аккумуляторных систем // Днепропетровск: Изд-во ВУЗ УГХТУ, 2008. С. 260.
4. Нагирный В.М., Артамонов В.Г. Анодные процессы при электролитическом образовании оксидных соединений // Вопросы химии и хим. технологии. 2009. № 2. С. 151–155.
5. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1986. 486 с.

6. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
7. *Цу-Юн-Цао.* Основные вопросы совр. электрохимии (Тр. 14-20 совещ. Межд. комитета по электрохимии, термодинамике и кинетике). М.: Мир, 1965. С. 335–363.
8. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ. 319 с.
9. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: ГосНТИ по хим. лит., 1959. 608 с.
10. *Данилов А.И., Полукаров Ю.М.* Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях // Успехи химии. 1987. Т. VLI. № 7. С. 1082–1103.
11. *Нагирный В.М., Чайковская В.М.* Закономерности образования мелкодисперсных осадков металлов на катоде // Вопросы химии и химтехнологии. 1974. Выпуск 33. С. 41–45.

Поступила 19.01.10

Summary

On the basis of analysis of scientific papers and experimental data, possible mechanisms of anodic formation of oxide compounds (by the example of Co_2O_3) and relevant phase transformations during electrolysis in the aqueous solution of cobalt sulfate are described. Mechanism of anodic formation of Co_2O_3 molecules with involvement of adsorbed oxygen and phase formation process, taking into account volumetric structure of oxide molecules, is offered. The surface morphology of investigated sediments proves that they are built up by means of step growth of crystals and formation of large-sized crystal grains displaying certain tendency to spheroidization. Proceeding from Gibbs-Thompson equation for electrochemical system which correlates the value of electrode potential with radius and specific free surface energy of the nucleus, possible energy relations of anodic nucleation of metal-oxide compound are considered.

DEPOLARIZATION OF THE FLUORESCENCE IN DONOR-ACCEPTOR PAIR UNDER PERIODIC ELECTRIC FIELD

*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,
5 Academiei str., Kishinev, MD-2028, Republic of Moldova, oialt@mail.ru*

Introduction

Kinetics of the transfer of excitation between donor and acceptor groups in nanostructures and supramolecular complexes and elaboration of the theoretical model for describing of the features of such type of the transfer are actual problems of optoelectronics, molecular, sensor electronics and biophysics. The given theoretical investigation is devoted to elaboration of the two-level semi-phenomenological model featuring the kinetics of the transfer of the excitation between the donor and acceptor in the molecular complex in the external periodic electric field.

The given investigation is theoretical result, however has also practical value. First, the given investigation is showing how in dependence from the relation of the basic parameters of the system it is possible to model and to control processes of the transfer of excitation during biochemical processes with the participation of the biomacromolecules. Secondly, supramolecular complexes and nanostructures with the donor-acceptor groups are the functional elements of the devices of the optoelectronics and the molecular electronics and parametric guidance of the processes of the transfer is extremely important.

Now existing time-resolved experimental techniques which allow to detect superposition of the quantum states in the different biochemical molecular systems. In addition, these states are the functional states in the applications of the bioinformatics, quantum computers, molecular electronics and the molecular engineering [1].

Time evolution of the superposition of the quantum states of the molecular complexes and nanostructures can have experimentally observable physical quantities. Among the observable effects is the depolarization of the fluorescence. Evolution of the superposition of the quantum states which take place in the molecular complexes by means of the observation of the time dependence of the depolarization of fluorescence is theoretically explored in this article.

The system of the non-interacting molecules with donor and acceptor groups is under investigation. For the analysis we shall take the donor and the acceptor groups are identical. The molecular system is excited by the short impulse of polarized light, and the electronic excitation is initially localized on the donor and interacts only with full symmetrical vibration of ligand environments, thus the vibrational subsystem forms the package in the form of the coherent type of the state. The excited state of acceptor group of the pair is resonant for the excited state of the donor because of the complete equivalence of the donor and acceptor groups. Account of the interaction with vibrational degrees of freedom essentially modifies the dynamics of the transport of the excitation from the donor to the acceptor.

Since the donor and acceptor are identical molecules the fluorescence is not affected but depolarization of the fluorescence will be affected, because the “memory” of the initial polarization is lost. For simplicity we assume that both dipole moments on the donor’s and acceptor’s molecules to be coplanar and mutually perpendicular. Creating the excitation of the donor-acceptor pair which is localized on the donor molecule by the light polarized in the direction of the dipole moment on that molecule. If the intensities of the parallel fluorescence and perpendicular fluorescence to the direction of the polarization of the incident light are I_{\parallel} , I_{\perp} then degree of the depolarization of the fluorescence is

$$f = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (1)$$

For the investigation of the excitation transfer within the pair this is convenient observable value. It is clear, that the intensity of the fluorescence in the direction of the unit vector e_{η} is given by [2, 3]

$$I_{\eta} = \sum_{m,n} \rho_{mn} (\mu_m e_{\eta}) (\mu_n e_{\eta}) \quad (2)$$

μ_m are dipole moments in excited states of the donor and acceptor, ρ_{mn} are components of the density matrix. In the basis of the local states indexes m and n may be 1 or 2.

If the angle between the polarization of the incident light and transition dipole moment of the donor's excited state-1 and acceptor excited state- 2 is φ we can write (see fig. 1)

$$\mu_1 e_{\parallel} = \mu_2 e_{\perp} = \cos\varphi, \quad \mu_1 e_{\perp} = -\mu_2 e_{\parallel} = -\sin\varphi \quad (3)$$

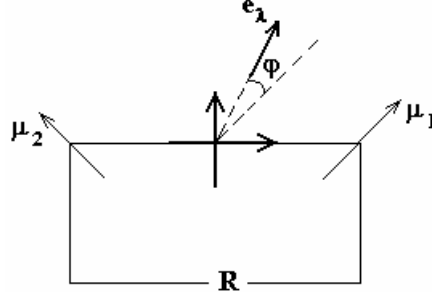


Fig. 1. Geometry of the particular planar dipole moment of the donor-acceptor pair. Vectors μ_1, μ_2 are perpendicular and equal in length. The unit vector e_λ lies along the polarization vector of exciting light, and the angle φ is measured from the direction of μ_1

Semi-phenomenological model

The excitation transfer process in the donor-acceptor pair under the action of the sinusoidal electric field which interacts only with the dilatational component of the dipole moment of the donor and acceptor groups is proposed.

In this paper we have calculated some factors of the theory of the depolarization of the fluorescence for the excitation transfer process in the donor-acceptor pair under the action of the sinusoidal electric field. It is assumed that for the donor-acceptor pair takes place the resonance of the energy of the lower excited levels. Other excited levels are essentially removed from this pair of the levels so the interaction with them is not considered. The approach of the two-level system is taken into account. It is assumed, that the excitation which is localized on the donor or on the acceptor group interacts only with full-symmetrical vibration of the ligands of this group. Introduction of the new normal coordinates allow exclude one of the new normal coordinates as the full-symmetrical increased on the unit electronic matrix.

Using for the calculations the two-level model Hamiltonian from [4] and assuming that the vibrational subsystem is in the coherent type of the state we realize the plan of the calculation of the time dependence of the average values of the physical quantities grounded on use of the canonical equations of Hamilton and the approximation for the time wave function in the form of the Davydov's type of the soliton [5].

The Hamiltonian of the considered system is:

$$H(t) = \frac{1}{2}(p^2 + \omega_0^2 q^2) + v(a_1^+ a_2 + a_1 a_2^+) + gq(a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2) + \mu_{\parallel} \varepsilon_0 \cos(\Omega t)(a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2) \quad (4)$$

Here – p, q are the momentum and coordinate of the vibrational mode q with frequency ω_0 ; a_i^+, a_i – are the operators of the creation and annihilation of the excitation on the donor – 1 and acceptor – 2 groups correspondently; v, g are the resonance electronic constant and constant of the electron-vibrational interaction; – ε_0, Ω are the magnitude and the frequency of the sinusoidal electric field, μ_{\parallel} is the longitudinal component of the dipole moment of the excited state of the donor group, induced by the short-time polarized light.

In this work the quasi-classical approximation was used. Davydov's type of the time-dependent wave function in Hamilton canonical equation of the motion for the description of the time evolution of the depolarization of the fluorescence was applied

$$\psi(t) = \exp(-i(\beta(t)p - \pi(t)q) \sum_{j=1}^2 \alpha_j a_j^+ |0\rangle). \quad (5)$$

The system of the linkage differential equations for the amplitudes was obtained:

$$\begin{aligned} i \frac{d\alpha_1}{dt} &= v\alpha_2 + g\beta\alpha_1 - \mu_H \varepsilon_0 \alpha_1 \cos(\Omega t) - i \frac{\alpha_1}{\tau_1} \\ i \frac{d\alpha_2}{dt} &= v\alpha_1 - g\beta\alpha_2 + \mu_H \varepsilon_0 \alpha_2 \cos(\Omega t) - i \frac{\alpha_2}{\tau_2} \\ \frac{d\pi}{dt} &= -\omega_0\beta + g \left[|\alpha_1|^2 - |\alpha_2|^2 \right] \\ \frac{d\beta}{dt} &= \pi \end{aligned} \quad (6)$$

To consider the excitation lifetime on the donor and on the acceptor the relaxation times are phenomenologically entered. The dilatational excitation lifetime is characterizing the relaxation of the diagonal density matrix elements caused by the spontaneous transitions between the levels. The traversal relaxation time for the non-diagonal matrix elements is characterizing the time of the infringement of the phase relations between the states - «time of phase memory». In the formula (6) are phenomenologically entered τ_1, τ_2 as the dilatational relaxation times characterizing the excitation lifetime on the donor and on the acceptor groups accordingly. As the donor and acceptor group are accepted identical, so $\tau_1 = \tau_2$ and the time of the traversal relaxation in such approach will be spotted as $\frac{1}{T_{\perp}} = \frac{2}{\tau}$.

Here $\alpha_j(t)$, $j=1,2$; $\beta(t), \pi(t)$ are the time-dependent amplitudes of the probability of the electron's detection on the excitation state of the donor or on the acceptor excitation state and the average values of the coordinate and momentum of the vibrational mode, correspondently.

Time dependence of the fluorescence of the depolarization through the solutions of the system (6) can be spotted as follows using the reasons presented above

$$f = \left(|\alpha_1(t)|^2 - |\alpha_2(t)|^2 \right) \cos(2\varphi) + (\alpha_1(t)\alpha_2^*(t) + \alpha_1^*(t)\alpha_2(t)) \sin(2\varphi). \quad (7)$$

Results and conclusion

The main results of the given consideration, which follow from the numerical solution of (6) are presented on the fig. 2–4.

On the figures 2–4 the time dependence of the depolarization of the fluorescence for the some values of the parameters of the system is presented. For reasoning some values of the parameters of the system which brightly show features of the transfer in the model system in the two extreme cases of the strong and weak electron-vibrational interaction are chosen.

The analysis of the numerical solution (6) presented by the time dependence of the depolarization of the fluorescence of the donor-acceptor pair on fig. 2–4 allows to make following conclusions. The cases presented on the fig. 2-3 correspond to the case of the weak electron-vibrational interaction.

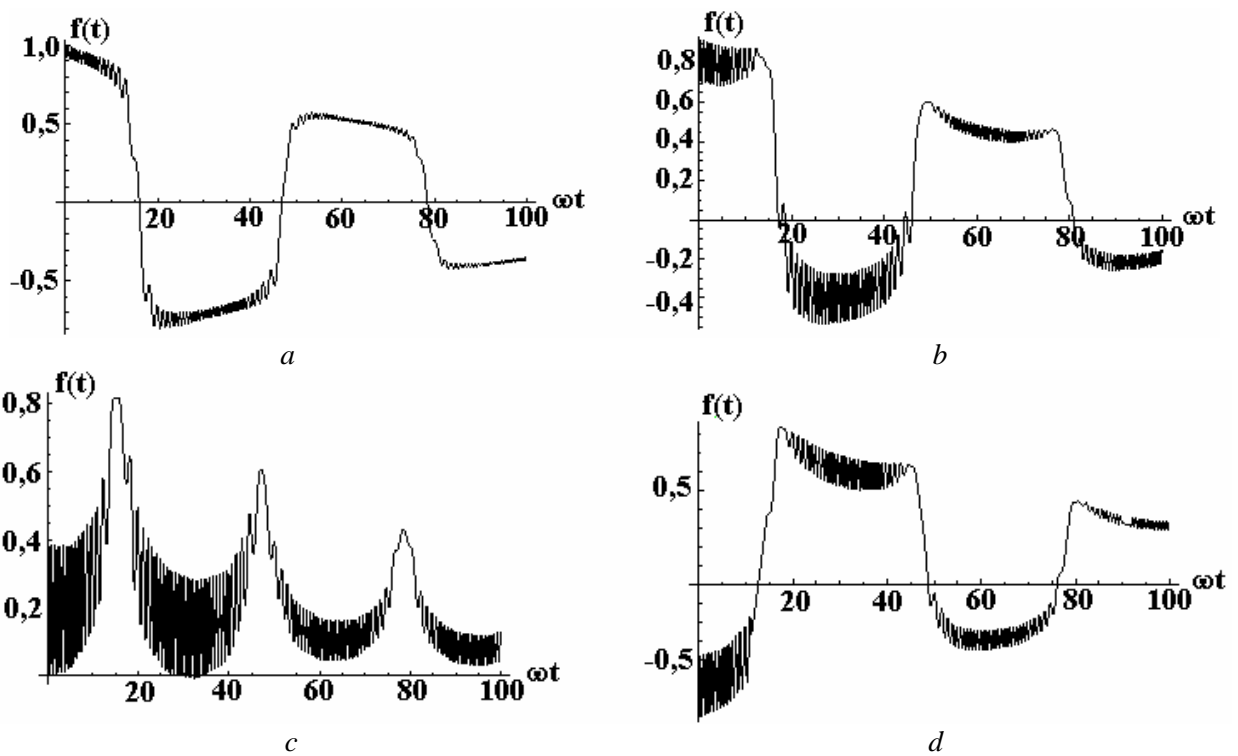


Fig. 2. Time dependence of the depolarization of the fluorescence for the next parameters of the system: $\nu = 1$, $g = 0.1$, $\mu_H \varepsilon = 5$, $\omega_0 = 1$, $\Omega = 1$, $\tau = 0.005\omega_0$, $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/2$, (a)–d))

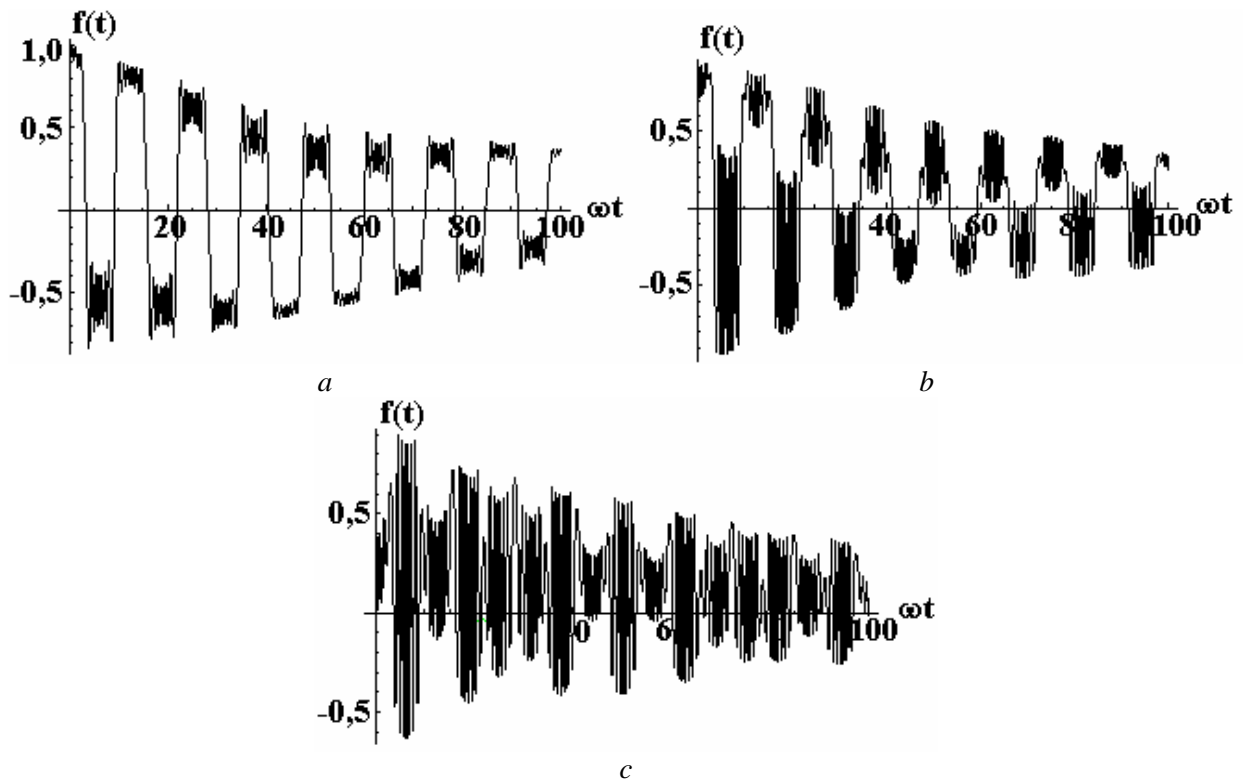


Fig. 3. Time dependence of the depolarization of the fluorescence for the next parameters of the system: $\nu = 1$, $g = 0.1$, $\mu_H \varepsilon = 5$, $\omega_0 = 1$, $\Omega = 5$, $\tau = 0.005\omega_0$, $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$, (a)–c))

Non-linear effects taking place for the case of the strong electron-vibrational interaction in this case may be neglected. Quantum beats of the time dependence of the depolarization of the fluorescence are the consequence of the interference of the excited states of the donor and acceptor of the donor-acceptor pair.

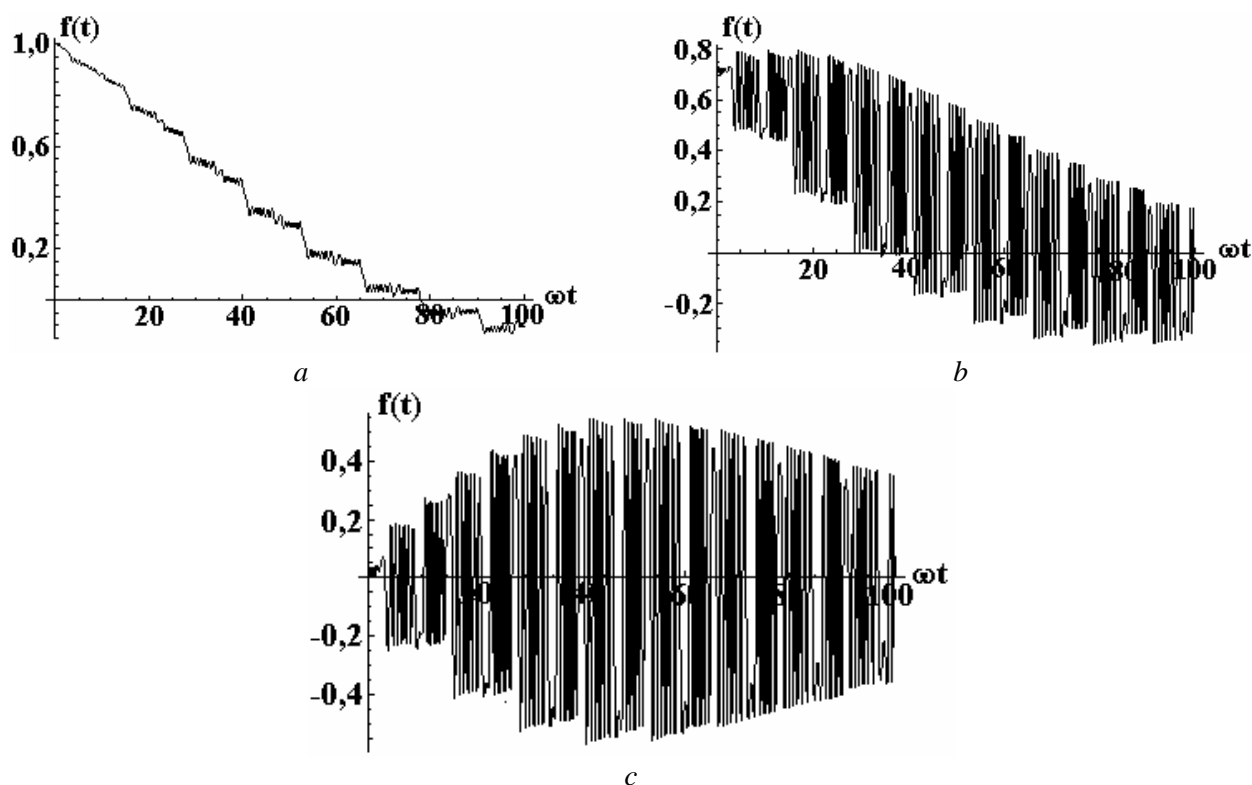


Fig.4. Time dependence of the depolarization of the fluorescence for the next parameters of the system: $v=0.1$, $g=1$, $\mu_H \varepsilon=5$, $\omega_0=1$, $\Omega=5$, $\tau=0.005\omega_0$, $\varphi=0, \pi/4, \pi/2$, (a)–(c)

On the fig. 4 the case of the strong electron-vibrational interaction when it is important to consider non-linear effects is presented.

Let's analyze the case a) fig. 4, when the corner between the dipole moment of the system and the vector of polarization of radiation $\varphi=0$. In this case influence of the interference addends may be neglected.

The strong electron-vibrational interaction interferes in the transport of the excitation from the excited state of the donor to the excited state of the acceptor and essentially influences on the character of the fluorescence of the donor-acceptor pair. The time dependence of the depolarization of the fluorescence varies monotonously. Whereas for the cases b) and c) fig. 4. ($\varphi=\pi/4, \pi/2$) the contribution from the interference addends is essentially the monotonous time dependence of the depolarization of the fluorescence is modified by the quantum beats.

Thus, for the donor-acceptor pair interacting with exterior periodic electric field and being in the excited state in the form of superposition of quantum states in the two-level approach were detected the features of the time behavior of the depolarization of fluorescence. This model allows to consider non-linear properties of the system, and also to consider the role of the interference of the quantum states on the dynamics of the transfer of the excitation from the donor to the acceptor in the molecular complex under external electric field.

The cases of the strong and weak electron-vibrational coupling were analyzed. The essential role of the interference of the quantum states is specified in the processes of the energy transfer in this system. This consideration has doubtless interest from the point of view of the studying of the functional devices of the optoelectronics, bioinformatics, molecular and sensor electronics and quantum computers.

REFERENCES

1. Femtochemistry: *Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems*/eds. M. Chergui, World Scientific, Singapore, 1996.
2. Rahman T.S., Knox R., Kenkre V.M. Theory of depolarization of fluorescence in molecular pairs // *Chem. Phys.*, 1979. V. 44, P. 197–211.

3. Kenkre V.M. and Tsironis G. P. Theory of fluorescence depolarization from nonlinear Schrodinger equation// *Chem. Phys.*,1988. V. 128. P. 219–226.
4. Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu. Dynamics of the nonstationary state of an electron in a dimer nano-cluster // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.*,2009. V. 45. N. 4. P. 55–61.
5. Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu. Electron transfer in the molecular complex of donor-polymer-acceptor // *Analele Universitatii Bucuresti – Chimie.* ,2009. V. 1. P. 9 –13.

Received 09.02.10

Summary

The donor-acceptor pair in the external periodic electric field is under studying. The molecular system is excited by the short impulse of the polarized light, and the electronic excitation initially localized on the donor and interacts only with full symmetrical vibration of the ligand environments, thus the vibrational subsystem forms the package in the form of the coherent state. Donor and acceptor molecules are assumed as identical type of the molecules. The time dependence of the depolarization of the fluorescence is numerically calculated on the basis of the semi-phenomenological model. Numerical estimates are given for cases of the strong and weak electron-vibrational interaction. Transfer of the excitation in the system is defined by the non-linear properties of the system, especially in the case of strong electron-vibrational interaction. The depolarization of the fluorescence is consequence of the such transport and contains the interference addends which conduct to the quantum beats in the time dependence.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Mourad BEN SIK ALI*, Amine MNIF**, Béchir HAMROUNI** and Mahmoud DHAHBI*

DENITRIFICATION OF BRACKISH WATER BY ELECTRODIALYSIS: EFFECT OF PROCESS PARAMETERS AND WATER CHARACTERISTICS

* *Water & Membranes Technologies laboratory, CERTE, BP. 273, Soliman 8020, Tunisia,*
mourad.bensikali@gmail.com

** *Chemistry department, Tunis Faculty of Sciences, 2092 Manar II, Tunisia*

1. Introduction

Tunisia is characterized by semiarid climate and by limited conventional water resources especially groundwater resources. These underground waters represents an important resource exploited for human consumption, for agricultural and for industrial use [1-2]. Owing to these activities, the nitrate concentration in surface and groundwater have increased to such an extent that the admitted standards in drinking water have been largely exceeded in many regions [3]. In fact Nitrate pollution is caused by the intensive use of nitrogen fertilizers, crop irrigation with domestic wastewater and use of manure. Therefore, it is concern of diffuse pollution. A maximum limit of $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ in drinking water is permitted [4]. Nitrate contaminated water above these limit is considered as toxic to human health, specifically to children [4-6].

A survey of literature yielded an abundance of information on the technical treatment to remove nitrate from water. Different approaches have been proposed and proven. The typical process can be grouped into chemical, physical and biological denitrification processes [5-17]. Biological and chemical denitrification needs a continuous monitoring, such as addition of a carbon source, pH control, temperature maintenance, and also requires the removal of by-products such as nitrite [5, 7, 8]. Extractive methods like reverse osmosis and ion exchange resins are also largely used to remove nitrates. However, these techniques produce a large amount of effluents, which must be treated later and therefore increase the overall cost of the process [7, 8, 11]. The interest in using of electro dialysis processes to remove excess inorganic contaminants such as boron (B(OH)_4^-), fluoride (F^-) and nitrate (NO_3^-) from drinking water has increased worldwide principally because it is a simple process and does not have many of the defects of chemical processes [18-24]. Some studies were conducted and demonstrated that electro dialysis is a reasonable process for removing these inorganic contaminants from brackish water [14-24].

The electro dialysis is a widely used electro-membrane process especially for desalination of brackish water and sodium chloride recovery from sea water. The removal of ionic components from aqueous solution through ion exchange membranes is carried out under the driving force of an electrical field [25-27]. The mandatory condition for an electro dialysis process to be executed is an alternating order of cation and anion membranes and electric field applied across the entire assembly (Fig. 1).

When a direct current is applied between two electrodes, the charged cations will move to the cathode passing through the cation exchange membrane but they will be retained by the anion exchange membrane. Conversely, charged anions will move to the anode through the anion exchange membrane and they will be retained by the cation exchange membrane. While the negatively charged anions move to the anode, passing through the anion exchange membrane and retained by the cation exchange membrane. The two types of membranes create alternately two compartments. These compartments will accumulate the ions because the ion exchange membrane between them would prevent ions from moving further. Therefore the solution in the even compartments (1) will be demineralised and solution in the odd compartments (2) will be concentrated. As a result the entire flow incoming to the electro dialysis apparatus can be separated into desalinated and concentrated streams. These flows are called respectively dilute and concentrate.

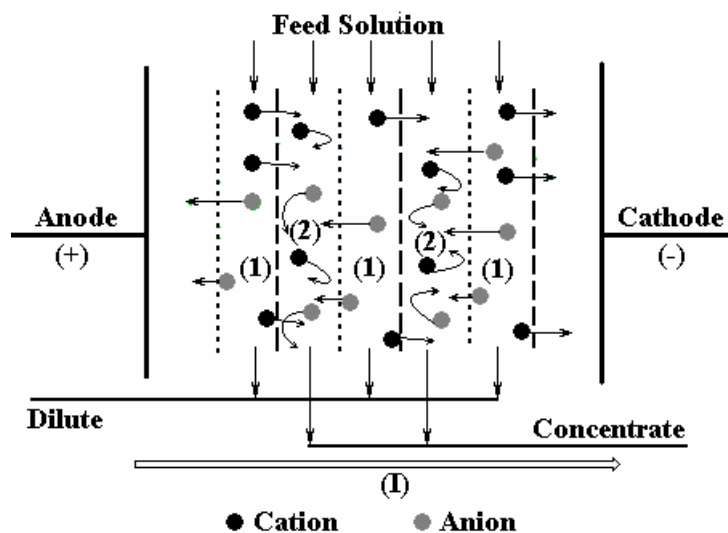


Fig. 1. Principle of electrodialysis

The aim of this work is to study the removal of nitrate from polluted water using electrodialysis. The influence of several parameters, such as flow rates, initial feed concentration, co-existing anions and initial pH on process efficiency were studied. This efficiency is expressed by the removal rate, demineralization rate and power consumption. At the end, the denitrification of a contaminated groundwater real sample also was investigated so as to improve the efficiency of denitrification process.

2. Materials and methods

2.1. Electrodialysis equipment and membranes

The ED setup consists of: a power DC, a brine tank, a feed tank, an electrode rinse tank, three centrifugal pumps ($P = 84\text{W}$, total head = 4.2 m) equipped each with a flowmeter and three valves to control feed flow rate in the compartments of ED cell. Fig. 2 shows a simplified diagram of the ED setup working in batch recirculation mode.

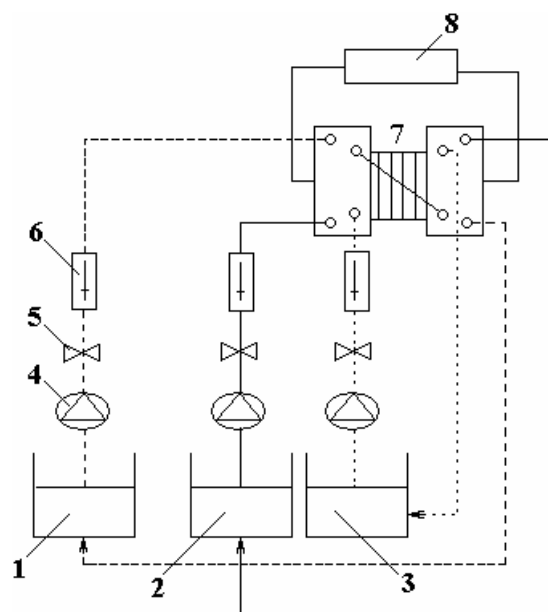


Fig. 2. Schematic of the ED system used in this study

The electrodialysis operation was carried out on a laboratory stack “PCCell ED 64 002” supplied by PCA-Polymerchemie Altmeier GmbH and PCCell GmbH, Heusweiler, Germany. ED cell is packed with ion exchange membranes (cation and anion), spacers and a pair of electrodes (anode and cathode). Both electrodes are made of Pt/Ir- coated Titanium. The membranes and spacers are stacked between the two electrode-end blocks. Plastic separators are placed between the membranes to form the flow paths of the dilute and concentrate streams. These spacers are designed to minimize boundary layer effects and are arranged in

the stack so that all the dilute and concentrate streams are manifolded separately. In this way a repeating section called a cell pair is formed; it consists of a cation exchange membrane, a dilute flow spacer, an anion-exchange membrane, and a concentrate flow spacer. In this work, experiments were carried out by this stack equipped with three cation exchange membranes (CEM) and two anion exchange membranes (AEM). For each membrane, the active surface area is 0.0064 m² and the flow channel width between two membranes is 0.5 mm. PCA-SK standard cation exchange membranes and PCA-SA standard anion exchange membranes are used in the stack. Furnished informations by the manufacturer about the membranes are given in Table 1. The ED system is designed to handle 2–5 L laboratory batches.

Table 1. Information on PCA standard cation and anion exchange membranes

Membrane	Thickness (μm)	Ion exchange capacity (meq g ⁻¹)	Chemical stability (pH)	Permselectivity	Functional groups	Surface potential (Ω cm ²)
PC-SK	130	~1	0-11	> 0.93	-SO ₃ ⁻	0.75-3
PC-SA	90-130	~1.5	0-9	> 0.96	-NR ₄ ⁻	1-1.5

2.2. Reagents

Analytical grade sodium chloride, sodium nitrate, magnesium chloride, calcium chloride and sodium sulphate salts are used in all experiments to produce solutions with known amount of salts and electrode rinse solution. Distilled water was used throughout.

2.3. Real water sample

Brackish water sample with total dissolved salts TDS around 15 g L⁻¹ was taken from underground water in the region of Borj-Cédria (Tunis City). Since an electrode overheating can occur in the ED system for the treatment of solution with relatively high salinity (TDS over 5 g L⁻¹), this sample was diluted by mixing it with raw water to reduce the total salinity until 5 g L⁻¹. And because the measured concentration of nitrate, 25 mg L⁻¹, was below the maximum recommended concentration by WHO, small amount of sodium nitrate salt was added to this sample to simulate a contaminated one. The physico-chemistry characteristics of obtained sample are given in Table 2.

Table 2. Composition, pH and conductivity of brackish water Sample

Physico-chemistry parameter	
Conductivity at 25 °C (μS cm ⁻¹)	5 008
pH	7.2
F ⁻ (mg L ⁻¹)	2.9
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	2 674
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	202
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	225
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	707
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	1041
K ⁺ (mg L ⁻¹)	300
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	235
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	127.6
TDS (mg L ⁻¹)	5 424

2.4. Experiment and analysis methods

2.4.1. Experimental procedure

During the experiments, the volume of dilute, concentrate and electrode rinse solution was 2 L. As initial concentrate and dilute, the same solution was used. Prior to the experiments, pH was adjusted by the addition of 1 M HCl and/or NaOH. 0.1 M Na₂SO₄ was used as electrode rinse solution circulating in electrode compartments, in order to prevent the generation of chlorine or hypochlorite, which could be hazardous for the electrodes. Flow rate of electrode rinse solution was fixed to 80 L h⁻¹ for all experiments. Although the flow rate of other solutions (dilute and concentrate) were fixed at the beginning of experiment. Dilute and concentrate were recirculated through the ED cell at a these flow rates until the desired product concentration or total dissolved salts (~ 0.5 g L⁻¹) was achieved in the dilute.

The applied current density across the ED cell was fixed at a value below the limiting current (I_{lim}) which is determined by primary tests. Total voltage drop, including voltage drop in the membrane stack as well as on the electrodes, was measured in the experiments.

Samples from dilute and concentrate were collected at the beginning and at 5 min intervals for analysis.

After the completion of each experiment, cleaning solutions of 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH and ultrapure water were circulated through the ED cell for 30 min each in order to remove any deposits.

2.4.2. Analytical methods

The electrical conductivity (EC) of samples taken from the dilute and concentrate during each experiment was measured using a 712 Conductometer (Metrohm AG, Switzerland). Ca^{2+} and Mg^{2+} amounts were determined by atomic absorption spectroscopy using an analytical AAS Vario 6 spectrometer. Na^+ and K^+ were analyzed by atomic emission spectroscopy using a Jenway PFP 7 spectrometer. Sulphate and chloride anions were determined by ion chromatography using a Metrohm 761 Compact IC with conductivity detection (Metrohm AG, Switzerland). The anion chromatography measurements with chemical suppression were made with a Metrosep anion dual 2 column (4.6×75 mm) with a particle diameter of 6 μm .

654 pH-metre (Metrohm AG, Switzerland) equipped with a glass electrode was used for measuring pH solutions

NO_3^- concentrations were determined using ion-selective electrodes (ISE) in conjunction with a standard reference electrode connected to a Metrohm 781 Ion Meter (Metrohm AG, Switzerland). The ISEs were regularly calibrated and cleaned using standard methods. Standards and samples were mixed with a total ionic strength adjustment buffer (TISAB) to avoid possible interferences resulting from changes in solution pH and conductivity.

2.4.3. Data analysis

The purpose of the experiments was to study the effects of several parameters on ED cell performance. All figures and tables refer to concentration changes in the dilute. The mass balance of the ions present in the feed solution was verified for dilute, concentrate and electrode rinse solution. Thus, data for concentrate and electrode rinse solution will not be presented in this article.

2.4.3.1. Determination of the demineralization rate

The conductivity allowed following the demineralization rate [28, 29]. The demineralization rate can be calculated as:

$$DR(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{EC_t}{EC_0} \right)$$

Where DR is the demineralization rate expressed in percentage, EC_0 and EC_t are, respectively, the initial and conductivity of the dilute, expressed in $\mu S cm^{-1}$.

2.4.3.2. Determination of the flux and removal of nitrate

The flux values were evaluated for all experimental conditions in order to compare to transport of nitrate ions from feed to receiver phase. The flux of nitrate ion (J) was determined by using the following equation [20]:

$$J (mol cm^{-2} s^{-1}) = \left(\frac{V}{A} \right) \left(\frac{\Delta C}{T} \right)$$

Where V is the volume of receiver phase (L), A is the effective membrane area (cm^2), ΔC is the transported amount of nitrate at a time ($mol L^{-1}$) and T is the period time (s).

The removal of nitrate was defined as [20]:

$$R(\%) = 100 \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right)$$

Where C_t is nitrate concentration (mol L^{-1}) in dilute compartment, and C_0 is the initial concentration of nitrate in the feed phase (mol L^{-1}). To compare the removal of nitrate ions, the percent removal was evaluated for all experiments.

2.4.3.3. Determination of the limiting current (I_{lim})

In electro dialysis, concentration polarization takes place at the membrane surface. The magnitude of the concentration polarization is a function of various parameters including the applied current density, the feed flow velocity parallel to the membrane surface, the cell design, and the membrane properties [30–34]. The transport of charged species to the anode or cathode through a set of ion exchange membranes leads to a concentration decrease of counter-ions in the laminar boundary layer at the membrane surface facing the dilute cell and an increase at the surface facing the concentrate cell. When the ion concentration at the surface of the cation and/or anion exchange membranes in the cells with the depleted solution, the dilute, will become zero, the current density will approach to the maximum value in the process, which is defined as the limiting current density (LCD) [34].

The limiting current density in the electro dialysis process is an important parameter which determines the electrical resistance and the current utilization. It is generally accepted that an electro dialysis process shows higher electrical resistance or lower current utilization when operated at above LCD. It also can give rise to problems such as water dissociation or salt precipitation. It is necessary, therefore, to determine the LCD to prevent problems and operate the electro dialyzer successfully [32].

The limiting current can be determined experimentally by plotting the electrical resistance across the membrane stack ($E I^{-1}$) or the pH value in the dilute cell as a function of the reciprocal electric current (I^{-1}). This is called a Cowan–Brown plot after its original developers [33–34].

Usually, the limiting current depends on membrane and solution properties as well as on the electro dialysis stack construction and various operational parameters such as the flow velocity (flow rate) of the dilute solution. The set of primary tests was done to determine the limiting current density for the operating conditions to be adopted in this study.

2.4.3.4. Specific power consumptions

Specific power consumption (SPC) can be described as the energy needed to treat unit volume of solution. SPC was calculated using the following equation [23]:

$$SPC = \frac{E \int_0^t I(t) dt}{V}$$

Where E is the applied potential, I the current, V the dilute stream volume and t is the time.

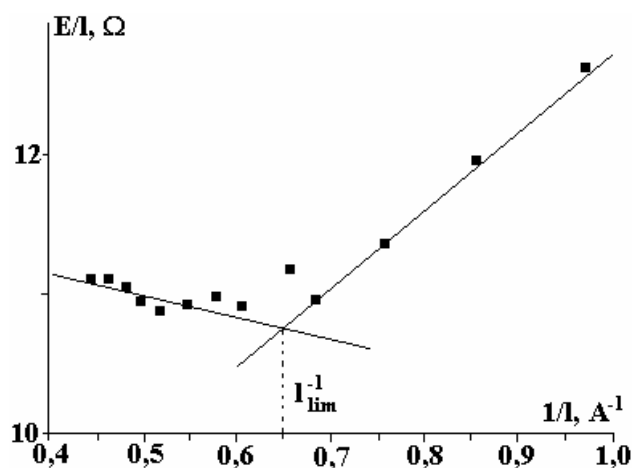
The SPC values were calculated for each experimental condition and $200 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ removed.

3. Results and discussions

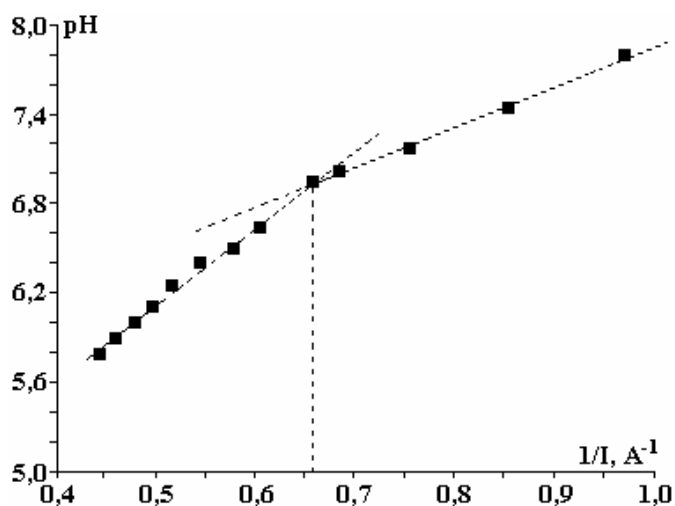
3.1. Determination of the limiting current (I_{lim})

In this study the limiting current (I_{lim}) was determined by measuring the potential and the cell resistance as a function of the applied current. Figs. 3(a) and (b) shows the curves illustrating the determination of the limiting current from the experimental result obtained with a 0.05 M NaCl solution and a linear feed flow velocity of 0.104 m s^{-1} (15 L h^{-1} flow rate). In the relationship between the dilute pH and the current in Fig. 3 (a), the limiting current was determined where the slope was changed due to water dissociation on the surface of ion exchange membranes [33, 34]. In addition, the limiting current was determined from the graph showing the cell resistance versus the reciprocal of the current (Fig. 3 (b)).

NaCl Solutions with different concentrations were used to determine these values at different flow rates. The obtained results were summarized in Table 3.



a



b

Fig. 3. (a) Variation of cell resistance versus the reciprocal of applied current (b) Variation of pH in the dilute compartment versus the reciprocal of applied current

Table 3. Limiting current values as function of flow rate and feed concentration

Flow rate (L h ⁻¹)	Feed solution concentration (g L ⁻¹)			
	0.5	1	1.5	2.5
5	0.2	0.4	0.82	1.16
15	0.34	0.62	0.98	1.52
25	0.46	0.86	1.15	1.96
30	0.52	1	1.26	2.2

The applied current in all experiment was fixed from the beginning to a value below the limiting current ($I = 0.8 I_{lim}$)[35].

3.2. Denitrification of synthetic solution

3.2.1. Effect of pH of the feed solution

Effect of pH of the feed solution on the removal of nitrate, demineralization rate and specific power consumption are showed in Figs. 4 (a), (b) and (c).

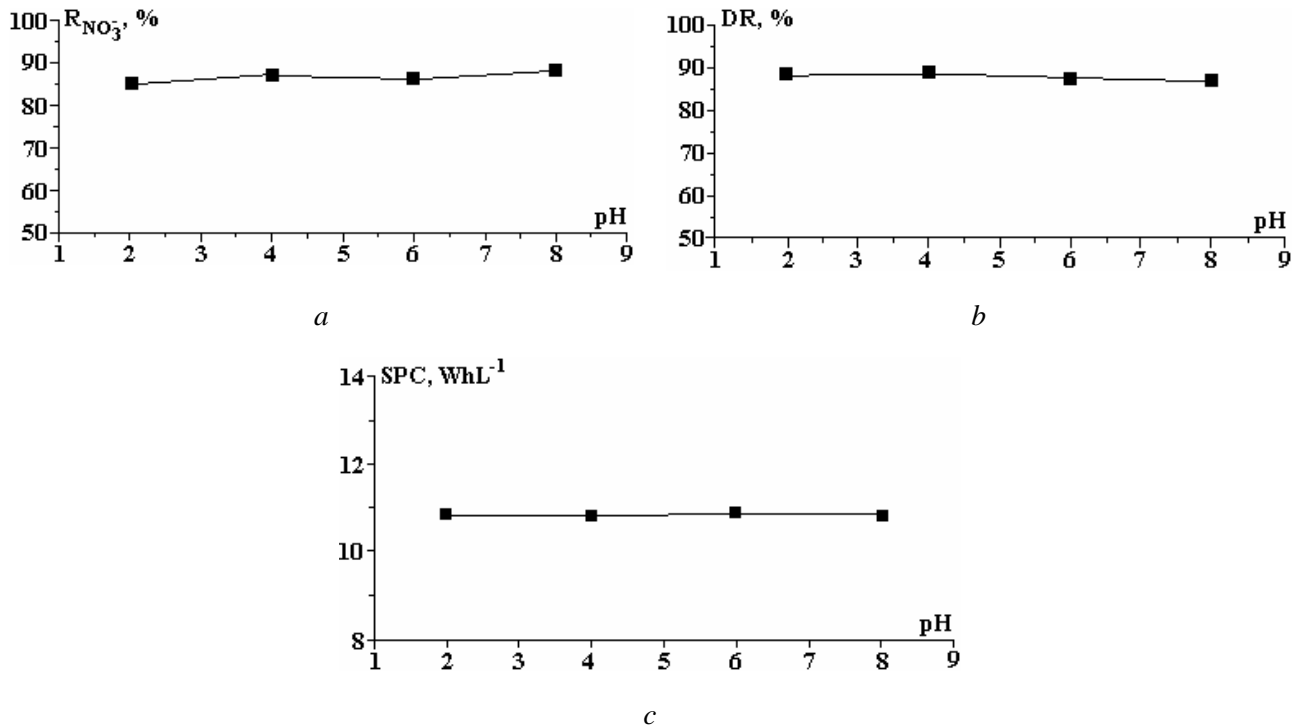


Fig. 4. pH of feed solution effect (a) on the removal of nitrate, (b) on the DR and (c) on the SPC (NO_3^- 250 mg L⁻¹, applied current 1.72 A, initial feed solution 2.5 g L⁻¹ and flow rate 30 L h⁻¹)

The removal of NO_3^- was independent of pH, which is due to the pH independence of NO_3^- speciation [21].

3.2.2. Effect of feed flow rate

The operation was carried out using different feed flow rates (5, 15, 30 L h⁻¹) and with a nitrate solution of 250 mg L⁻¹ and 1.5 g L⁻¹ as initial feed concentration.

As seen in Figs. 5 (a) and (b), flow rate have a significant effect on nitrate removal only in the beginning of the experiment (before 20 min) in the range of flow rates studied. The initial flux of nitrate is higher in the beginning of experiment mainly for low rates. It decreases quickly and become constant for all flow rates.

The nitrate ions transferred from the diluted to concentrated compartments are higher in the beginning of experiment because the amount of nitrate contained in the initial compartments is at higher level and high variations can be calculated. For low flow rate these ions still longer time in the dilute compartments and can be transferred from one to another compartments. After short experiment time the concentration of nitrate in dilute is reduced and the variations during time becomes low and constant. The opposite observations were obtained in the removal rates as function of time [29].

In the other hand, as depicted in Fig. 5 (c), the specific power consumption depends also on this parameter. The SPC is lower for low flow rate. This can be explained by two propositions. Effectively the SPC depends mainly on two parameters: the applied current and the time of experiment. Firstly the applied current (the limiting current) is depending on the flow rate as shown in Table 3. It is lower for low flow rate. Secondly the experiment time to obtain the same results (removal of 200 mg L⁻¹ of NO_3^-) is increasing when the flow rates increases.

It was not possible to increase the flow rate above 30 L h⁻¹ since the maximum capacity of the pumps in the present system is defined as 30 L h⁻¹.

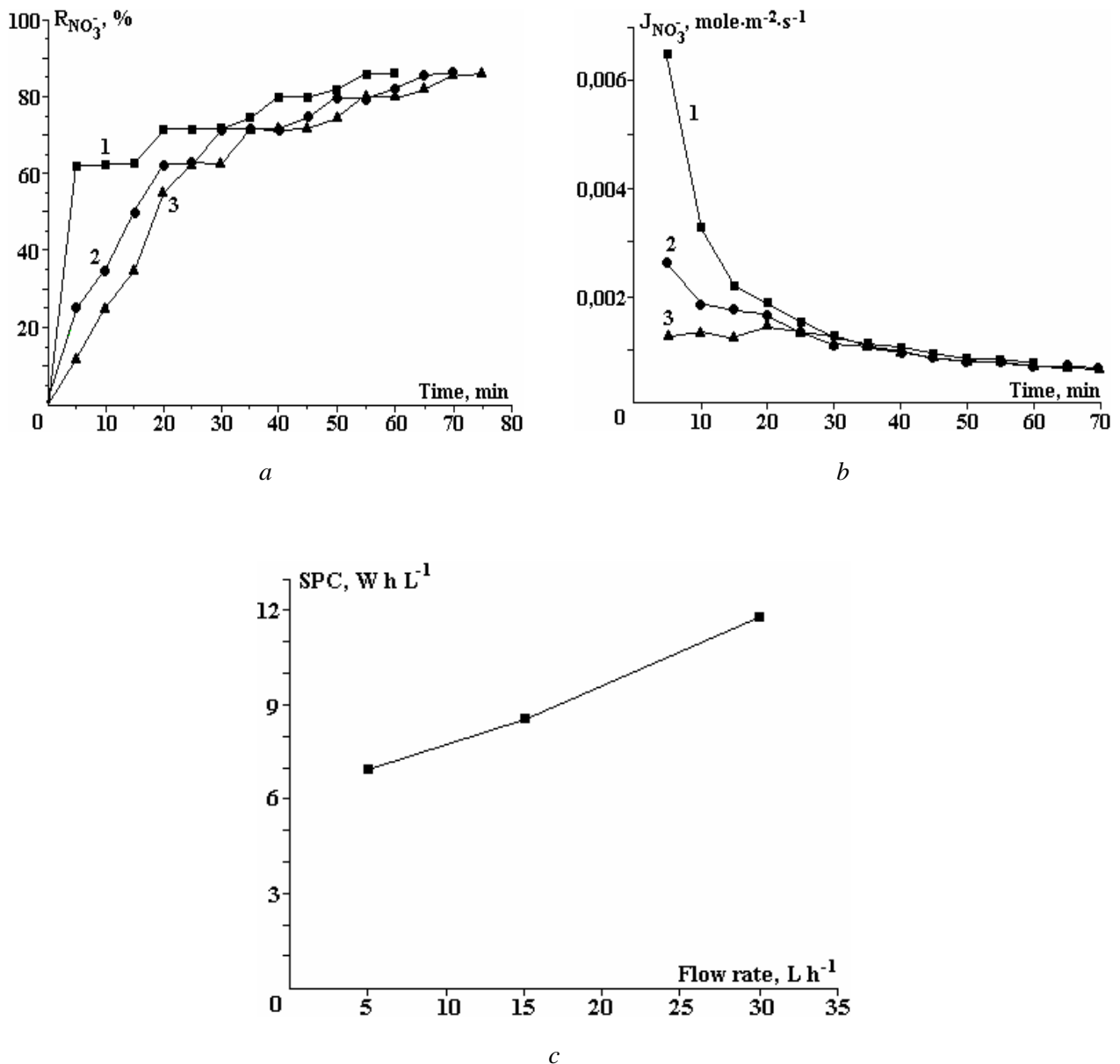


Fig. 5. Effect of feed flow rate (a) on the removal of nitrate, (b) on the nitrate flux and (c) on the SPC (NO_3^- 250 mg L⁻¹, initial feed solution 1.5 g L⁻¹)

3.2.3. Effect of initial feed concentration

The effect of initial feed concentration on the removal of nitrate was investigated using aqueous solutions at various concentrations of NaCl salt (0.5, 1, 1.5 and 2.5 g L⁻¹) and fixed nitrate solution of 250 mg L⁻¹.

As shown in Figs. 6 (a) and (b), the initial salt concentration has a significant effect on the nitrate removal. The most important observation is that total process time increased with increasing initial concentration in the feed. Consequently the specific power consumption is closely depending on it as seen in Fig. 6 (c).

These results can be explained by the increase of number of ions in solutions when the concentration of salts increases. As a result a competitive transfer can appear between nitrate ions and other ions (chloride ions in this case).

It was not possible to increase the concentration of initial feed solution above 3 g L⁻¹ since an electrode overheating appeared in the present system as a result of the increase of cell conductivity.

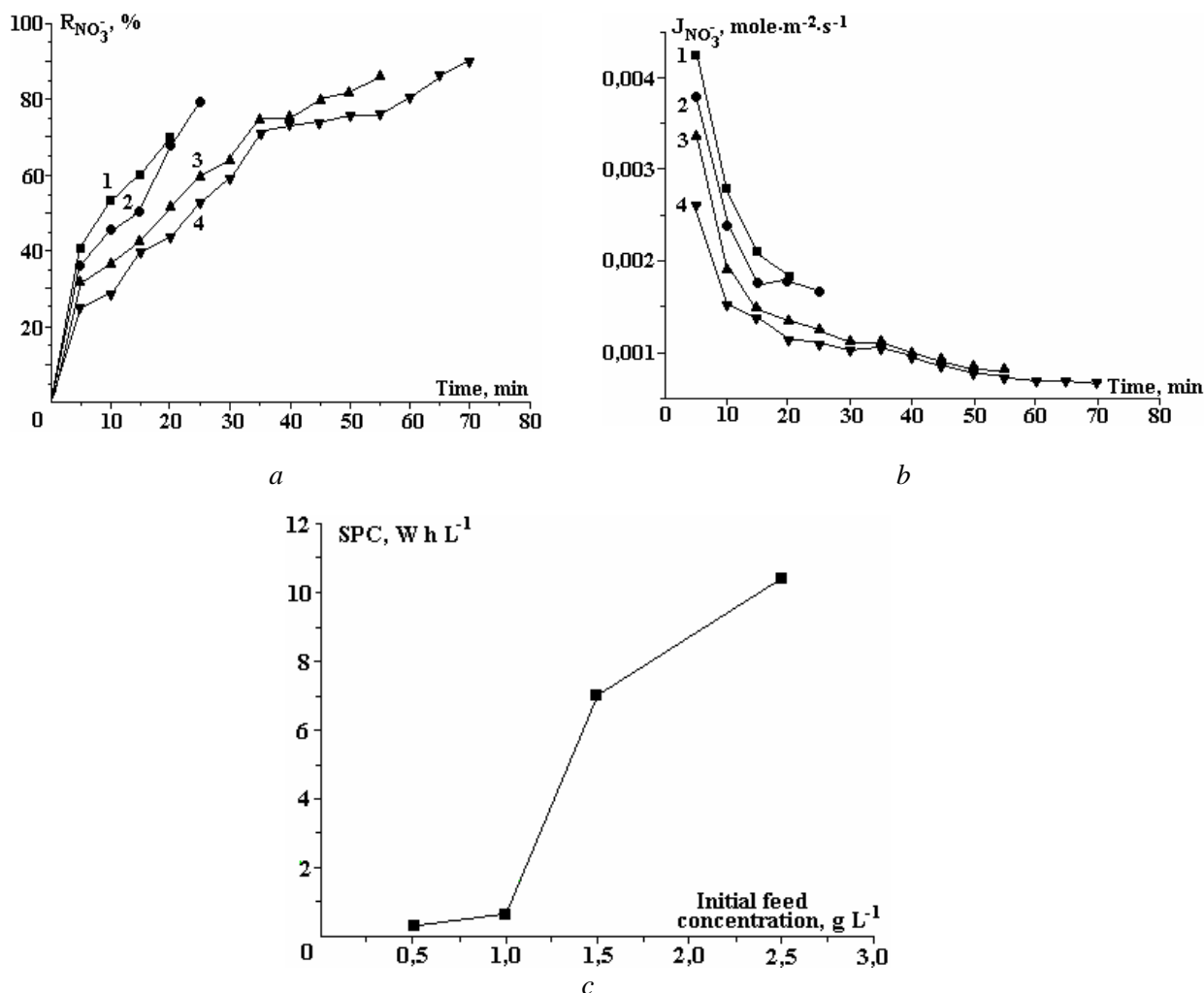


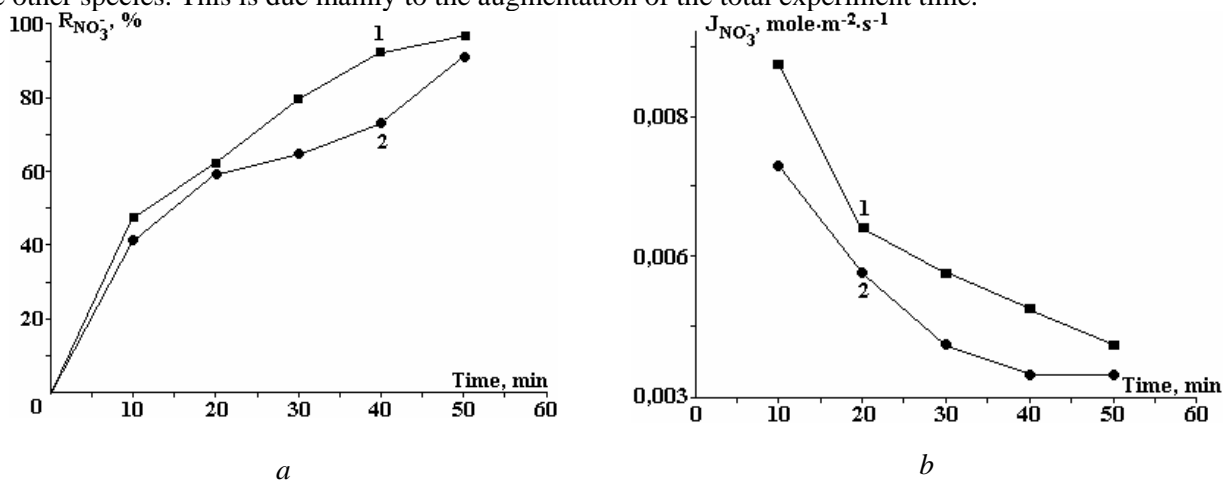
Fig. 6. Effect of initial feed concentration (a) on the removal of nitrate, (b) on the nitrate flux and (c) on the SPC (NO_3^- 250 mg L⁻¹, flow rate 5 L h⁻¹).

3.2.4. Effect of coexisting ions

In the presence of chloride and sulphate ions, removal of nitrate by electrodialysis was investigated. The experiments were conducted with NO_3^- (250 mg L⁻¹ solution) paired only with chloride and mixtures containing both chloride and sulphate ions.

It was obtained that the competition between nitrate and chloride ions was certain (Figs. 6 (a) and 6 (b)). The increase of chloride ions on the feed solution leads to the decrease of the removal rate and flux of nitrate ions. These phenomena are also clearly observed in the presence of sulphate ions. Effectively and as depicted in Figs. 7 (a) and (b) nitrate ions flux and retention rate decreases more in these conditions.

As shown in Fig. 7 (c), the specific power consumption increases more and more in the presence of the other species. This is due mainly to the augmentation of the total experiment time.



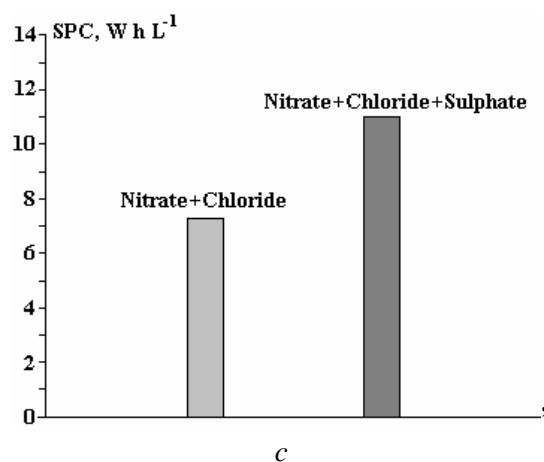


Fig. 7. Effect of accompanying ions (a) on the removal of nitrate, (b) on the nitrate flux and (c) on the SPC (NO_3^- 250 mg L⁻¹, applied current 1.72 A, initial feed concentration 3g L⁻¹ and flow rate 30 L h⁻¹)

3.3. Application of denitrification of the real water sample

Finally, the application of electrodialysis was performed on the real brackish water. As seen in Table 4, denitrification of real water was achieved with nitrate concentration (25.5 mg L⁻¹) lower than the maximum recommended by WHO (50 mg L⁻¹) despite to the presence of chloride and sulphate ions in sample. The concentrations of different species in the obtained treated water are below the amounts recommended by WHO for drinking water.

In other words, nitrate removal from real water sample was 88% at the end of 80 min of electrodialysis (Fig. 8) and with 13.2 Wh L⁻¹ as specific power consumption.

Table 4. Composition of the treated brackish water

Physico-chemistry parameter	Treated water	Recommendations of WHO [4]
Conductivity at 25 °C ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	0.808	-
pH	5.1	6.5-8.5
F ⁻ (mg L ⁻¹)	0.22	1.5
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	182	250
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	202	-
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	25.5	50
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	24.67	400
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	49.92	250
K ⁺ (mg L ⁻¹)	24.23	-
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	14.03	-
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	12.72	-
TDS (mg L ⁻¹)	350	500

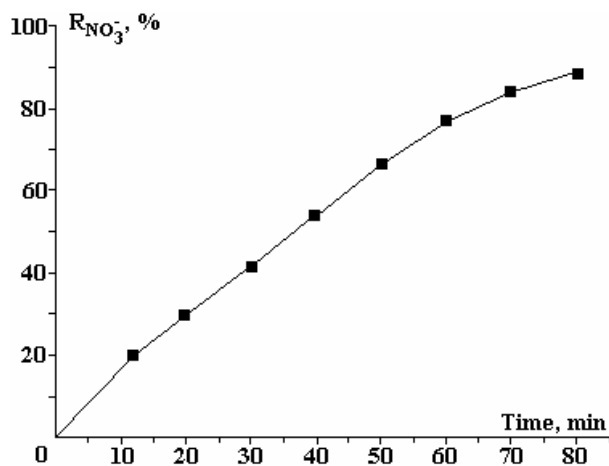


Fig. 8. Removal of nitrate from real water sample by electro-dialysis (nitrate concentration of real water: 225 mg L⁻¹; flow rate: 25 L h⁻¹, applied current: 1.92 A)

Conclusion

The results from the presented study can be concluded as follows:

- The removal of NO_3^- was independent of pH.
- The feed flow rate has a significant effect on the denitrification efficiency and mainly on the specific power consumption. The decrease of this parameter induces a decrease on the energy needed to perform required operation.
- The initial salt concentration of feed solution has a significant effect on the nitrate removal. An increase of this concentration leads to the increase of total process time and consequently the augmentation of the specific power consumption to obtain required denitrification efficiency.
- The removal of nitrate decreased in the presence of chloride and sulphate ions in the feed phase. In other words, the transport of the nitrate ions is more effective in the absence of co-existent anions.

As a result of the application of electrodialysis on the real water sample, nitrate concentration could be reduced from 225 to 25.5 mg L⁻¹ (88% removal), which was lower than WHO standard (50 mg L⁻¹). Moreover the concentrations of different species in the obtained treated water are below the amounts recommended by WHO for drinking water.

REFERENCES

1. Karime, M., Bouguecha S. and Hamrouni B. RO membrane autopsy of Zarzis brackish water desalination plant. *Desalination*, 2008, vol. 220, pp. 258–266.
2. Walha, K., Amar R. Ben, Firdaous L., Quéméneur F. and Jaouen P. Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in Tunisia: performance and cost comparison. *Desalination*, 2007, vol. 207, pp. 95–106.
3. Laajimi, A., Nasr J.B. and Ferchichi M. Managing nitrate pollution in a Tunisian irrigated area: A multi-criteria analysis approach. 12th EAAE Congress: 'People, Food and Environments: Global Trends and European Strategies'. 2008. 26-29 August, Ghent (Belgium). (available at: <http://purl.umn.edu/44186>).
4. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda, vol.1, Recommendations. 2008, pp. 375–492.
5. Della Rocca C., Belgiorno V. and Meriç S. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination*, 2007, vol. 204, pp. 46–62.
6. Shrimali M., Singh K.P., New methods of nitrate removal from water. *Environ. Pollut.*, 2001, vol. 112, pp. 351–359.
7. Ghafari, S., Hasan M. and Aroua M.K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-A review. *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, pp. 3965–3974.
8. Li M., Feng Ch., Zhanga Z., Lei X., Chen R., Yang Y. and Sugiura N. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 171, pp. 724–730.
9. Xia, S., Zhang Y. and Zhong F. A continuous stirred hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor for the treatment of nitrate contaminated drinking water. *Bioresour. Technol.*, 2009, vol. 100, pp. 6223–6228.
10. Zhang Y., Zhong F., Xia S., Wang X. and Li J. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 170, pp. 203–209.
11. Velizarov S., Crespo J.G. and Reis M.A. Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio-processes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2004, vol. 3, pp. 361–380.

12. Wiśniewski J., Róžańska A. and Winnicki T. Removal of troublesome anions from water by means of Donnan dialysis. *Desalination*, 2005, vol. 182, pp. 339–346.
13. Park W., Nam Y-K., Lee M-J and Kim T-H. Simultaneous nitrification and denitrification in a CEM (cation exchange membrane)-bounded two chamber system. *Water Res.*, 2009, vol. 43, pp. 3820–3826.
14. Wisniewski C., Persin F., Cherif T., Sandeaux R., Grasmick A. and Gavach C. Denitrification of drinking water by the association of an electro dialysis process and a membrane bioreactor: Feasibility and application. *Desalination*, 2001, vol. 139, pp. 199–205.
15. Annouar S., Mountadaff M., Soufiane A., Elmidaoui A., Menkouehi Sahli M.A. and Kahlaoui M. Denitrification of underground water by chemical adsorption and by electro dialysis. *Desalination*, 2004, vol. 168, pp. 185.
16. Menkouehi Sahli M.A., Annouar S., Mountadar M., Soufiane A. and Elmidaoui A. Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electro dialysis. *Desalination*, 2008, vol. 227, pp. 327–333.
17. El Midaoui A., Elhannouni F., Taky M., Chay L., Menkouehi Sahli M. A., Echihabi L. and Hafsi M. Optimization of nitrate removal operation from ground water by electro dialysis. *Sep. Purif. Technol.*, 2002, vol. 29, pp. 235–244.
18. Menkouehi Sahli M.A., Tahaikt M., Achary I., Taky M., Elhanouni F., Hafsi M., Elmghari M. and Elmidaoui A. Technical optimization of nitrate removal for groundwater by ED using a pilot plant. *Desalination*, 2006, vol. 189, pp. 200–208.
19. Kesore K., Janowski F. and Shaposhnik V.A. Highly effective electro dialysis for selective elimination of nitrates from drinking water. *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 127, pp. 17–24.
20. Ergun E., Tor A., Cengeloglu Y. and Kocak I. Electro dialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, vol. 64, pp. 147–153.
21. Banasiak L.J. and Schäfer A.I. Removal of boron, fluoride and nitrate by electro dialysis in the presence of organic matter. *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 334, pp. 101–109.
22. Sadrzadeh M., Razmi A. and Mohammadi T. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, vol. 54, pp. 147–156.
23. Kabay N., Arar O., Samatya S., Yuksel U. and Yuksel M. Separation of fluoride from aqueous solution by electro dialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 153, pp. 107–113.
24. Ortiz J.M., Exposito E., Gallud F., Garcia-Garcia V., Montiel V. and Aldaz A. Desalination of underground brackish waters using an electro dialysis system powered directly by photovoltaic energy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, vol. 92, pp. 1677–1688.
25. Shaposhnik V.A., Zubets N. N., Strygina I. P. and Mill B.E. High demineralization of drinking water by electro dialysis without scaling on the membranes. *Desalination*, 2002, vol. 145, pp. 329–332.
26. Banasiak L.J., Kruttschnitt T.W. and Schäfer A.I. Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination*, 2007, vol. 205, pp. 38–46.
27. Casademont C., Farias M. A., Pourcelly G. and Bazinet L. Impact of electro dialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios. *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 325, pp. 570–579.
28. Wang Q., Ying T., Jiang T., Yang D. and Muzammil Jahangir M. Demineralization of soybean oligosaccharides extract from sweet slurry by conventional electro dialysis. *J. Food Eng.*, 2009, vol. 95, pp. 410–415.
29. Lee H.J., Sarfert F. and Strathmann H. Designing of an electro dialysis desalination plant. *Desalination*, 2002, vol. 142, pp. 267–286.

30. Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. and Shaposhnik V.A. Limiting current density in electromembrane systems with weak electrolytes. *Desalination*, 2006, vol. 192, pp. 401–407.
31. Tanaka Y. Current density distribution, limiting current density and saturation current density in an ion-exchange membrane electro dialyzer. *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 210, pp. 65–75.
32. Baker R.W. Membrane technology and applications (Second edition). 2004, England: John Wiley & Sons Ltd.
33. Lee H.J., Strathmann H. and Moon S.H. Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity. *Desalination*, 2006, vol. 190, pp. 43–50.
34. Balmann H.R.-d. and Casademont E. Électrodialyse, *Techniques de l'Ingénieur*, 2006. J 2840.

Received 09.02.10

Summary

The aim of this work is to study the removal of nitrate from brackish polluted water using electro dialysis. The influence of several parameters, such as flow rates, initial feed concentration, co-existing anions and initial pH on process efficiency were studied. This efficiency is evaluated by the removal rate, demineralization rate and power consumption. The denitrification process showed to be independent of pH of feed solution. Although The flow rate as well as the initial salt concentration and also the coexisting anions on the feed solution play a significant role on the denitrification efficiency and mainly on the specific power consumption. The decrease of this parameter induces a decrease on the total energy needed to perform required operation. The denitrification of a contaminated real water sample was investigated so as to improve the efficiency of denitrification process. The nitrate concentration could be reduced from 225 to 25.5 mg L⁻¹ (88% removal) which was lower than World Health Organization (WHO) standard (50 mg L⁻¹). Moreover the concentrations of different species in the obtained treated water are below the amounts recommended by WHO for drinking water.

А.Р. Ризун, В.А. Поздеев, Ю.В. Голень

ОДНОРАЗОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ НЕГАБАРИТОВ

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

Введение

Актуальность рассматриваемого технологического процесса заключается в исключении дорогостоящих электроразрядных систем многоразового использования из процессов шпурового электроразрядного разрушения природных и искусственных негабаритов. Практикой установлено, что количество разрядов, воспроизведенных многоразовой электродной системой, не покрывает затрат на их изготовление до первых восстановительных работ или их замены.

Предлагается замена электродных систем многоразового использования на электроразрядные системы однократного использования, стоимость которых значительно ниже при тех же соотношениях к количеству подрывов [1].

Характеристика предлагаемой технологии

Высоковольтный электрохимический взрыв (ВЭХВ) – это комплекс физико-химических явлений, протекающих при наличии в зоне разрядного канала веществ или составов, способных к экзотермическим химическим превращениям в условиях высоких температур и давлений, создаваемых в канале разряда. Высвобождающаяся энергия при таких превращениях суммируется с электрической, накопленной на обкладках конденсаторных батарей. В результате такого суммирования энергия разрушения возрастает в несколько раз без увеличения габаритов оборудования, в том числе и количества конденсаторов [2].

Теплофизические процессы в шпуровой зоне

На рис. 1 представлена схема электрического разряда в шпуре с однократной разрядной системой (ОРС) при наличии экзотермической смеси (ЭС). Электроразряд в данном случае выполняет две функции. Он является, во-первых, источником для образования первоначальной волны давления и, во-вторых, электроразрядом для зажигания экзотермической смеси [3].

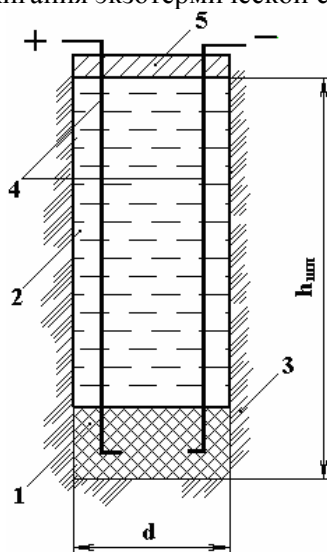


Рис. 1. Схема реализации ВЭХВ для однократных разрядных систем: 1 – экзотермическая композиция; 2 – вода; 3 – грунт; 4 – высоковольтные шлейфы; 5 – крышка

Весь процесс можно разбить на две стадии. На первой происходит пробой, образуется канал разряда, который развивается вследствие выделения электрической энергии в последнем. Во время второй наблюдается прогрев экзотермической смеси. Зажигание и условие горения экзотермической смеси наступают после прогрева ее вблизи канала до температуры возгорания. Стабильное горение смеси возможно при равенстве подведенного к слоям и отведенного от нее тепла. Это условие определяется решением теплофизической задачи. В общем трехмерном случае и сложной геометрии объема экзотермической смеси задача до настоящего времени не рассматривалась. В данном случае использована модель разряда цилиндрической симметрии, где длина канала l значительно превышает его радиус R , а поперечные размеры объема смеси также значительно больше радиуса канала разряда.

Для рассмотрения общей теплофизической задачи воспользуемся методом плоских сечений [4] (рис. 2, 3).

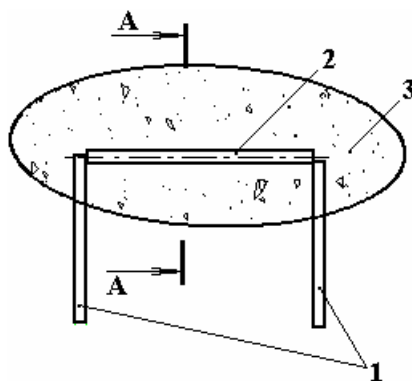


Рис. 2. Схема электроразряда в экзотермической среде: 1 – высоковольтные шлейфы; 2 – канал разряда; 3 – экзотермическая среда

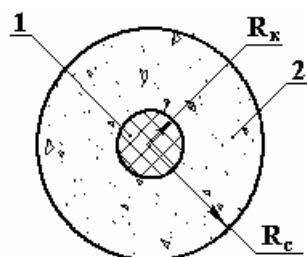


Рис. 3. Схема сечения по А-А: 1 – плазма канала разряда радиуса $R_k(t)$; 2 – экзотермическая среда; R_c – общий радиус

Далее воспользуемся подходом, представленным в [5]. Распространение тепла описывается основной системой уравнений теплопроводности:

$$\rho_1 c_1 \frac{dT_1}{dt} = \frac{d}{dr} \left(\lambda_1 \frac{dT_1}{dr} \right) + \frac{\lambda_1}{r} \frac{dT_1}{dr} + w_1; \quad (1)$$

$$(0 < r < R_k(t))$$

$$\rho_2 c_2 \frac{dT_2}{dt} = \frac{d}{dr} \left(\lambda_2 \frac{dT_2}{dr} \right) + \frac{\lambda_2}{r} \frac{dT_2}{dr} + w_2; \quad (2)$$

$$(R_k < r < R_c)$$

с начальными условиями:

$$\left. \begin{aligned} T_1(r) &= T_0 \quad \text{при } t = 0 \\ T_2(r) &= T_0 \quad \text{при } t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

и граничными условиями:

$$\frac{dT_1}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0, \quad (4)$$

$$\lambda_1 \left. \frac{dT_1}{dr} \right|_{r=R_k} = \lambda_2 \left. \frac{dT_2}{dr} \right|_{r=R_k}, \quad (5)$$

$$T_1 = T_2 \quad \text{при} \quad r = R_k(t), \quad (6)$$

$$T_2 = T_0 \quad \text{при} \quad r = R_c, \quad (7)$$

где $\rho_i (i=1, 2)$ – плотность вещества, кг/м³; $c_i (i=1, 2)$ – теплоемкость, Дж/К; $T_i (i=1, 2)$ – температура вещества, К; $\lambda_i (i=1, 2)$ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); $w_i (i=1, 2)$ – плотность тепловых источников, Вт/м².

В приведенных выражениях индекс “1” относится к каналу, индекс “2” – к окружающей экзотермической среде.

Плотность энерговыделения внутри канала равна:

$$w_1 = \frac{I^2(t)}{\sigma(T_1)}, \quad (8)$$

где w_1 – плотность энерговыделения внутри канала, Вт/м²; $I(t)$ – плотность тока в канале, А/м²; $\sigma(T_1)$ – проводимость среды (плазмы) канала, См/м.

В свою очередь

$$I(t) = \frac{\dot{I}(t)}{\pi R_k^2(t)}, \quad (9)$$

где $I(t)$ – ток в канале, А.

Полагаем, что выгорание экзотермической среды в начальной стадии незначительно, то есть $w_2 \ll w_1$. Поэтому полагаем, что до момента зажигания (начала горения) смеси $w_2 = 0$. Момент зажигания смеси t_3 , согласно [5], определяем системой уравнений:

$$\begin{aligned} q(t_3) &= k \int_R^{R_c} w_2(T_2(r, t_3)) 2\pi r dr; \\ q(t_3) &= -\lambda_2 \frac{dT_2(R_k, t_3)}{dr}. \end{aligned} \quad (10)$$

Система (10) сравнивает теплоотвод в зоне реакции горения от внешнего источника (канала разряда) с экзотермическим теплом. Момент равенства потоков тепла дает время зажигания смеси. Предполагается, что

$$w_2(T) = \sum_{k=1}^k A_k (T_2 - T_0)^{\alpha_k}, \quad (11)$$

где A_k, α_k – некоторые постоянные.

Для упрощения решения задачи (1) – (11) воспользуемся рекомендациями [2, 3], где предполагается примерное равенство:

$$t_3 \sim t_0, \quad (12)$$

где t_0 – длительность первого полупериода колебаний разрядного тока, с.

На рис. 4 приведена полученная расчетным путем зависимость выделения электрической мощности от времени. Как видно из рисунка, время первого полупериода слабо зависит как от начального напряжения на обкладках конденсатора, так и от количества экзотермической смеси.

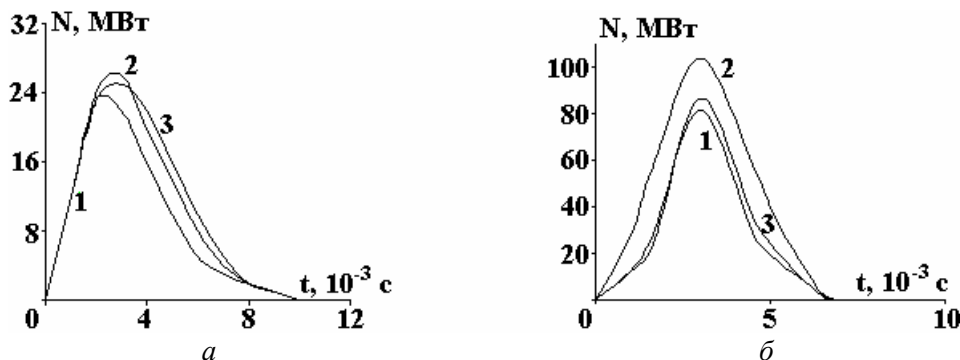


Рис. 4. Зависимость выделяемой мощности от времени, полученная расчетным путем ((1) – (11)). U_0 , кВ: а – 10 ; б – 20. $L=3 \cdot 10^{-6}$ Гн; $C=3 \cdot 10^{-6}$ Ф; экзотермическая смесь, кг. 1 – 0,0003, 2 – 0,0005, 3 – 0,0007

Таким образом $t_3 = t_0$ считается временным началом стабильного горения экзотермической смеси.

Заключение

Время первого полупериода играет решающую роль в достижении полноты сгорания экзотермической смеси и максимального выделения энергии при ее сгорании [6].

Выделившаяся мощность в первый полупериод должна быть достаточна для максимальной полноты сгорания экзотермической смеси. На практике величина t_3 устанавливается за счет емкости C при постоянном значении индуктивности оборудования.

Использование одноразовых систем и экзотермических смесей значительно снижает себестоимость электроразрядного разрушения, снижает габариты оборудования, повышает его мобильность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Украины № 26101, МПК(2006)E21C37/18. Спосіб електророзрядного руйнування монолітних ґрунтів під водою / А.Р. Ризун, Ю.В. Голень, Г.П. Муштатный, Г.Н. Морев, Т.Д. Денисюк. № u200613738; заявл. 25.12.2006; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.
2. Вовченко А.И., Посохов А.А. Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах / К.: Наукова думка, 1992. 168 с.
3. Вовченко А.И., Кучеренко В.В., Шамко В.В. Особенности пространственно-временной эволюции парогазовых полостей, генерируемых подводным искровым разрядом / А.И. Вовченко // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1978. № 5. С. 58–64.
4. Поздеев В.А., Ищенко Ж. Н. Аппроксимация закона ввода энергии при электрическом разряде и взрыве проволоки // Электроразрядные процессы: теория, эксперимент, практика: Сб. науч. трудов. Киев: Наукова думка, 1984. С. 58–64.
5. Куперитох А.Л., Лукьянченое Л.А. Определение эффективной кинетики тепловыделения при зажигании гетерогенных конденсированных веществ // Механика быстропротекающих процессов: Сб. науч. тр. СО АН СССР. Институт гидродинамики. М.; 1983. Вып. 62. С. 68–74.
6. Ризун А.Р., Голень Ю.В., Денисюк Т.Д., Поздеев В.А. Разработка и внедрение технологического процесса электроразрядного разрушения донных грунтов // Наука та іновації. 2007. № 3. С. 50–54.

Поступила 30.12.09

Summary

Thermophysical phenomena are revealed of blast hole electrochemical explosion processes with use of one-shot electrode systems having advantage over expensive electrode systems of multiple use.

Jianhua Yao*, Kovalenko V.S.***, Qunli Zhang*, Anyakin Mykola ***, Xiaodong Hu*,
Weifu Wang*

MODELING OF LASER CLADDING WITH DIODE LASER ROBOTIZED SYSTEM

* *Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University
of Technology, Hangzhou, P.R. China, laser@zjut.edu.cn*

** *Laser Technology Research Institute, National Technical University of Ukraine "KPI",
Ukraine, 03056, Kyiv, Pobeda avenue 37, kovinvst@ntu-kpi.kiev.ua*

I. Introduction

In laser processing to choose the working conditions may appear not very easy task. Unlike at any other conventional processing the final results at laser processing may be influenced by more than 100 different factors: 1) laser beam parameters (its wavelength, mode, level of focusing/defocusing, power/energy distribution in the focusing spot, pulse duration and frequency for pulsed irradiation, etc.); 2) material properties (elements content, surface optical properties, thermo-physical properties, component dimensions, etc.); 3) conditions of laser irradiation (speed of irradiation, overlapping coefficients, the amount and type of irradiated spots distribution on the surface of the component, angle of surface irradiation, etc.); 4) additional conditions (beam scanning, use of additional energy - hybrid processing, application of surface coatings, etc.).

As a final goal of processing the large variety of factors may be considered as well: dimensions, surface roughness, micro hardness, size of HAZ (Heat Affected Zone), distribution of chemical elements, wear resistance, strength, etc.

Considering the complexity of laser processing, the best way to its study may be the use of processing simulation which gives the possibility to reduce the time, labor and cost of research and to predict the final result of processing. For the moment there had been developed the variety of different tactics of different process modeling [1–6].

The most efficient models are considered as follows.

- Physical simulation (model)
- Numerical simulation
- Statistical simulation

Physical simulation (model) is based on application of fundamental physical laws. Because such laws may not be known for some unusual conditions of laser interaction with matter, the results of such simulation may be valid only for limited known conditions. This makes it impossible to use such tactics for practical purposes.

Numerical simulation is based as well on fundamental physical laws but model may be adequate only when all dependencies are known (which is unrealistic) in real conditions. So such simulation is very difficult to use for practical purposes.

As opposite to previous tactics, the **statistical simulation** is based on gained real experimental data. Thus it is very simple for realization. Its main advantages are minimum experiments to create the model and possibility for wide practical use with given ahead statistical mistake. As disadvantages the following may be named: simulation is valid only within the limited experimental space and it doesn't disclose the physical mechanism of the processing.

II. Development of the model based on statistical simulation

At statistical simulation the studied process is considered as a "black box" which is influenced by the number of independent variables (working conditions) and affects the final results (dependent variables) of processing (Fig. 1).

In general it may be described mathematically as following regression equation:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{i=k} b_i x_i + \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1}}^{i \neq j=k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{ii=1}^{ii=k} b_{ii} x_{ii}^2$$

where: k – number of technological factors; b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – regression equation coefficients; i, j – indexes.

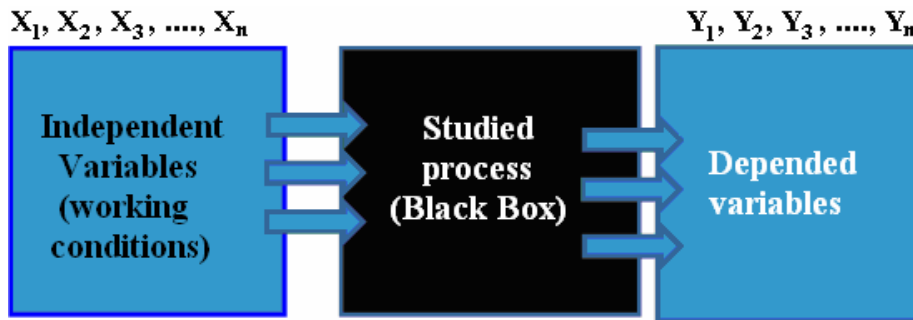


Fig. 1. Scheme of the relations between studied process and different variables

As independent variables (working conditions) the following factors are considered:

- Properties of laser beam
- Properties of material to be processed
- Additional conditions

As final result of the processing the different dependent parameters may be considered:

- Component Properties (wear resistance, strength), Y_1, Y_2, \dots, Y_N
- Surface roughness (Y_i), Dimensions of HAZ (Y_j), Size of tempered zone (Y_1) Chemical elements distribution (Y_m) and etc.

For modeling realization depending on different consideration (amount of experiments, their duration and cost, expected accuracy, etc.), different techniques (plans of experiments) may be proposed. Among them we will name only few:

1. Composite plan –**26-42** experiments
2. Plan of experiments (Hartly) –**30** experiments
3. Super full plan of experiments (Rechtchafner), (Hartly) –**21** experiments
4. Symmetrical Composite plan –**45-58** experiments
5. Plan of experiments (Box) – **44-76** experiments

Considering constrains of time, labor and cost the following plan had been chosen:

- Nonsymmetrical almost full Hartley plan of experiments;
- Total amount of experimental points – $N=17$, repetition experiment in point – $nu=3$
- Total amount of experiments – $N*nu=17*3=51$
- Repetition of experiment in one point – $n_1=3$, Total experiment $17+3=20$

Levels of variation and intervals of changes for technological parameters (dependent variables) are given in Table 1.

Table 1. Levels of variation of the factors

Levels of variation and intervals of change Technological factors	Code Scale	Power (P)	Distance between focusing point of powder stream and sample (FP)	Operation Speed (V)	Feeding Rate (FR)
Unit		W	mm	mm/min	g/min
Main (Ground) level	0	1700	0	650	10
Interval of variation	1	200	6	350	5
High level	1	1900	6	1000	15
Low level	-1	1500	-6	300	5

III. Experimental equipment and procedures

The experimental part of the work had been done by using the equipment shown at Fig.2. It includes the following devices:

1. Robot: IRB 2400 ABB (Switzerland) is a 6-axis industrial robot, designed specifically for manufacturing industries that use flexible robot-based automation. The robot has an open structure that is specially adapted for flexible use, and can communicate extensively with external systems. Its main parameters: the load limit is 16 kg, positioning accuracy is 0.70mm, and arm working radius is 1.4m.

2. Laser: LDF400-2000 Fiber-Coupled Diode Lasers, Laserline GmbH (Germany). Its main parameters: the wavelength is 900-980 nm, output Power is 2000 W, and transverse mode is multi-mode.

3. Powder feeder: Sulzer Metco 9MP (USA) Closed-loop feed rate monitoring and control. Rotameter and mass flow carrier gas metering models available. The powder feeding rate is from 2 g/min to 50g/min.



Fig. 2. The general view of industrial robotized system based on diode laser Coaxial with powder nozzle laser beam focusing system; 2 –Robot; 3–Feeder; 4–Robot controller; 5 – Fiber-Coupled Diode Laser

Samples for experimental research had been prepared from the stainless steel 2Cr13 (C - 0.21%, Cr - 13%, Si-1.16%, Ni- 0.77%, Fe- the rest). Samples had been irradiated at focused beam diameter $\phi 4\text{mm}$ according to the plan of experiments.

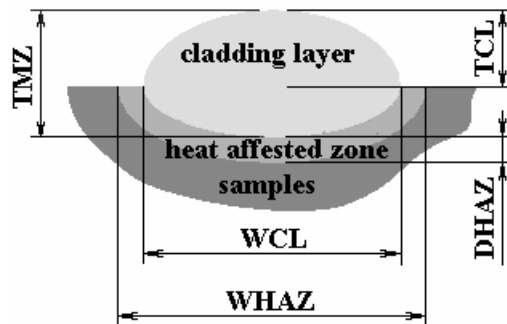


Fig. 3. Scheme of the cross section structure

Sample dimension is $40 \times 100 \times 11 (\text{mm}^3)$, and 2Cr13 powder with particle size of $50\text{-}75 \mu\text{m}$ was used. The wire electrical discharge machine had been used to cut sample crosssection. After sectioning samples had been subjected to standard metallographic procedures for further studies. Micro-hardness and dimension measurements had been done using digital microhardness meter HDX-100 (China). Typical crosssection structure of treated layers is demonstrated at Fig.3, where TCL - the thickness of cladding layer, DCL - depth of cladding layer, WCL – width of cladding layer, HCL - hardness of cladding layer, DHAZ - depth of heat affected zone, HHAZ – its hardness.

IV. Discussion of the results

As a result of calculations the coefficients for regression equation had been found. To describe the dimensions parameters of the processed layers and micro hardness changes these coefficients are presented as a range diagrams (Fig. 4a and 4b). Analyzing these results one may see that the main factors which are influencing the cladding quality are the following: laser radiation power (and hence the power density), distance between the focusing point of focused laser beam and sample, operational speed of cladding and the powder feeding rate.

Based on the same algorithm the dependences of other cladding process results (dimensions of the processed area, surface roughness, micro hardness, size of HAZ (Heat Affected Zone), distribution of chemical elements, wear resistance, strength, etc.) from various working conditions may be determined.

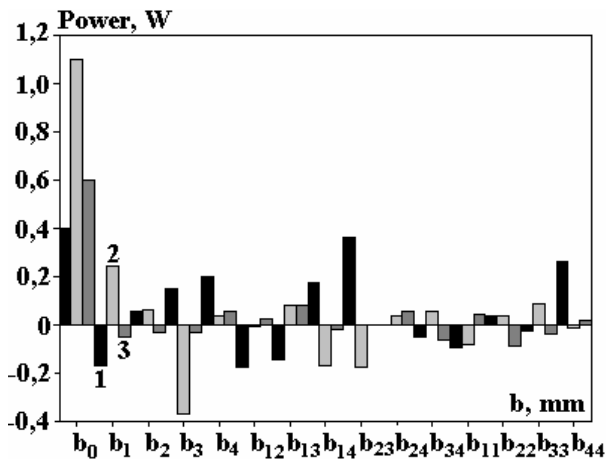


Fig. 4.a. Regression coefficients for thickness of cladding layer (TCL), depth of cladding layer (DCL) and depth of the heat affected zone (DHAZ). 1 – TCL; 2 – DCL; 3 – DHAZ; x_1 – power; x_2 – distance between focusing point of laser and sample; x_3 – operation speed; x_4 – feeding rate

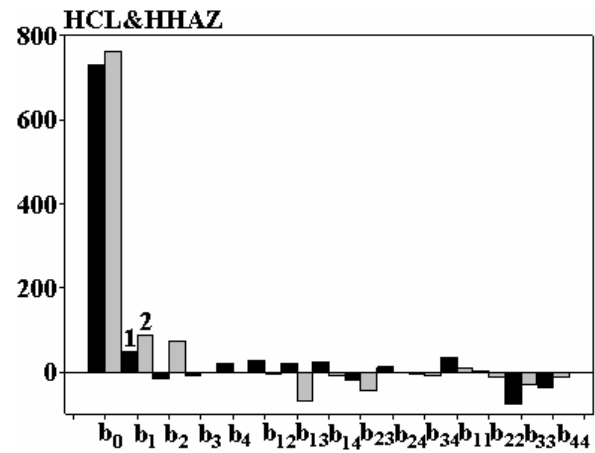


Fig. 4.b. Regression coefficients for hardness of cladding layer (HCL) and Hardness of the heat affected zone (HHAZ). 1 – HCL; 2 – HHAZ

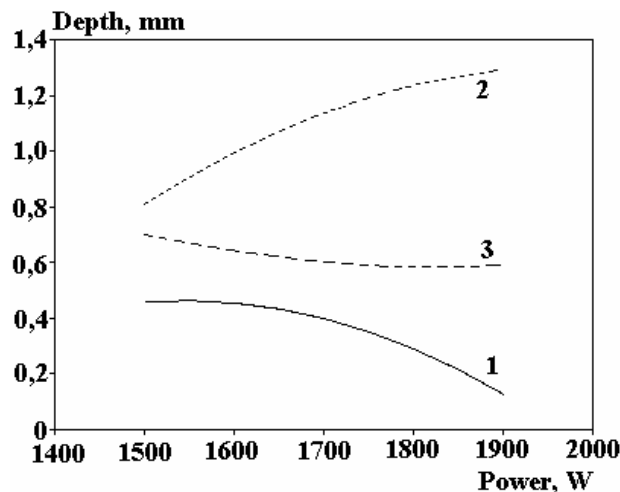


Fig. 5. Thickness and depth of cladding layer, depth of HAZ VS Power. 1 – TCL vs Power; 2 – DCL vs Power; 3 – DHAZ vs Power

V. Conclusions

1. To describe the laser cladding processing the statistical model based on results of experimental research had been developed.
2. Considering constrains of time, labor and cost, the nonsymmetrical almost full Hartley plan had been chosen for modeling realization.
3. The dimensions and hardness of the cladding layers are mainly influenced by the following factors – power and movement speed of the heating source, the mass feeding rate of the injected powder, the position of component in relation to the powder stream, etc.

4. The developed model is valid within the limits of the given multifactors space.
5. Model may be used for practical choosing of optimal working conditions for laser cladding at industrial level.

VI. Acknowledgements

This research had been done in the framework of China-Ukraine scientific collaboration agreement. The authors would like to appreciate the financial support from the International Cooperation Project of the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China (JG-JD-2008001).

REFERENCES

1. *Adler Yu.P., Markova E.V., Granovski Yu.V.* Experiment planning at search for optimal conditions. M. (Moscow): Nauka, 1976, 278 p.
2. *Nalimov V.V.* Theory of experiment. M.: Nauka, 1971, 325 p.
3. *Novik F.C., Arsov Ya.B.* Optimization of processes of metal technology with methods of experiments planning. M.: Nauka, 1980, 304 p
4. *Kovalenko V., Anyakin M., Uno Y.* "Modeling and Optimization of Laser Semiconductors Cutting", "in Proceedings of International Congress of Lasers & Electro-Optics "ICALEO'2000", Dearborn, USA, Oct. 2000, Vol.90, p.D82-D92.
5. *Ng G.K.L., Li L.* "Optimisation of Laser Percussion Drilling for Improved Reliability" in "Proceedings of International Congress of Lasers & Electro-Optics '2002" "ICALEO'2002", Scottsdale, USA, Oct. 2002.
6. *Kovalenko V., Uno Yoshiyuki, Anyakin M., Okamoto Yasuhiro* "Laser Cutting of Semiconductor Elements" in "International Journal of Electrical Machining", N7, January 2002, p. 9–14.

Received 30.12.09

Summary

The choice of proper working conditions is a problem for any processing. But for laser processing this procedure is much more serious. The final results of the processing are usually influenced by over 100 factors. So the best way to choose more cheaply and fast the working conditions is to use the processing simulation. Different tactics of this procedure is discussed and the statistical modeling is accepted. The actual model for laser cladding is developed based on the experimental results of steel cladding with diode laser robotized system. This model can be used to find the optimal working conditions for laser processing in practical use.

С.А. Баранов^{*,**}

ТРЕХСЛОЙНАЯ МОДЕЛЬ АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА

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

Введение

Любой быстроокаленный объект (например, лента, порошки, пленки или аморфный микропровод), полученный непосредственно из жидкой фазы, находится в напряженном состоянии. Напряжения в микропроводе могут быть:

1. Закально-остаточные, которые возникают из-за неоднородности остывания объекта;
2. Напряжения за счет разных коэффициентов термического расширения (КТР) металла, стекла и переходного слоя.

Напряжения первого вида, несомненно, играют определенную роль в микропроводе, особенно если с жилы удалить стеклянную изоляцию. Однако, согласно эксперименту и теоретическим оценкам [1–6], в обычном литом микропроводе они более чем на порядок меньше напряжений второго рода, которые возникают благодаря обычной стеклянной изоляции. Интерес к изучению напряжений второго рода связан с рядом физических эффектов, например с эффектом естественного ферромагнитного резонанса [1, 2]. Поэтому мы рассмотрим только напряжения за счет разности КТР.

В процессе литья микропровода по методу Улитовского в спае стекла с металлом возникают напряжения, увеличивающиеся по мере остывания композита. Будем для краткости называть их упругими напряжениями. Обычно исследование этих напряжений в микропроводе ограничивалось изучением состояния стеклянной изоляции, так как чем выше эти напряжения, тем обычно хрупче может стать и стеклянная изоляция. Данным исследованиям посвящено много работ (см. обзоры в [3–6]).

Ниже рассмотрим напряжения, возникающие в металлической жиле, и обсудим модель микропровода, состоящую из трех слоев.

Трехслойная модель имеет глубокие обоснования. Существование промежуточного слоя (ПС) между стеклом и металлом обсуждается в [3–6]. Упругие напряжения в стекле из-за различия КТР, которые условно обозначим α_i , могут уменьшаться при введении данного слоя с определенными физическими свойствами.

Представим ниже микропровод в виде соосных цилиндрических поверхностей с радиусами R_i ($i = 1, 2, 3$) соответственно для жилы, стекла и ПС, скрепленных между собой после охлаждения от T^* ($T^* \approx 500 \div 700^\circ C$), когда все пластические релаксации завершены. Рассмотрим в цилиндрических координатах поле смещений упругих деформаций как функции U_r и U_z (по оси r и z). Из симметрии задачи и в линейном приближении данные поля смещений вводятся для жилы металла:

$$U_r = a_1 \cdot r, \quad (1)$$

$$U_z = b_1 \cdot z, \quad (2)$$

для слоев стекла ($\kappa=2$) и ПС (провод-стекло) ($\kappa=3$):

$$U_r = a_k r + \frac{c_k}{r}, \quad (3)$$

$$U_z = b_k z. \quad (4)$$

Член $\frac{c_1}{r}$ для жилы металла исключается по следующим соображениям. При $r \rightarrow 0$ он приводит к бесконечным упругим смещениям. В данном приближении относительные деформации жилы не зависят от r .

Закон Гука принимает следующий вид для провода:

$$\sigma_{r(\varphi)} = \lambda_1 (a_1 + \nu_1 b_1) , \quad (5)$$

$$\sigma_z = 2\lambda_1 \nu_1 (a_1 + \nu_1 b_1) + E_1 b_1 . \quad (6)$$

Для оболочек ($k=2, 3$):

$$\sigma_r = \lambda_k (a_k + \nu_k b_k) - \lambda_k \frac{c_k}{r^2} (1 - 2\nu_k) , \quad (7)$$

$$\sigma_\varphi = \lambda_k (a_k + \nu_k b_k) + \lambda_k \frac{c_k}{r^2} (1 - 2\nu_k) , \quad (8)$$

$$\varphi_z = 2\lambda_k \nu_k (a_k + \nu_k b_k) + E_k b_k , \quad (9)$$

где

$$\lambda_i = \frac{E_i}{(1 + \nu_i)(1 - 2\nu_i)} , \quad (10)$$

E_i – модули Юнга; ν_i – коэффициенты Пуассона. Граничные условия для напряжения пишутся из условий равновесия сил, действующих на три подсистемы (жила, ПС, стекло).

$$(\sigma_r)_{r=R_i=0} , \quad (11)$$

$$|\sigma_r|_{r=R_i-0} = |\sigma_r|_{r=R_i+0} , \quad (12)$$

R_i является границей между системами жилы – ПС и ПС – стекло.

$$f_i |\sigma_z|_{r=R_i-0} = f_k |\sigma_z|_{r=R_i+0} , \quad (13)$$

где f_i, f_k – площади поперечного сечения систем жилы, ПС и стекла. Условия записаны для пар жилы – ПС и ПС – стекло. Если к микропроводу приложено внешнее напряжение, то в последнем условии вместо нуля необходимо добавить σ (внешнее напряжение).

Условия для относительных смещений имеют вид

$$(b_i)_{r=R_i-0} - (b_k)_{r=R_i+0} = \varepsilon_{ik} , \quad (14)$$

$$(a_i)_{r=R_i-0} - (a_k)_{r=R_i+0} = \varepsilon_{ik} . \quad (15)$$

Параметр ε_{ik} определяет разницу в термических деформациях материалов:

$$\varepsilon_{ik} = \int_{T_{\text{ком}}}^{T^*} (\alpha_i - \alpha_k) dt . \quad (16)$$

Для оценки часто пользуются линейной зависимостью ε_{ik} от температуры.

$$\varepsilon_{ik} \approx (\alpha_i - \alpha_k) (T^* - T_{\text{ком}}) . \quad (17)$$

Решение задачи в общем виде возможно лишь численно. Нас в дальнейшем устроит следующее приближенное аналитическое решение для осевого удлинения жилы:

$$b_1 = b_1^0 + b_1' , \quad (18)$$

$$b_1^0 = \varepsilon_{12} \frac{kx}{kx + 1} , \quad (19)$$

$$b_1' \cong \varepsilon_{13} k_1 x_1 , \quad (20)$$

где

$$k = \frac{E_2}{E_1}; \quad x = \frac{f_2}{f_1}; \quad k_1 = \frac{E_3}{E_1}; \quad x_1 = \frac{f_3}{f_1}.$$

Для получения решения мы положили все $v_i = 1/3$. Так как свойства ПС малоизвестны, но есть основания считать, что $x_1 \ll 1$; $\varepsilon_{13} < \varepsilon_{12}$. При этом $b_1' < b_1^0$, что подтверждает принятое приближение для получения решения. Экспериментально показано, что b_1' составляет не более 20% от b_1^0 , поэтому с достаточной точностью

$$b_1 \approx \varepsilon_{12} \frac{kx}{kx+1}. \quad (21)$$

Выпишем результат для напряжений в жиле, который будем далее исследовать:

$$\sigma_r = \sigma_\varphi \equiv P, \quad (22)$$

$$P = \varepsilon E_1 \frac{kx}{(k/3+1)x+4/3},$$

$$\sigma_z = P \frac{(k+1)x+2}{kx+1}. \quad (23)$$

Оценим напряжения, которые возникают в жиле обычно для параметров,

$$\varepsilon = \varepsilon_{12} \sim (5 \div 6) \cdot 10^{-3},$$

$$k \sim 0,3 \div 0,5,$$

$$E_1 \sim (1,5 \div 1,9) \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2. \quad (24)$$

Если $x \gg 1$, то напряжения, возникающие в жиле, имеют порядок:

$$\sigma_z \sim 3\sigma_{r(\varphi)} \sim \varepsilon E_1 \sim 10^9 \text{ Н/м}^2. \quad (25)$$

Если $x \sim 1$

$$\sigma_z \sim 2\sigma_{r(\varphi)} \leq 10^8 \text{ Н/м}^2. \quad (26)$$

Данные напряжения превалируют над другими видами напряжений, возникающих в процессе литья аморфного микропровода, что подтверждается и экспериментальными исследованиями, и теоретическими расчетами [1–5].

Коэффициент термического расширения.

Одним из важных параметров, для которого проявляются свойства микропровода как композита, является коэффициент термического расширения. Для рассматриваемой выше модели

$$\alpha_{\text{эфф}} = \alpha_1 + \alpha_2, \quad (27)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_{\text{жс}} + kx\alpha_{\text{см}}}{1+kx}, \quad (28)$$

где

$$\alpha_{\text{жс}} \sim 10^{-5} \text{ К}^{-1}, \quad \alpha_{\text{см}} \sim 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}.$$

Из экспериментов известно, что коэффициент термического расширения с достаточно высокой точностью описывается формулами (27) и (28). Добавка α_2 мала, и ею можно пренебречь и из сравнения с экспериментом считать:

$$\alpha_2 < \alpha_1. \quad (29)$$

Произведем типичные оценки. Обычно, если $k \approx 0,5$, то получим

$$\alpha_{\text{эфф}} < \alpha_{\text{жс}}, \quad \alpha_{\text{эфф}} \approx 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1},$$

то есть коэффициент термического расширения микропровода становится в 1,4 раза меньше, чем коэффициент термического расширения жилы микропровода со снятой стеклянной оболочкой.

Указанный выше эффект подтверждается экспериментально [3–5].

Эффективный модуль Юнга

Представим эффективный модуль Юнга в виде

$$E_{эфф} = E^0 + E', \quad (30)$$

где

$$E^0 = E_1 \frac{kx+1}{x+1}, \quad (31)$$

$$E' \sim k_1 x_1. \quad (32)$$

Известно, что модуль Юнга тонкого микропровода гораздо больше модуля Юнга таких же аморфных материалов. Предполагается, что в увеличении модуля Юнга существенную роль играет поверхностный окисный слой, которым покрыта жила металла.

Известно, что окислы металлов имеют модуль Юнга больший, чем модуль Юнга металлов (будем считать на порядок). Поэтому, если для микропровода с диаметром жилы 1 мкм считать, что E^0 и E' одного порядка, то можно оценить параметр $x_1 \sim 0,1$.

Вместе с модулем Юнга при уменьшении диаметра жилы микропровода увеличивается и предел прочности для сверхтонкого микропровода. Природа данного явления, на наш взгляд, одинаковая. Этот эффект ранее был назван размерным эффектом увеличения прочности микропровода. Отметим, что у тонких микропроводов с размерным эффектом более высокое значение удельного электрического сопротивления.

Отметим также, что модуль Юнга в аморфных материалах зависит от магнитострикции магнитной и доменной структуры. Этот эффект, так называемый дельта Е эффект, несколько понижает модуль Юнга.

Тензочувствительность

Важной величиной, позволяющей простым электрическим способом измерять давление или напряжение, является тензочувствительность микропровода. Определим коэффициент тензочувствительности проводника к деформации, выражаемый через изменение электрического сопротивления. Электрическое сопротивление металлов хорошо подчиняется следующей формуле:

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad (33)$$

где L – длина проводника, S – площадь его поперечного сечения, ρ – удельное электрическое сопротивление материала.

Изменение электрического сопротивления:

$$\frac{dR}{R} = \left(\frac{dR}{R} \right)_T + \left(\frac{dR}{R} \right)_\varepsilon. \quad (34)$$

При постоянной температуре первый член отсутствует:

$$\frac{dR}{R} = \left(\frac{dL}{L} \right) - \left(\frac{dS}{S} \right) + \left(\frac{d\rho}{\rho} \right). \quad (35)$$

Поскольку поперечное сечение образца изменяется вследствие расширения (или сжатия) материала в одном направлении в соответствии с коэффициентом Пуассона ν , то

$$\frac{dS}{S} = -2\nu \left(\frac{dL}{L} \right). \quad (36)$$

Отсюда

$$n = \frac{dR/R}{dL/L} = (1 + 2\nu) + \frac{d\rho/\rho}{dL/L}, \quad (37)$$

где n – коэффициент тензочувствительности материала. Обычно для металлов $\nu = 1/3$, поэтому $n = (1 + 2\nu) \approx 1,7$. С учетом второго члена он возрастает, но ограничен величиной 2. Однако в композите величина $\tilde{\nu}$ может отличаться от $1/3$. Как известно, коэффициент Пуассона определяется через величины: k^* – модуль сжатия и μ – модуль сдвига ($k^*, \mu > 0$):

$$v = \frac{1}{2} \frac{3k^* - 2\mu}{3k^* + \mu}. \quad (38)$$

Поскольку k^* и μ всегда положительные, то v может изменяться для различных веществ только в пределах

$$-1 \leq v \leq 1/2 \quad (39)$$

(данные пределы получены при $k^* = 0$ и при $\mu = 0$).

Фактически коэффициент Пуассона меняется только в пределах

$$0 \leq v \leq 1/2. \quad (40)$$

Однако все сказанное относится к твердому телу, которое представляет собой замкнутую термодинамическую систему. Для замкнутой системы, то есть для микропровода, состоящего из жилы и оболочки (ПС), равенство (40) выполняется.

Используя систему уравнений (7) – (15), проведем расчет коэффициента Пуассона для провода в модели провод и оболочка (оболочка предполагается как электрический изолятор). После соответствующих вычислений, если положить $v = 1/3$, получим

$$v_{эфф} = \frac{x \left(\frac{4}{3}k + 1 \right) + \frac{4}{3}}{x(k+3) + 4}, \quad (41)$$

где x – отношение площадей поперечного сечения внешней оболочки к металлической жиле, k – отношение модулей Юнга внешней оболочки к жиле.

Исследуем полученную формулу (41): если $x \rightarrow 0$, то $v_{эфф} \rightarrow 1/3$, то есть предельный переход для случая отсутствия изоляции выполняется.

Наиболее интересный случай, когда

$$kx \gg 1,$$

тогда $v_{эфф} \rightarrow 4/3$, что соответствует

$$n \rightarrow 3,67. \quad (42)$$

Это предельное значение для тензочувствительности провода, покрытого оболочкой. Для обычного аморфного микропровода, если в качестве оболочки считать стекло (то есть не учитывать ПС ($k \leq 0,3$)), но $x \gg 1$, выполняется следующий предельный случай:

$$v_{эфф} = \frac{\frac{4}{3}k + 1}{k + 3} \sim \frac{1,4}{3,3} \sim 0,4, \quad (43)$$

что не приводит к существенному изменению коэффициента тензочувствительности.

Действительно, экспериментально известно, что тензочувствительность микропровода практически не изменяется при стравливании стеклянной изоляции.

Результаты и их обсуждение

Для непосредственной проверки теории была создана следующая модельная система. Методом вакуумного втягивания из расплава свинца в капилляр стекла марки «Пирекс» был получен свинцовый микропровод в стеклянной оболочке. В случае микропровода из свинца в стеклянной оболочке из стекла марки «Пирекс» $k \sim 5$, что является удачным примером для проверки формулы (41). Наиболее удачный для измерений провод имел $x \approx 2$. Из табличных данных для свинца без стеклянной оболочки $v \sim 0,7$. Измерение n в случае присутствия стеклянной жилы приводит к теоретическому расчету эффективного коэффициента Пуассона:

$$v_{эфф} \sim 0,9.$$

Для микропровода с аморфной жилой:

$$n \sim 2 \div 2,9$$

и практически не зависит от наличия стеклянной изоляции. Для аморфных материалов в виде ленты из тех же сплавов n обычно не превышает 2. Для объяснения этих результатов мы примем модель жилы и оболочки. Оболочкой назовем поверхностный слой (ПС), для которого будем считать $k_1 x_1 \sim 1$. Отметим, что в предельном случае, когда $k_1 x_1 \gg 1$ и $v \rightarrow 4/3$, $n \sim 3,67$. Таким образом, данная теория может объяснить явление повышенного значения n тензочувствительности для микропровода. Экспериментально проводилось также химическое стравливание ПС, однако это приводило обычно к разрушению жилы. На образцах, где удалось измерить n , оно уменьшалось до 2.

Можно предположить, что термическая обработка может повлиять на характеристики переходного слоя.

Отжиг до 350⁰ С практически не меняет тензочувствительность. Отжиг при 350⁰ С в течение 0,5 часа изменяет тензочувствительность провода на основе FeBSiCМn от 3 до 2,5. Дальнейший отжиг данного сплава приводит к охрупчиванию. Отметим, что при термообработке при температуре более 300⁰С происходит и изменение удельного сопротивления микропровода.

Микропровод с аморфной структурой жилы может иметь повышенную тензочувствительность, поэтому были исследованы микропровода на основе Fe - Mn - C - Si, обладающие указанными свойствами.

Наиболее стабильными из исследованных составов оказались сплавы, содержащие повышенные количества В и Si, и эти сплавы имеют значения коэффициента тензочувствительности 2,7–2,6 соответственно, при значениях температурного коэффициента сопротивления (ТКС) $(8,5 \div 12,6) \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Из данных сплавов наилучшим является сплав на основе железа со следующими добавками: 1 вес. % С, 5 вес. % Si и 4 вес. % Mn, который обладает также наилучшей из исследованных сплавов механической прочностью (разрывное усилие 3500–4000 МПа).

У данных аморфных микропроводов достаточно высокое электрическое сопротивление (200 мкОм·см). Указанные свойства позволяют использовать микропровод с аморфной структурой жилы для изготовления тензометрических датчиков.

Таблица 1. Зависимость удельного сопротивления от содержания марганца (У % вес) для сплава на основе железа

У, % вес	1	2	3
ρ , мкОм·см ($t \approx 20^\circ C$)	180	190	200
Погрешность (%)	20	20	15

Таблица 2. Зависимость ТКС от содержания марганца (У % вес) для сплава на основе железа

У, % вес	1	2	3
$\alpha \cdot 10^{-5}$ (1/град) ($20^\circ C \div 250^\circ C$)	10	8	5
Погрешность (%)	15	10	10

Выводы

1. Рассчитаны напряжения в трехслойной модели литого аморфного микропровода.
2. Найдены коэффициент термического расширения, эффективный модуль Юнга и тензочувствительность для предложенной модели.
3. Полученные теоретические результаты подтверждены экспериментом. Для более точного сопоставления теории с экспериментом необходимо проведение ряда экспериментальных измерений, которые также обсуждаются в работе.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственной программы Республики Молдова “Электрофизикохимические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov S. A. Radioabsorption properties of amorphous microwires // Moldavian Journal of the Physical Sciences. 2009. V. 8. № 3-4. P. 335–339.
2. Baranov S. A. Magnetic properties of micro- and nanowire in the superhigh – frequency range // Surface Eng. Appl. Electrochem. 2009. V. 45. № 6. P. 441–445.
3. Baranov S. A., Stoianov S. S. Experimental measurement of a tensing in a microwire // Surface Eng. Appl. Electrochem. 2008. V. 44. № 2. P. 98–105.
4. Baranov S. A. Residual stress in amorphous microwire // Surface Eng. Appl. Electrochem. 2006. V. 42. № 6. P. 44–46.

5. *Baranov S. A.* Residual stress investigation in cast glass-covered amorphous magnetic microwire by ferromagnetic resonance method // Moldavian Journal of the Physical Sciences. 2002. V.1 No 4. P. 73–76.
6. *Baranov S. A.* Estimation of distribution of residual stresses in core amorphous microwires // Metal Science and Heat Treatment 2001 .V. 43. No 3-4. P. 167–168.

Поступила 03.12.10

Summary

The theory of the three-layer model for an amorphous microwire is investigated. The received theoretical results are confirmed by experiment. For more exact comparison of the theory to experiment carrying out of some experimental measurements which also are discussed in work is necessary.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КРЕМНИЯ С МНОГОЗАРЯДНЫМИ КЛАСТЕРАМИ АТОМОВ МАРГАНЦА $[Mn]_4$

Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, mavlonov_g@mail.ru

Поведение атомов марганца в решетке кремния существенно зависит от условий легирования и после диффузионного отжига [1–3]. Как показывают результаты исследований [4], стандартная высокотемпературная диффузия марганца в кремний не только не позволяет получить образцы со стабильным состоянием атомов марганца в решетке, но и приводит к существенной эрозии поверхности и образованию различных силицидов типа SiMn в приповерхностной области материала. Недостатки высокотемпературной диффузии существенно затрудняют использование в электронике некоторых интересных явлений, наблюдаемых в Si<B, Mn> [5–6]. Поэтому нами разработан новый способ легирования – низкотемпературная диффузия. Сущность этого способа заключается в проведении диффузии начиная с комнатной температуры и поэтапным повышением ее с заданной скоростью до необходимого конечного значения. Число этапов, время выдержки на каждом этапе и конечная температура диффузии определяются параметрами исходного материала и необходимыми требованиями к параметрам полученных образцов.

Исходным материалом служил монокристаллический кремний p -типа с удельным сопротивлением $\rho \sim 5$ Ом·см. Управляя условиями легирования, мы получили компенсированные p -Si<B, Mn> и перекомпенсированные n -Si<B, Mn> образцы с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^3 - 10^5$ Ом·см. В этих образцах по новому способу легирования эрозия и образование различных сплавов SiMn как на поверхности, так и в приповерхностной области не были обнаружены. Они, в отличие от образцов с такими же удельными сопротивлениями, полученных методом высокотемпературной диффузии, обладают стабильными и воспроизводимыми электрическими параметрами, и в них не происходит процесс распада в течение длительного времени в интервале температур $T = 300 - 420$ К. Они также обладают очень высокой фоточувствительностью. Нами для изучения состояния атомов марганца в решетке кремния, легированном по новому способу, исследовались спектры ЭПР в таких образцах при $T = 77$ К на установке «Broker». Как показали результаты исследований, в таких образцах более четко наблюдаются сверхтонкие спектры, состоящие из 21 линии, которые наблюдались в работах [2, 3, 7]. Авторы этих работ связывают такие спектры с образованием нанокластеров атомов марганца $[Mn]_4$. Следует отметить, что сверхтонкие спектры, связанные с $[Mn]_4$, более четко наблюдаются в компенсированном p -Si<B, Mn> с удельным сопротивлением $\rho \sim (6 \div 7) \cdot 10^3$ Ом·см, в них положение уровня Ферми соответствует $E_F = E_V + 0,38$ эВ. При смещении уровня Ферми к середине запрещенной зоны (то есть с увеличением удельного сопротивления материала) происходят размытие и уменьшение амплитуды спектра в образцах p -Si<B, Mn> с $\rho > 6 \cdot 10^4$ Ом·см, также в перекомпенсированных образцах не наблюдаются такие сверхтонкие спектры. В образцах n -типа, легированных марганцем, независимо от их удельного сопротивления, не наблюдались спектры ЭПР, связанные с $[Mn]_4^0$. Но следует отметить, что, как показывают расчеты на основе результатов эффекта Холла, во всех исследуемых образцах как компенсированных, так и перекомпенсированных, а также в n -кремнии, легированном марганцем, концентрация электроактивных атомов практически одинакова и отличается не более чем на 1%. Поэтому можно предположить, что отрицательно заряженные атомы бора стимулируют самоорганизацию нанокластеров, структура которых может быть представлена в виде $[(Mn)_4^{+n} B^-]^{+(n-1)}$, то есть в центре нанокластера находится атом бора, а 4 положительно заряженных атома марганца находятся в эквивалентных ближайших междоузельных положениях [3], то есть нанокластеры атомов марганца могут находиться в многозарядном состоянии. Подтверждением этого

предположения может служить то, что в компенсированных образцах $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$, где четко выявляются спектры, связанные с кластерами $[\text{Mn}]_4$, атомы марганца находятся в заряженном состоянии (Mn^+ и Mn^{++}). Как известно [8], атомы марганца в кремнии создают два донорных уровня с энергией активации $E_1=E_c-0,3$ эВ и $E_2=E_c-0,5$ эВ, и соответственно можно предположить, что нанокластеры находятся в многозарядном состоянии. Поэтому в зависимости от положения уровня Ферми в исследуемых образцах концентрация атомов с состоянием N_{Mn}^0 , N_{Mn}^+ и N_{Mn}^{++} существенно меняется. При смещении уровня Ферми с нижнего положения в запрещенной зоне в верхнее положение доля атомов в состоянии N_{Mn}^{++} уменьшается и соответственно увеличивается концентрация N_{Mn}^+ и N_{Mn}^0 , а в перекомпенсированных образцах имеет место $N_{\text{Mn}}^0 > N_{\text{Mn}}^+$, и соответственно меняется кратность зарядового состояния нанокластеров от $[(\text{Mn})_4^+ B^-]^{+7}$ до $[(\text{Mn})_4^{+4} B^-]^{+3}$. Таким образом, меняя положение уровня Ферми в образцах от $E_F=E_V+0,38$ эВ до $E_F=E_C-0,45$ эВ, можно изменить кратность нанокластеров в интервале $n=+(7\div 3)$ и соответственно предположить, что нанокластеры находятся в многозарядном состоянии.

Представляет большой интерес исследование физических свойств образцов кремния с такими многозарядными состояниями. Результаты изучения магнитных свойств образцов показали [9], что в таких материалах наблюдается аномально высокое отрицательное магнитосопротивление при $T = 300$ К. Исследование фотоэлектрических свойств этих образцов интересно тем, что, во-первых, насколько нам известно из литературных данных, влияние многозарядных центров N^{zn} (где $n>3$) на фотоэлектрические свойства практически не исследовано, а во-вторых, такие материалы позволяют разработать принципиально новые чувствительные фотоприемники, эффективные фотоэлементы и элементы оптической памяти.

Фотоэлектрические свойства образцов исследовались с помощью спектрометра ИКС-21, снабженного криостатом, который позволяет изучать фотопроводимость в широкой области температур ($T = 77\text{--}350$ К), электрического поля и интенсивности фонового освещения. ФП во всех образцах исследовалась в идентичных условиях. Для изучения только примесной ФП служил двойной фильтр из полированной пластины монокристаллического кремния, которая была установлена перед окошком криостата после глобара ИКС-21.

На рис. 1 представлена спектральная зависимость ФП образцов $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ с нанокластерами атомов марганца с различным положением уровня Ферми. Как видно из рисунка, в образцах с нанокластерами с максимальной кратностью заряда фотоответ начинается при $h\nu=0,4$ эВ и с увеличением энергии фотона фототок непрерывно и скачкообразно существенно увеличивается (кривая 1). В интервале $h\nu=0,4\text{--}0,8$ эВ ФП увеличивается на 9 порядков, а дальнейшее увеличение энергии фотонов $h\nu>0,8$ эВ не приводит к заметному его увеличению, то есть при 0,8 эВ начинается область насыщения фототока. Таким образом, в таких образцах наблюдается гигантская примесная ФП в области длин волн $\lambda=1,5\text{--}3$ мкм. Со смещением уровня Ферми в сторону зоны проводимости в исследуемой области спектра хотя и сохраняется непрерывный и скачкообразный рост ФП, но её величина заметно уменьшается (кривые 2, 3). В перекомпенсированных образцах $n\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ с положением уровня Ферми $E_F=E_C-0,45$ эВ ФП во всей исследуемой области спектра существенно уменьшается фотопроводимость и при $h\nu>0,8$ эВ не наблюдается насыщения ФП (кривая 5). Чтобы выяснить природу наблюдаемой гигантской примесной ФП, нами исследовалась при идентичных условиях ФП образцов кремния, легированных марганцем, с использованием высокотемпературной диффузии. Как показали результаты, ФП в исследуемой области спектра данных образцов на 5–6 порядков меньше (кривая 4), чем в образцах с такими же электрическими параметрами и такой же концентрацией электроактивных атомов марганца, полученных по новой технологии (кривая 1). Эти данные свидетельствуют, что наблюдаемая гигантская примесная ФП связана с наличием многозарядных нанокластеров атомов марганца. Таким образом, установлено, что, меняя положение уровня Ферми в образцах с нанокластерами в интервале $\Delta E_F=[(E_C-0,45)\div(E_V+0,38)]=0,29$ эВ, можно управлять примесной ФП в диапазоне 6÷8 порядков. Для получения максимальной примесной ФП образцы должны иметь уровень Ферми $E_F=(E_V+(0,38\div 0,42))$ эВ, то есть $\rho=6\cdot 10^3\div 2\cdot 10^4$ Ом·см. Установлено, что со смещением уровня Ферми в сторону валентной зоны $E_F=E_V+0,38$ эВ также наблюдается заметное уменьшение ФП, видимо, это связано с увеличением концентрации дырок в валентной зоне, не компенсированных атомами марганца.

На рис. 2,а представлена спектральная зависимость ФП в исследуемых образцах при наличии фонового – интегрального света. Как видно, в образцах $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ с удельным сопротивлением $\rho=3\cdot 10^4\div 10^5$ Ом·см ($E_F=(E_V+(0,45\div 0,52))$ эВ) наблюдается гигантски глубокое инфракрасное гашение

ФП (рис. 2,а, кривая 1) с кратностью гашения $K\left(\frac{I_{CB}}{I_{CB+h\nu}}\right)$, достигающего 6÷7 порядков. Насколько нам известно, такое глубокое ИКГ ФП еще никогда не было обнаружено ни в одном из известных фоточувствительных полупроводниковых материалов. В компенсированных образцах, в которых обнаружена гигантская примесная ФП, наблюдается очень слабое ИКГ (рис. 2,а кривая 2). Изменение кратности ИКГ в зависимости от положения уровня Ферми представлено на рис. 2,б.

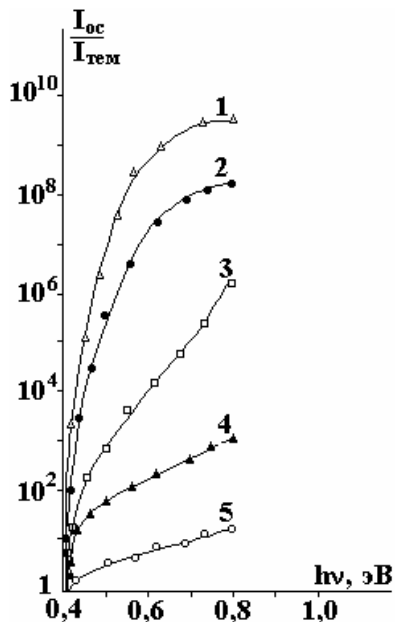


Рис. 1. Спектральная зависимость ФП образцов $Si\langle B, Mn \rangle$ с нанокластерами атомов марганца с различным положением уровня Ферми. 1 – $E_F = E_V + 0,38$ эВ; 2 – $E_F = E_V + 0,42$ эВ; 3 – $E_F = E_V + 0,48$ эВ; 4 – $E_F = E_V + 0,385$ эВ; 5 – $E_F = E_C - 0,45$ эВ

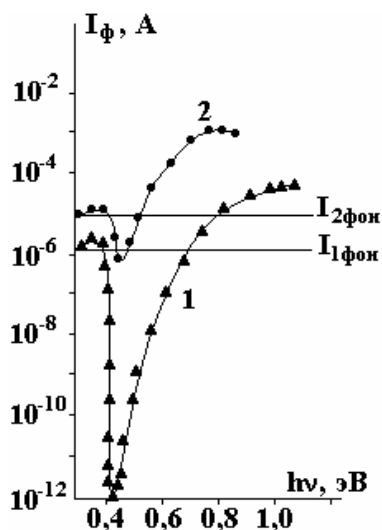


Рис.2,а. Спектральная зависимость ФП при наличии фонового интегрального света в образцах $p-Si\langle B, Mn \rangle$. 1 – $\rho = 3 \cdot (10^4 \div 10^5)$ Ом·см; 2 – $\rho = (6 \div 7) \cdot 10^3$ Ом·см

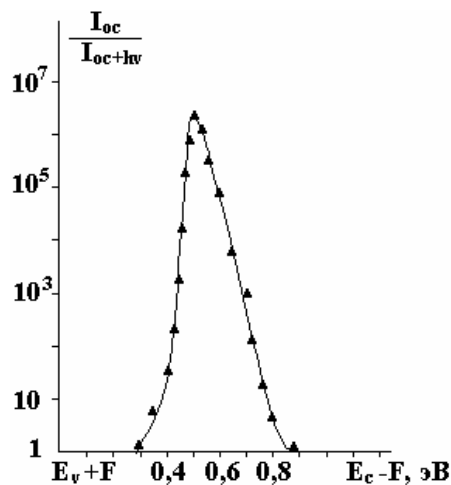


Рис.2,б. Изменения кратности ИКГ в зависимости от положения уровня Ферми

Установлено, что в образцах, где наблюдается максимальное ИКГ, ФП имеет место при достаточно большой интенсивности фонового света. С ростом интенсивности фонового света глубина гашения уменьшается (рис. 3). Особенность ИКГФП в таких образцах заключается в том, что этот

эффект имеет место, когда мощность ИК света в $2\div 10$ раз меньше, чем мощность фонового освещения.

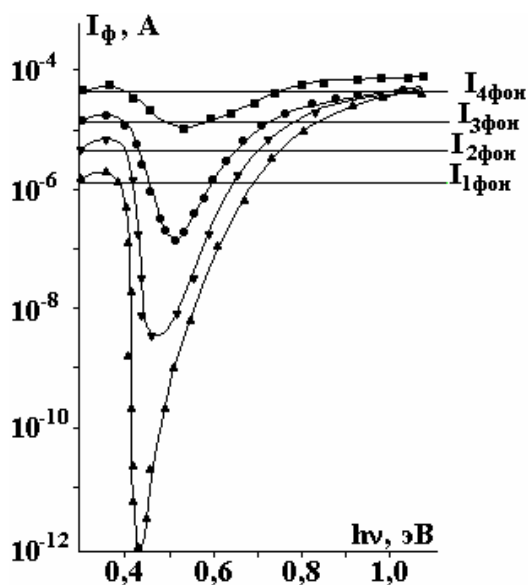


Рис. 3. ИКГ ФП в зависимости от интенсивности фонового освещения в образцах $p\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$ с $\rho = 8 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$

Исследование ВАХ образцов при наличии примесного освещения показало, что там, где наблюдается гигантская примесная ФП, характер ВАХ существенно зависит от энергии падающих фотонов и состоит из двух участков. В области низких электрических полей $E = 0 \div E_1$ ФП увеличивается по суперлинейному закону $I \sim E^n$, но с ростом энергии фотонов величина E_1 уменьшается, а значение n растет. При более высоких электрических полях $E > E_1$, суперлинейность ВАХ сохраняется, а значение n уменьшается (рис. 4). Эти данные показывают, что электрическое поле существенно стимулирует фоточувствительность образцов.

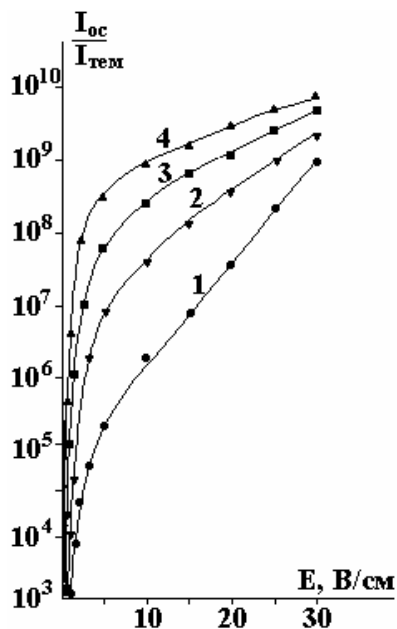


Рис. 4. ВАХ образцов с $\rho = (6\div 7) \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($p\text{-тип}$), при $h\nu$, эВ: 0,5 (1), 0,546 (2), 0,62 (3), 0,68 (4)

Интересный эффект был обнаружен при исследовании релаксации ФП после выключения света (рис. 5). Как видно, в образцах с максимальной примесной ФП $p\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$ с $\rho \sim (6\div 7) \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ после выключения света значение ФП практически существенно не меняется, со-

храняется достаточно долгое время, то есть релаксация ФП происходит очень медленно и наблюдается гигантская остаточная проводимость (ОП) (кривая 1). В то же время в образцах с положением уровня Ферми ближе к середине запрещенной зоны после выключения света происходит резкий спад ФП на несколько порядков, а затем идет релаксация ОП (кривые 2, 3). Чем ближе уровень Ферми к середине запрещенной зоны, тем быстрее происходит релаксация ОП. В перекомпенсированных образцах $n\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ значение ФП после выключения света очень резко уменьшается, и значение ОП существенно меньше, чем в остальных образцах (кривая 4). Значение ОП сильно зависит от энергии падающего света, то есть имеется спектральная зависимость. Таким образом, однозначно установлено, что, меняя положение уровня Ферми в образцах $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$, можно в широком диапазоне управлять кинетикой и значением ОП. Как известно из работ [10], такая наблюдаемая ОП и ее кинетика релаксации существенно отличаются от ОП, обнаруженной в других полупроводниковых материалах [11].

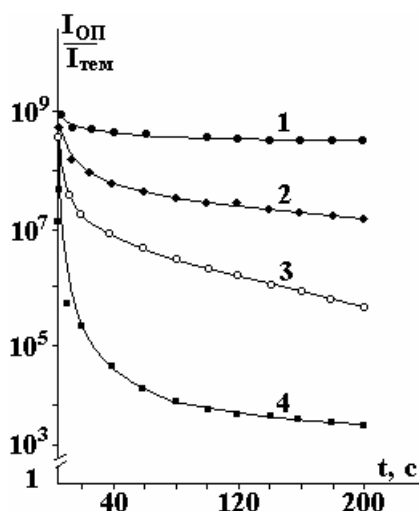


Рис. 5. Кинетика релаксации ОП: 1 – $\rho=7\cdot 10^3$ Ом·см, p -тип; 2 – $\rho=1,2\cdot 10^4$ Ом·см, p -тип; 3 – $\rho=2\cdot 10^4$ Ом·см, p -тип; 4 – $\rho=10^5$ Ом·см, n -тип

Полученные экспериментальные результаты невозможно объяснить только изолированными Mn^0 , Mn^+ , Mn^{++} состояниями атомов марганца в решетке кремния. Так как это было показано в перекомпенсированном $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$, полученном стандартной высокотемпературной диффузией, где атомы марганца находятся в основном в Mn^+ , Mn^{++} состояниях, хотя вышеперечисленные эффекты и наблюдаются, но их значения и характер существенно отличаются от параметров образцов, полученных по новой технологии. На основе наблюдаемых эффектов и результатов ЭПР мы предполагаем, что предложенный нами новый способ легирования стимулирует самоорганизацию многозарядных нанокластеров, кратностью заряда которых можно управлять, меняя положение уровня Ферми в таких материалах. Эти нанокластеры обладают не только уникальными фотоэлектрическими свойствами, но и большим магнитным моментом. Нам кажется, что появляется новое научное направление – разработка и исследование квантовых точек, обладающих многократным зарядом и магнитным моментом. Можно предположить, что более глубокое и всестороннее исследование свойств таких материалов позволит открыть еще неизвестные грани и особенности полупроводниковых материалов с нанокластерами. На основе полученных экспериментальных данных можно предположить, что многозарядные нанокластеры атомов марганца

$\left[(\text{Mn})_4^{+n} \text{B}^- \right]^{+(n-1)}$ создают в запрещенной зоне кремния полосу энергетических уровней, лежащих в интервале $\Delta E = [(E_V + 0,4) \div (E_C - 0,45)] = 0,32$ эВ. Они содержат несколько дискретных уровней, с существенно отличающимся сечением захвата носителей заряда. В данное время по этому направлению ведутся более подробные исследования.

Заключение

Исследованы особенности фотопроводимости кремния с многозарядными нанокластерами атомов марганца. Таким образом, установлено, что в таких образцах наблюдается аномально высокая примесная фотопроводимость в области длины волны $\lambda=1,5\text{--}3$ мкм. Также наблюдается, что такие образцы обладают гигантской остаточной фотопроводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. J. Phys. Spin resonance of deep level impurities in germanium and silicon. Chem. Sol. 8, 490 (1959).
2. Kreissl J., Gehlhoff W. Electron Paramagnetic Resonance of the M_4^0 Cluster in Silicon //phys.stat.sol. 1988 b, 145, С. 609.
3. Фистуль В.И., Казакова В.М., Бобриков Ю.А., Рябцев А.В., Абдурахманов К.П., Зайнобиддинов С., Камиллов Т.С., Утамурадова Ш.Б. О состоянии примесных атомов марганца в кремнии // ФТП 16(5). 939 (1982).
4. Бахадырханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С. Диффузия, электроперенос и растворимость примеси марганца в кремнии // ФТТ.1972. Т. 14. С. 1671–1676.
5. Бахадырханов М.К., Камиллов Т.С. и др. Фотоэлектрические свойства кремния р-типа, легированного марганцем // ФТП. 1975. Т. 9. В. 1. С. 76–80.
6. Аюпов К.С. Особенности ИК гашения фотопроводимости в кремнии, легированном марганцем // Электронная обработка материалов. Кишинев. 2005. № 4. С. 84–88.
7. Аскарлов Ш.И., Бахадырханов М.К., Мастеров В.Ф., Штельмах В.Ф. Исследование методом ЭПР межпримесного взаимодействия серы и марганца в кремнии // ФТП. 1982. Т. 16. № 7. С. 1308–1310.
8. Абдурахмонов К.П., Лебедев А.А., Крейслль Й., Утамураова Ш.Б. Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем //ФТП. 1985. Т. 19. № 2. С. 213–216.
9. Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Зкириллаев Н.Ф., Исамов С.Б., Ковешников С.В. Исследование зависимости отрицательного магнитосопротивления в кремнии от концентрации нанокластеров атомов марганца. Новосибирск, Кремний-2009.
10. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // ФТП. 1976. Т.10. № 2. С. 209–233.
11. Астрова Е.В., Воронков В.Б., Лебедев А.А. и др. Явления долговременной релаксации остаточной проводимости в фотоприемниках на основе Si<Zn> // Изв. вузов. Матер. электрон. техники, 1999. № 1. С. 16–20.

Поступила 18.01.10

Summary

The present work is dedicated to the study of photoelectric properties of the silicon with multiple nanoclusters of manganese atoms. Laws of change of frequency rate of charge state of nanoclusters as a function of Fermi's level have been determined. It has been demonstrated that in samples with maximal frequency rate of charge of nanoclusters, one can witness a row of novel physical phenomena such as: abnormally large impurity photoconductivity within the range of 3÷5 micron, gigantic residual conductivity and photoconductivity stimulated by electrical field. In samples with minimal charge state of nanoclusters, one can witness the effect of abnormally deep infrared quenching of photoconductivity, frequency of quenching of which reaches 6÷7 micron. We have determined laws of manipulating of photoelectrical properties of silicon by means of change of charge state of nanoclusters.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПВДФ+ZnS

Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, AZ-1148, г. Баку, Республика Азербайджан, nanomaterials@bsu.az,
mamed_r50@mail.ru

Введение

Получение наноразмерных частиц металлов – одна из важных проблем современной нанохимии. Интерес к этой проблеме вызван в первую очередь необходимостью создания систем малых размеров для различных областей науки и техники. Хорошо известно, что свойства частиц нанометровых размеров отличны от свойств макрочастиц. Создавая композитные материалы, включающие в свой состав наночастицы, и управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики (оптические, магнитные, механические), отличающиеся от характеристик обычных материалов. В последнее время появилось множество исследований, посвящённых тем или другим аспектам получения полимерных композиционных материалов, обладающих люминесцентными свойствами. Полупроводниковые материалы в виде кластеров, распределённых в органической полимерной матрице, в последнее время вызывают повышенный интерес исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем [1, 2]. Для получения наноразмерных полупроводниковых материалов используется ряд технологических методов, таких как золь-гель технология [3], метод Ленгмюра-Блоджетт [4], молекулярно-лучевая эпитаксия [5] и метод многоциклового обработки [6]. Одним из основных препятствий на пути возможного применения структур с полупроводниковыми нанокластерами в оптоэлектронике является низкая эффективность люминесценции нанокластеров, обусловленная высокой плотностью поверхностных состояний. Плотность поверхностных состояний зависит как от способа получения, так и от последующей обработки нанокластеров и матрицы, в которую введены наночастицы. Исследование структуры композитов, установление связи между характером надмолекулярных образований и свойствами полимеров позволяют направленно регулировать структуру формируемого материала с целью получения требуемого комплекса свойств. Изучение структуры таких материалов позволяет прогнозировать их свойства, а по изменению свойств можно судить о структуре наноконструкции. В данной работе была исследована фотолюминесценция наночастиц ZnS в полимерной матрице поливинилденфторида.

Образцы и методика эксперимента

Исследовались фотолюминесцентные свойства наноконструкции на основе поливинилденфторида (ПВДФ) с наполнителем ZnS в интервале длин волн $\lambda=300-1000$ нм. Матрицей служил порошок ПВДФ с размером частиц 0,5–1,0 мкм.

Для повышения активности по отношению к ионам металла полимерный порошок поливинилденфторида подвергнут γ облучению при различных дозах. Затем из этого порошка получили наноконструкции ПВДФ+ZnS. В первую очередь к определённому количеству порошка ПВДФ было добавлено 50 мл раствора $ZnSO_4$ с концентрацией 0,1 М. Эту полученную смесь поместили в механическую мешалку на 30 мин. После чего порошок фильтровался и сушился в течение суток. Затем к сухому порошку было добавлено 50 мл раствора Na_2S с концентрацией 0,1 М. После чего его опять поместили на 30 мин в механическую мешалку. Фильтрация и сушка повторялись тем же образом.

Другие образцы порошка получены с использованием растворов $ZnSO_4$ и Na_2S соответственно в концентрации 0,5 М и 1 М. Методом горячего прессования при температуре плавления ПВДФ из этих порошков готовили образцы наноконструкции ПВДФ+ZnS.

Методом атомно-силовой микроскопии исследованы микрорельефы наноконструкций ПВДФ+ZnS и распределение ZnS в полимерной матрице ПВДФ.

Методом ИК-спектроскопии оценивалось развитие окислительно-деструктивных процессов в полимере ПВДФ.

Спектры поглощения исследованы на приборе SF спектроскопия Perkin-Elmer в области длин 200–800 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов наноконпозиции ПВДФ+ZnS, полученных из 0,1 М; 0,5 М и 1 М растворов ZnSO₄. Как видно, с увеличением концентрации происходит изменение в ИК-спектре, особенно в области длин волн 3410 см⁻¹, 3019, 2978 см⁻¹ и 905–441 см⁻¹.

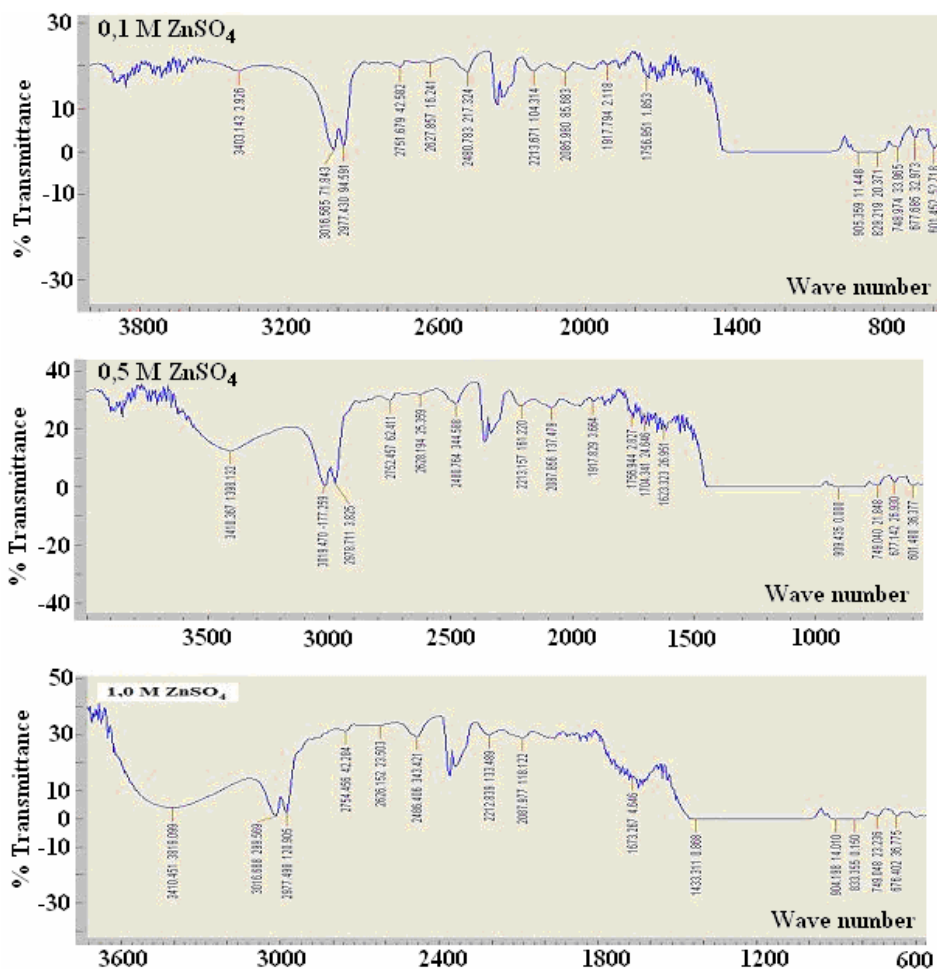


Рис. 1. ИК-спектры образцов наноконпозиции ПВДФ+ZnS, полученных из 0,1М; 0,5М и 1М растворов ZnSO₄

Изменение в области длин волн 3410 см⁻¹, 3019 см⁻¹ связано с образованием гидроксильных групп в полимере. Кроме того, с увеличением концентрации наблюдается сильное изменение интенсивности полосы при 2978 см⁻¹, которое может свидетельствовать об активации СН валентных колебаний в спектре поливинилденфторида.

Также видно, что наблюдается изменение в области длин волн 904 см⁻¹, 833 см⁻¹, 749 см⁻¹, 676 см⁻¹, 601 см⁻¹, связанное с полосами спиральной конформации цепи. Изменение в области длин волн 441 см⁻¹ связано с зигзагообразной плоской цепью.

На рис. 2 представлено АСМ изображение поверхности наноконпозиций ПВДФ+ZnS, полученных с использованием порошков ПВДФ в исходном состоянии и раствора ZnSO₄ с концентрацией 0,1 М.

АСМ исследования наноконпозиций показали, что размеры наночастиц ZnS в полимерной матрице составляют 25-40 нм. Что шероховатость поверхности меняется в пределах от 20 нм до 45 нм. Что наночастицы ZnS распределены в полимерной матрице равномерно. Исследовано влияние концентрации исходных растворов на размеры наночастиц в ПВДФ. Согласно экспериментальным результатам, с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде увеличиваются, то есть в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша.

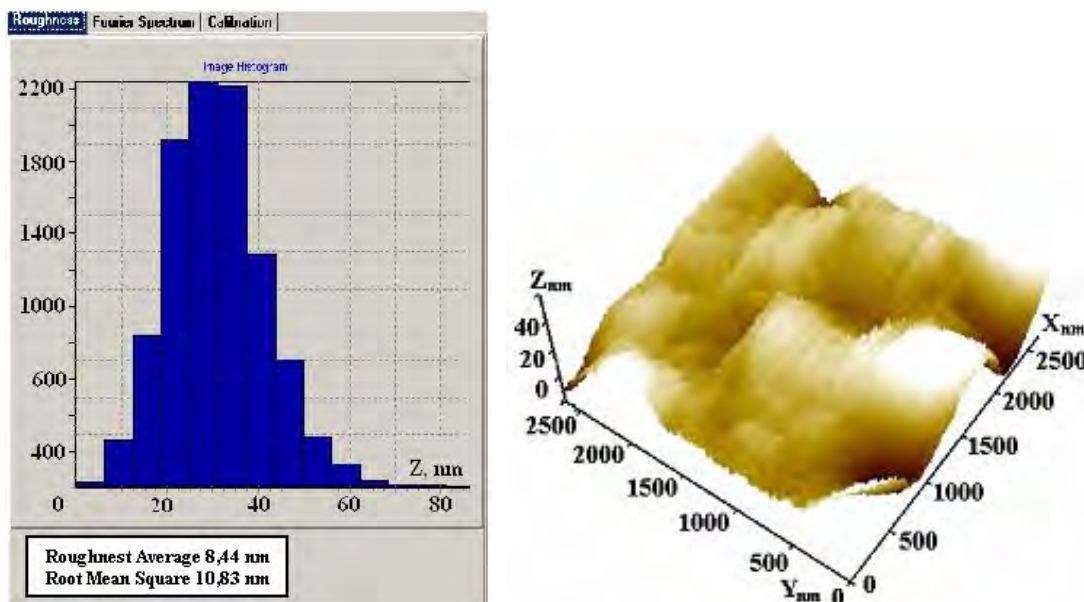
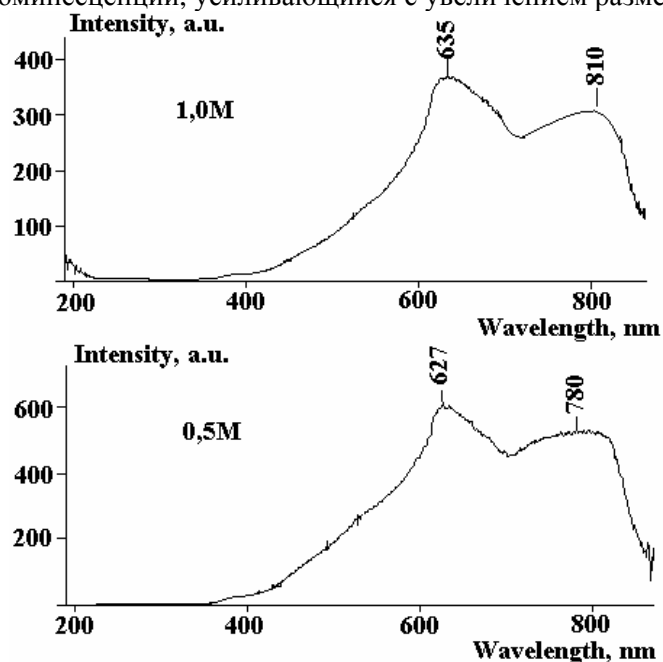


Рис. 2. АСМ изображение нанокomпозиции ПВДФ+ZnS, гистограмма шероховатости поверхности и размеры наночастиц ZnS

Установлено, что с увеличением концентрации растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде увеличиваются, то есть в случае 0,1 М раствора формируются наночастицы с размером 25–40 нм, а в случае 0,5 М и 1 М растворов размеры нанокластеров составляют 50–55 нм и 70–90 нм соответственно. Это связано с тем, что с увеличением концентрации растворов большая часть ионов Zn^{2+} и S^{2-} расходуется не на образование новых зародышей, а на коагуляцию первоначальных частиц. Также исследованы фотолюминесцентные свойства нанокomпозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов на приборе Cary Eclipse.

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации исходных растворов наблюдается изменение в спектрах люминесценции нанокomпозиции ПВДФ+ZnS. Показано, что с увеличением концентрации амплитуда максимума при длине волн 635 нм увеличивается, а затем уменьшается, хотя изменение максимума при длине 635 нм больше, чем при длине 810 нм. Для нанокomпозитов, содержащих наночастицы ZnS, было также установлено, что при уменьшении размера и концентрации наночастиц в матрице наблюдается смещение полос люминесценции в коротковолновую сторону. Это может быть объяснено как перепоглощением люминесценции в оптически плотном рассеивающем образце, так и изменением ее спектрального состава. Определенный вклад вносит процесс концентрационного тушения люминесценции, усиливающийся с увеличением размеров частиц [7].



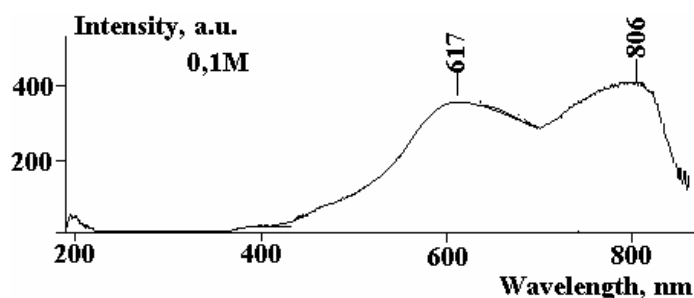


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов

На рис. 4 представлены спектры поглощения образцов нанокomпозиции ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов.

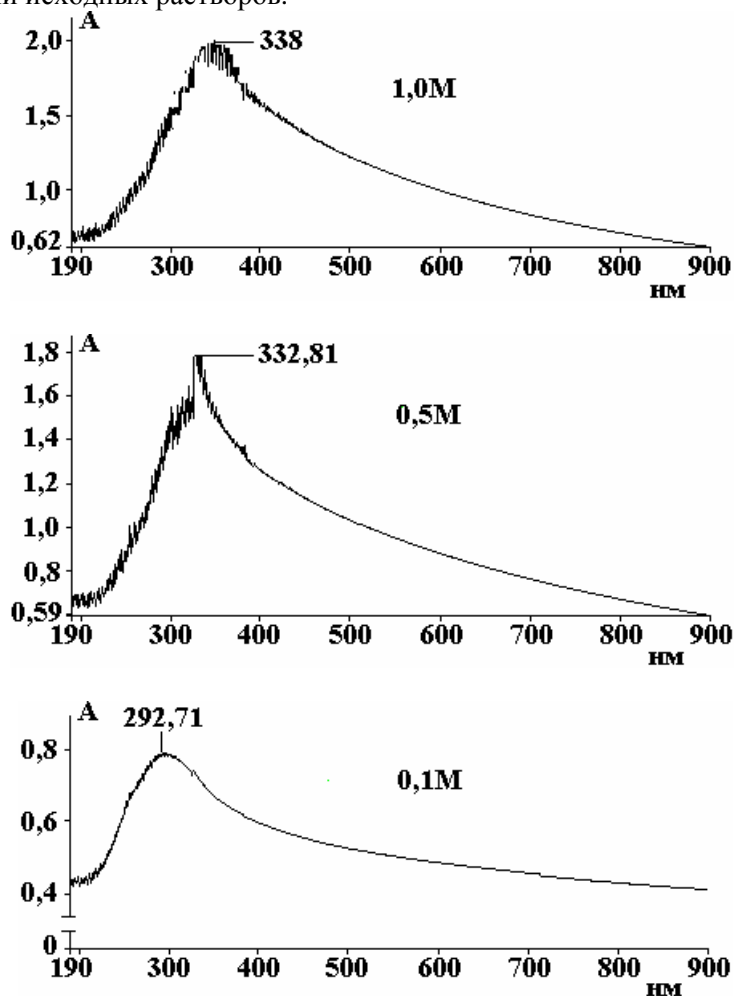


Рис. 4. Спектры поглощения образцов нанокomпозиции ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов

Из рисунка видно, что происходит смещение в спектре поглощения, то есть в случае 0,1 М раствора амплитуда максимума формируется при длине волн 292 нм, а в случае 0,5 М и 1 М растворов при длине волн 332 нм и 338 нм. Также установлено, что амплитуда в спектре поглощения с увеличением концентрации растет.

Закключение

Таким образом, показано, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде увеличиваются, то есть в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша. Было также установлено, что для нанокomпозитов, содержащих наночастицы ZnS, наблюдается смещение полос люминесценции в коротковолновую сторону при уменьшении концентрации наночастиц в матрице и, следова-

тельно, размера. Это может быть объяснено как перепоглощением люминесценции в оптически плотном рассеивающем образце, так и изменением ее спектрального состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marta Tello, Ricardo Carcia, Joze Angel Martin-Gado, Nicolas F. Martines, Lucia Aballe* Bottom-Up Fabrication of Carbon-Rich Silicon Carbide Nanowires by Manipulation of Nanometer-Sized Ethanol Menisci j. *Advanced Materials* 2005. 17. P. 1480–1483.
2. *Fricke M., Lorke A., Kotthaus J.P., Medeiros-Ribeiro G. and Petroff P. M.* J.EPL (Europhysics Letters), Shell structure and electron-electron interaction in self-assembled InAs quantum dots. V.36. 3. P. 197.
3. *Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V.* Role of phase interactions in formation of fotoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites PP + CdS *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. V. 3. 12. 2009. P. 1348–1353.
4. *Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешикова Л.П., Бадмаева И.А., Репинский С.М.* «Фотолюминесценция нанокластеров сульфида кадмия, сформированных в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт» // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 11. С. 1358.
5. *Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V.* Properties and structure formation of cadmium sulfide nanocomposites with polypropylene *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. V. 2, 11, 1008. P. 743–746.
6. *Рамазанов М.А.* Фотолюминесценция в нанокompозитах на основе поливинилденфторида и наполнителя CdS // Прикладная физика. 2007. 6. С. 8–11.
7. *Соколов В.А., Горбань А.Н.* Люминесценция и адсорбция. Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М: Наука, 1988. С. 17–23.

Поступила 22.01.10

Summary

The photoluminescent properties of nanocomposite materials on the base of polyvinylidene fluoride (PVDF) with filler ZnS were researched in the range $\lambda=300-1000$ nm. As matrixes was used powder PVDF with size of the particles 0.5–1.0 micrometer. It Is Shown that with increase the concentrations source solution sizes nanoparticles ZnS in PVDF increase, i.e. in process of the shaping clusters occur the merging nanoparticles ZnS in the centre of the crystallizations of the nucleation. There was also installed that for nanocomposites exists the offset of the bands to luminescence in short-wave side at reduction of the concentrations nanoparticle in matrix and, consequently, size. This can be explained as absorption luminescence in optical thick diffusing sample, so and change its spectral composition.

ИНФОРМАЦИЯ

Продолжение, начало см. ЭОМ № 1-2 2010 г.

Б.Р. и Н.И. Лазаренко на фирме AGIE



Рис. 47. Б.Р. Лазаренко на Международном симпозиуме по электроискровой обработке металлов



Моему дорогому учителю академику Лазаренко на добрую память и в знак благодарности на те времена, когда я научился познавать чудеснейшее явление "искру".
Индрих Станек
г. Кишинев, 5. 8. 1967.

Рис.48. Б.Р. Лазаренко и Индржих Станек на первом международном симпозиуме.



Прага, сентябрь 1960 г.

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

ИЗ ИСТОРИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

(К 100-летию Б.Р. Лазаренко)

В связи с приближением 100-летия Б.Р. Лазаренко со дня его рождения продолжим воспоминания о состоянии развития электроискровой обработки металлов за рубежом в первое десятилетие после открытия ученого. Так, анализируя итоги Первого международного симпозиума по электроискровой обработке металлов, состоявшегося 12-20 сентября 1960 г. в Праге, и оценивая состояние конструкторских разработок, Б.Р. Лазаренко отметил, что СССР идёт, несомненно, впереди в области создания оригинальных конструкций электроискровых установок, показатели которых превосходят зарубежный уровень.

Симпозиум состоялся по инициативе Научно-технического общества ЧССР. Ведущие специалисты в области электроискровой обработки металлов 11 стран мира – Австрии, Англии, Венгрии, ГДР, КНР, Польши, СССР, Франции, ФРГ, ЧССР и Швейцарии – впервые собрались вместе и этим актом не только засвидетельствовали всеобщее признание электроискровой обработки металлов, но и подвели итоги имеющимся достижениям, наметили пути дальнейшего развития этого высокопрогрессивного процесса. Работа симпозиума открылась вступительным словом председателя Словацкого отделения Чешского НТО ЧССР И. Станека и избранием президентом симпозиума Б.Р. Лазаренко.

На рис. 47 – Б.Р. Лазаренко на симпозиуме по электроискровой обработке металлов. На фото справа (рядом с ним) – В.Ю. Вероман, один из специалистов в области ультразвуковых, электрических и электрохимических способов обработки металлов и неметаллических материалов Ленинграда, занимавшийся разработкой и исследованием процессов высокочастотной электроискровой обработки металлов.

Эту фотографию Борису Романовичу подарил Индржих Станек в Кишинёве при посещении Института Прикладной физики АН МССР 5 августа 1967 г. с дарственной надписью:

«Моему дорогому учителю академику Лазаренко на добрую память и в знак благодарности на те времена, когда я научился познавать чудеснейшее явление "искру".

Индрих Станек.

г. Кишинев, 5. 8. 1967.»

На рис. 48 – Б.Р. Лазаренко и Индржих Станек на Первом международном симпозиуме по электроискровой обработке металлов в Праге в сентябре 1960 г.

Директор Института автоматизации и механизации (ВУМА) И. Станек демонстрировал участникам симпозиума оригинальную электроискровую установку *BQD-4*, предназначенную для одновременной обработки 30 ручьёв прокатного вала диаметром до 350 мм и длиной до 1700 мм (рис.49,а). Мощность установки 5 кВА. Она работает автоматически и через 8 часов выдает окончательно обработанный прокатный вал.

Установка имеет трехконтурную схему; в качестве межэлектродной среды используется обычная промышленная вода. В установке предусмотрен ряд мер, делающих её в эксплуатации электрически безопасной.

Представитель Берлинского завода Герман-Шлимм – инж. Г. Росса (ГДР) доложил участникам симпозиума о создании аналогичной установки для электроискровой обработки ручьёв прокатного вала (рис. 49,б). Технический директор Общества промышленной электроники (AGIE) В. Ульман познакомил участников симпозиума с новой моделью электроискровой установки для выполнения прецизионных работ SIP-AGIE (рис. 49,в).

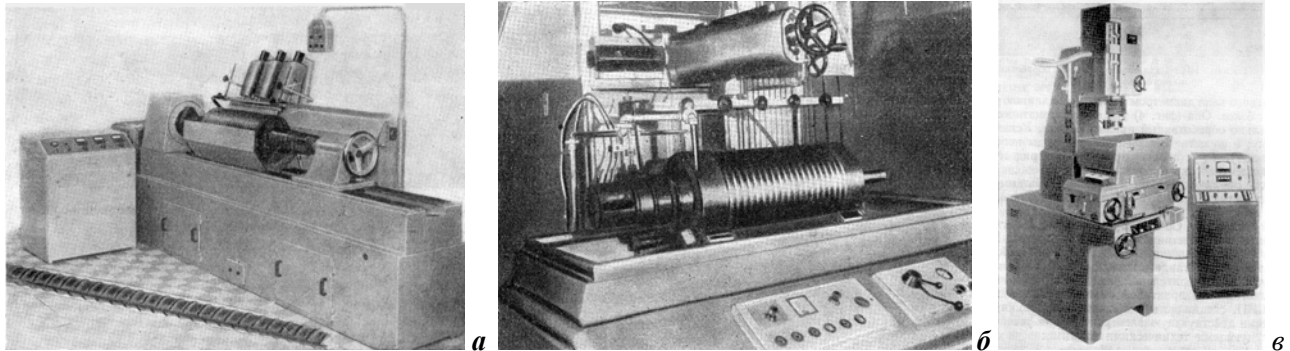


Рис. 49. Установка ВQD-4 (а) для электроискровой обработки ручьёв прокатного вала (ЧССР). Установка Герман-Шлимм (б) для электроискровой обработки ручьёв прокатного вала (ГДР). Электроискровая установка (в) для выполнения прецизионных работ SIP-AGIE (Швейцария)

В её основе лежит удачное сочетание достижений электроники с техникой производства оптических измерительных приборов. Взяв за основу хорошо отработанные многолетней практикой столы от оптических координатных машин фирмы СИП, специалисты в области электроники создали на этой базе автоматически действующую установку SIP-AGIE, обладающую следующими техническими данными:

Максимальная площадь обрабатываемой заготовки, мм	400x250
Гарантируемая точность перемещений, мкм	2
Автоматически регулируемая подача шпинделя на расстоянии, мм	150
Мощность установки, кВА	1,7
Максимальная производительность, мм ³ /мин	300
Чистота поверхности по твердому сплаву	10-й класс

Эта же фирма демонстрировала ещё две электроискровые установки – ВЛ-6 и БКУ-12. Первая из них ВЛ-6 – универсальна и рассчитана на выполнение ряда электроискровых работ. А БКУ-12 — на обработку больших заготовок, главным образом для изготовления ковочных штампов.

Швейцарская фирма «Шармил» демонстрировала электроискровую установку для выполнения тяжёлых работ Элерода Д-15. Её мощность 30кВА, максимальная площадь обрабатываемой заготовки до 1080x470 мм и максимальная производительность до 4000 мм³/мин.

Первый международный симпозиум по электроискровой обработке металлов был организован Научно-техническим обществом ЧССР и работал с 12 по 20 сентября 1960 г.

В публикации, посвященной этому симпозиуму, Б.Р. Лазаренко писал:*

«В истории развития электроискрового способа обработки металлов существует несколько характерных периодов: поиски первооткрывателей электроискрового способа, включение в эту область науки новых исследователей, проникновение способа в самые разнообразные отрасли промышленности и, наконец, всеобщее признание этого процесса как новой области электрофизики, имеющей большое теоретическое и практическое значение. В этой связи особенно замечательным является 1960 год, когда ведущие специалисты в области электроискровой обработки металлов 11 стран мира (Австрии, Англии, Венгрии, ГДР, КНР, Польши, СССР, Франции, ФРГ, ЧССР, Швейцарии) впервые собрались вместе и этим актом не только засвидетельствовали всеобщее признание электроискровой обработки металлов, но и подвели итог имеющимся достижениям, наметили пути дальнейшего развития этого высокопрогрессивного процесса».

* Лазаренко Б.Р. Первый международный симпозиум по электроискровой обработке металлов. Центральная научно-исследовательская лаборатория электрической обработки материалов АН СССР. Проблемы электрической обработки материалов, изд. АН СССР. М., 1962. С. 169–180.

На рис. 50 – групповое фото участников симпозиума.



Рис. 50. Участники Первого международного симпозиума по электроискровой обработке металлов в Праге. 1960 г.

Среди них: в первом ряду (слева направо): Ху Джуань-цзинь (КНР), Х.В. Обриг (ФРГ), К. Альбинский (Польша), В. Ульман (Швейцария), Б.Р. Лазаренко (СССР), И. Станек (ЧССР), Д. Фефер (Англия), К. Смит (Англия). Стоят за К. Альбинским – Г. Росса (ГДР) и (слева от него) А. Роот Англия (Венгрия) и другие.

Первые три дня работы симпозиума проходили в Праге и были посвящены докладам и дискуссии. Симпозиум открылся вступительным словом председателя Словацкого отделения Чешского научно-технического общества ЧССР *И. Станека* и избранием президента симпозиума – *Б. Р. Лазаренко*.

На симпозиуме были представлены следующие доклады.

1. Современное состояние развития электроискровой обработки металлов и основные задачи этой науки (СССР, *Б.Р. Лазаренко*).
2. Физика кратковременного сильноточного разряда и электроэрозии (ЧССР, *В. Ермох*).
3. Применение искровой эрозии в научно-исследовательских лабораториях (ЧССР, *И. Худоба*).
4. Новый тип генератора импульсов электрического тока, применяемого для электроискровой обработки металлов (Франция, *М. Брума*).
5. Некоторые закономерности электроискровой обработки металлов (ЧССР, *И. Прейс* и *Э. Зеленаи*).
6. Электроискровая обработка материалов (ФРГ, *Х.В. Обриг*).
7. Регулирование электроискровых процессов (ЧССР, *В. Сенецкий*).
8. К вопросам технологии электроискровой обработки металлов (ЧССР, *И. Станек*).
9. Некоторые вопросы точности электроискровой обработки металлов (Венгрия, *А. Роот*).
10. Изготовление обрабатываемого электрода как решающий фактор электроискрового инструмента и штампов (ГДР, *В. Грюнер*).
11. Электроискровая обработка металлов и её экономическое значение в разных отраслях промышленности (ГДР, *Г. Росса*).
12. Технология электроискрового изготовления отверстий малых размеров (ЧССР, *И. Яновиц*).
13. Некоторые технологические проблемы электроискровой обработки штампов и пресс-форм (Польша, *К. Альбинский*).
14. Технология изготовления ковочных штампов электроискровым методом (ЧССР, *Жуха*).
15. Экономичное изготовление штампов и пресс-форм (Швейцария, *В. Ульман*).

По каждому из докладов происходила дискуссия. Эта часть работы симпозиума закончилась церемонией вручения представителю СССР *Б.Р. Лазаренко* и представителю английской авиационной компании *Ф. Гриффитсу* юбилейных медалей Чешского политехнического института за достигнутые успехи в области развития технических наук его деканом проф., д-р инж. *Л. Ганкой*.



Рис. 51. а) После вручения господину Гриффитсу (слева) и проф. Лазаренко (справа) юбилейной медали за выдающиеся заслуги в области техники Пражского Университета его деканом Л. Ганкой (в центре). б) На ярмарке в г. Брно (слева направо): дипл. инж. Roth (Будапешт), дипл. инж. Albinski (Краков), W. Berger (Швейцария) и проф. Лазаренко

Вторая часть программы симпозиума заключалась в ознакомлении с работой наиболее совершенных конструкций электроискровых установок. С этой целью все его участники 16 сентября выехали в г. Шумперк на Комбинат твердых сплавов, где работает цех, полностью оснащенный электроискровыми установками, разработанными Институтом автоматизации и механизации (ВУМА), а затем – в г. Брно на Вторую международную ярмарку, где ряд стран демонстрировали свои достижения в области электроискровой обработки. В Брно были представлены электроискровые установки и процессы, разработанные в ЧССР, Польше, Китайской Народной Республике, Англии и Швейцарии...

Большинство работ, о которых сообщалось на симпозиуме, посвящалось физическим основам процесса электроискровой обработки металлов, но они не являлись оригинальными в отношении объяснения процесса и известных положений теории (в том числе установленных работами изобретателей способа – Б.Р. и Н.И. Лазаренко).

Наиболее интересным в этой области является исследование, выполненное Институтом технической физики АН ЧССР (В. Ермох). В. Ермох справедливо отметил, что период стихийного развития и внедрения (создание новых конструкций установок и технологии) будет основано на данных, полученных физиками. И указал также на ряд недостатков в физических исследованиях, опубликованных многими авторами, обратив внимание участников симпозиума на необходимость создания более строгих и универсальных методов физического опыта.

Работа симпозиума показала, что самые большие успехи в изучении физики процесса электроискровой обработки металлов принадлежат физикам Советского Союза.

Представитель французского Национального центра научных исследований проф. М.С. Брума, весьма удачно обобщил основные физико-технические требования, которые должны быть предъявлены к генераторам, питающим искровой промежуток. Для этого он рассмотрел два вопроса:

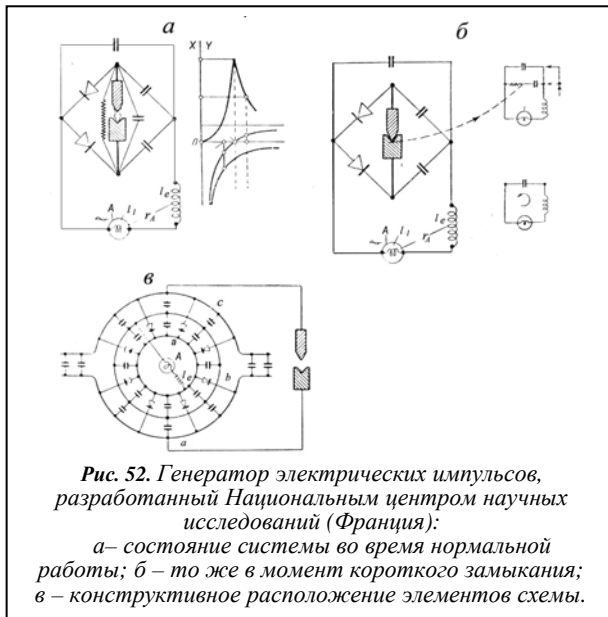
1. Какой величины напряжение наиболее разумно применять для осуществления электроискровой обработки?
2. Как зависит количество выбрасываемого материала от длительности и мощности единичного импульса, а также от частоты следования импульсов?

Очевидно, чем выше напряжение, тем ниже точность обработки. При прочих равных условиях с повышением напряжения качество поверхности ухудшается и значительно увеличивается относительный износ обрабатываемого электрода.

Увеличение мощности и частоты следования разрядов увеличивает эрозию анода, а увеличение длительности импульса уменьшает её. Следовательно, для увеличения производительности электроискровой обработки необходимо одновременно оперировать частотой и продолжительностью импульсов, напряжением и мгновенным значением тока, однако так, чтобы износ обрабатываемого электрода не увеличивался с ухудшением чистоты получаемой поверхности в одинаковой пропорции.

М.С. Брума решил эту задачу, создав схему электрического моста (рис. 52,а), одна из диагоналей которого образует цепь «обрабатываемый электрод – заготовка», а другая своими конечными точками подключена к генератору, дающему напряжение значительно меньше 100В при нескольких амперах и переменной частоте 3–12 кГц. Изменение переменного тока низкого напряжения в мощные полярные импульсы высокой частоты осуществляется с помощью кремниевых диодов.

Работа этого генератора основана на динамическом равновесии моста: в ходе разрядов суммарная реактивность равна нулю, и источник дает максимальный ток; при контакте электродов (рис. 52,б) равновесие моста нарушается и влечёт за собой возникновение реактанса, который автоматически ограничивает силу тока, подводимого источником питания. Заслуживает внимание конструктивное выполнение всей схемы в виде концентрических цилиндров (рис. 52,в).



Технический директор английской фирмы «Спаркатрон», инж. Д. Фефер, сообщил о весьма хороших результатах и униполярных импульсах низкого напряжения. С этой целью они построили вращающийся генератор на 400 Гц и схему на кремниевых выпрямителях, подающую на электроды электрические импульсы длительностью $9 \cdot 10^{-4}$ сек, при напряжении 22В и среднем (регулируемом) токе до 150 А.

Заслуживает внимания схема, работающая на электроискровой установке «УЗИМЮ» французской фирмы «Куалитекс». Эта многоламповая электронная схема на импульсных трансформаторах обеспечивает частоту следования униполярных импульсов свыше 300000 в секунду.

По мнению Б.Р. Лазаренко, все участники симпозиума отмечали, что электроискровая обработка металлов стала составной частью

технологии машиностроения, без которой уже немислимо изготовление ряда изделий (и это к 1960-му году – 50 лет тому назад!).

Более того, стало ясно, что возможности электроискрового способа обработки металлов столь обширны, что в самое ближайшее время произойдет дальнейшее и очень резкое сокращение удельного веса обработки металлов резанием. И в этом аспекте было очень показательным выступление директора Института автоматизации и механизации И. Станека. Проведенный им анализ показал, что 13 промышленно развитых стран выпускают около 80 типов электроискровых установок мощностью 0,2-40 кВА. Кроме того, специализированные электроискровые установки имеют мощность несколько сотен кВА. Средняя же мощность выпускаемых установок ≈ 5 кВА.

На примере промышленности ЧССР И. Станек показал динамику развития и применения электроискровой обработки металлов. Ещё совсем недавно электроискровых установок в Чехословакии не было, однако к 1960 году сотни установок уже работают в промышленности; более того, свою продукцию ЧССР экспортирует в ряд стран. Если в прошлом разрабатывались и выпускались главным образом универсальные электроискровые установки, предназначенные для работы в инструментальных цехах, то сейчас тенденцией является создание высокопроизводительных узкоспециализированных электроискровых установок. Одна из них была рассмотрена ранее (см. рис. 49,а).

Всеми участниками симпозиума отмечалась исключительно большая технико-экономическая эффективность электроискровой обработки металлов, вследствие чего выпуск этого оборудования во всех странах резко повышается.

В заключение Б.Р. Лазаренко отметил, что в результате работы симпозиума удалось оценить состояние развития этого процесса обработки, определить наиболее вероятные тенденции его дальнейшего развития и установить личный контакт со многими специалистами в области электроискровой обработки металлов.

Завершая статью, посвященную Первому международному симпозиуму по электроискровой обработке металлов, Б.Р. Лазаренко писал (см. выше сноску):

«Подводя итог состоянию конструкторских разработок, необходимо отметить, что наша страна, несомненно, идет впереди в области создания оригинальных конструкций электроискровых установок, показатели которых превосходят зарубежные данные. Для примера можно назвать электроискровую установку ЭЛЕКТРОМ-15, созданную ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ АН СССР, и целую группу электроискровых установок, созданных ГС НИИ ГК СМ СССР по электронной технике».

Продолжение следует.

К 55-ЛЕТИЮ ИОНА ТИГИНЯНУ



Физик, область научной деятельности – нанотехнологии и наноэлектроника. Доктор хабилитат физико-математических наук (1990), профессор (1993), член-корреспондент Академии наук Молдовы (2007).

Родился 22 марта 1955 г. в селе София Дрокиевского района Молдовы. В 1972 г. окончил с золотой медалью школу в родном селе; в 1978 г. – с отличием Московский инженерно-физический институт; в 1981 г. – аспирантуру в Институте физики им. П.Н. Лебедева Академии наук СССР. С 1982 по 1998 г. работал в Институте прикладной физики Академии наук Молдовы в качестве научного сотрудника (младшего, старшего, ведущего, главного), зав. лабораторией, а с 1998 по 2004 г. – проректором по науке и международным связям в Техническом университете Молдовы. Профессор (по совместительству) на кафедре микроэлектроники Технического университета Молдовы с 1988 г. В 2001 г. основал Национальный центр исследования и тестирования материалов, оснащенный современным оборудованием, которым руководит по сей день. В 2004 г. избран вице-президентом Академии наук Молдовы.

Результатом научной деятельности, основанной на инженерии полупроводниковых материалов для применения в микроэлектронике и фотонике, является серия основополагающих работ, касающихся управления отклонением от стехиометрического состава полупроводниковых соединений посредством ионной имплантации. Предложил и доказал новые технологические приемы самоорганизации на нанометрическом уровне без использования высокочувствительных нанолитографических методов, среди которых можно отметить самоорганизацию нанопор в двумерные упорядоченные сети, образование трехмерных структур на основе нового эффекта пересечения нанопор, контролируемое изготовление тонких и ультратонких мембран посредством прямой записи с помощью фокусированных ионных пучков. Реализовал новые металлодиэлектрические метаматериалы и доказал их применимость в фотонике. В качестве автора/соавтора соответствующих разработок ввел в международную научную литературу такие понятия, как литография поверхностного заряда (surface charge lithography), морфология Moldavite, полупроводниковое сито (semiconductor sieve), плоские линзы и антилинзы, образованные из наноколонн с поперечным градиентом коэффициента преломления.

Автор более 500 научных работ, 6 монографий (включая 3 монографии на английском языке), 42 технологических изобретений. Подготовил 12 докторов наук и одного доктора хабилитат. Признан основателем научной школы. Нанотехнологические разработки проф. И. Тигиняну и коллег были удостоены 14 золотых и серебряных медалей на различных международных выставках (Женева, Брюссель, Питтсбург и т.д.), среди которых следует выделить

золотую медаль Award of excellence Международной выставки новых технологий INPEX (Питтсбург, США, 2005) и Специальный приз международного салона Arhimede за «Лучшее нанотехнологическое изобретение» (Москва, 2008). Технологические разработки и научные достижения проф.И.Тигиняну высоко оценены международным научным сообществом и неоднократно выделены международным сайтом нанотехнологий NanoTechWeb.org Великобритании (www.nanotechweb.org/cws/article/tech/34704; www.nanotechweb.org/cws/article/tech/30017) и редакционной коллегией Physica Status Solidi из Германии как особо значимые научные достижения. О качестве исследований свидетельствует высокий уровень научных журналов, в которых публикуются результаты молдавского физика; число статей в международных журналах с импакт-фактором - более двухсот.

Физик Ион Тигиняну внес особый вклад в продвижение имиджа Республики Молдова в международном плане и в интеграцию страны в европейское научное пространство. Представил более 70 приглашенных докладов в университетах и исследовательских центрах США, Канады, Японии, Южной Кореи, Германии, Великобритании, Франции, Италии, Испании, Португалии, Швеции, Голландии, Бельгии, Греции и других стран. Является рецензентом 7-й Рамочной программы и серии научных журналов, издаваемых на Западе. Был координатором со стороны Республики Молдова в 12 международных научно-исследовательских проектах. Является членом Международного комитета Committee on Capacity Building (Вашингтон, США), Международного комитета журнала „Украинский физический журнал”, редакционной коллегии журнала European Journal of Engineering Education (Великобритания). С 2005 г. – полномочный представитель Правительства Республики Молдова в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Российская Федерация).

Член-корреспондент Ион Тигиняну накопил огромный международный опыт в области науки и научного менеджмента, посетив десятки университетов, исследовательских центров и промышленных предприятий в развитых странах мира. Стипендиат Фонда Гумбольдта в Германии (1995/96 гг. и 1998/99 гг.), в 2000/01 гг. –приглашенный профессор Мичиганского университета (США), работал в университетах Кальяри и Пармы (Италия). Представилась уникальная возможность сотрудничать и публиковать совместные научные работы с выдающимися учеными, такими как акад. Александр Прохоров – один из изобретателей лазера, лауреат Нобелевской премии; акад. Серджиу Рэдэуцану и проф. Анатолий Георгобиани (руководители докторской диссертации); профессора: Ганс Хартнагель, Гельмут Фоль и Йохен Монеке из Германии; Роберт Бойд, Димитрис Павлидис и Хадис Моркоч из США; Клод Шваб и Даниель Линкот из Франции; Альберто Анедда и Карло Раззетти из Италии; Кацуаки Сато из Японии; Евангелос Анастасакис из Греции и др. Активно участвует во многих профессиональных ассоциациях: Materials Research Society (США), American Association for the Advancement of Science (AAAS), Electrochemical Society (США), Optical Society of America, SPIE и др.

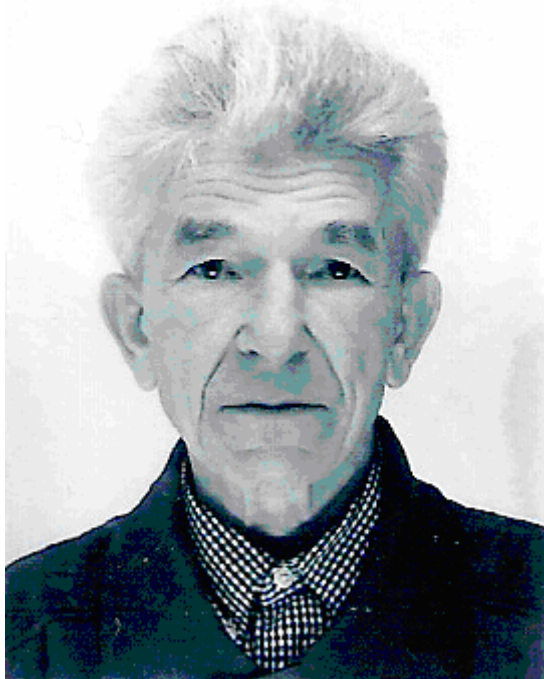
В свои 55 лет вице-президент АНМ, член-корреспондент Ион Тигиняну занят во многих сферах деятельности: является одним из ответственных участников переговоров по ассоциации нашей страны к 7-й Рамочной программе, академиком-координатором Отделения точных и экономических наук АНМ, координатором государственной программы «Нанотехнологии и наноматериалы», членом коллегии Министерства просвещения, профессором кафедры микроэлектроники Технического университета Молдовы и др. Энергичность и настойчивость, присущие ему, дают возможность гармонично сочетать научную, административную и преподавательскую деятельность.

Проф. Ион Тигиняну удостоен звания лауреата Государственной премии в области науки и техники (2004), является заслуженным деятелем науки (2005), лауреатом Национального конкурса поддержки науки и инновации в номинации «Ученый года в области естественных наук» (2005).

Искренне желаем юбиляру успехов и свершений в полном единении жизни и мечты.

Коллеги

К 75-ЛЕТИЮ АРКАДИЯ ЕФИМОВИЧА ГИТЛЕВИЧА



Исполнилось 75 лет автору многочисленных публикаций в журнале “Электронная обработка материалов”.

За долгую творческую жизнь Аркадий Ефимович в соавторстве с коллегами опубликовал около 150 научных работ, из которых более 70 в журнале “Электронная обработка материалов”. А.Е. Гитлевич начал свою научную деятельность в 1962 году, поступив в Институт прикладной физики Академии наук Молдовы после окончания Таганрогского радиотехнического института. В ИПФ увлекся исследованиями в интереснейшем направлении электрофизических проблем, а именно электроискровым легированием (ЭИЛ). Под непосредственным руководством открывателя этого электрофизического эффекта – академика Бориса Романовича Лазаренко участвовал в создании нового научно-прикладного направления в Республике Молдова, изучая процессы на электродах при ЭИЛ, взаимодействие плазмы разряда с электродами, кинетику переноса электродного материала, конструктивные особенности создаваемых электроискровых установок и т.п.

В 1969 году под руководством академика Б.Р. Лазаренко Аркадий Ефимович успешно защитил диссертацию в Институте проблем материаловедения Национальной академии наук Украины. В 1970 году утвержден в должности старшего научного сотрудника и возглавил экспериментально-технологическую группу специалистов по электроискровому легированию. В последующие годы Аркадий Ефимович сумел организовать масштабные исследования электроискрового легирования по многим направлениям: физика и технология процесса нанесения покрытий из порошковых материалов, эволюция субструктурных параметров металлических поверхностей при их упрочнении электроискровым методом и последующей ППД, особенности электроискрового легирования различных металлов, взаимодействие ЭИЛ с другими методами – лазерная, плазменная, ультразвуковая обработка поверхности и ряд других. Под научным руководством А.Е. Гитлевича разработаны многие электроискровые установки, вышедшие из стен Опытного завода ИПФ и нашедшие широкое применение в различных отраслях промышленности. Под его руководством защищены пять диссертаций.

Находясь далеко от Института прикладной физики и родной лаборатории, с которыми его связывает прекрасный творческий период жизненного пути, ученый продолжает активно содействовать развитию и популяризации любимого им научного направления.

Сердечно поздравляем Аркадия Ефимовича с юбилеем и искренне желаем активной творческой жизни!

Коллеги

Уважаемые коллеги,

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы извещает Вас о проведении в г. Кишиневе, Республика Молдова, 13-17 сентября 2010 года

- V Международной Конференции по материаловедению и физике конденсированных сред (MSCMP 2010)
- Симпозиума «Электрические методы обработки материалов», посвященного столетию со дня рождения первого директора института академика Бориса Романовича Лазаренко.

Программы Конференции и Симпозиума включают пленарные доклады, устные сообщения и стендовые сессии. Длительность пленарных докладов не более 30 минут, устных сообщений - 15 минут. Рекомендуемый размер стендов 90 см x 120 см (формат A0).

Официальным языком Конференции является английский, Симпозиума английский и русский.

Тематика симпозиума включает в себя следующие разделы:

- теория и современные технологии: электро-физико-химические и комбинированные методы обработки материалов, включая поверхностную обработку;
- из истории электроискровой обработки материалов;
- использование электрических полей, токов и разрядов для интенсификации тепло- и массопереноса;
- повышение эффективности обработки биологических препаратов и пищевых продуктов;
- современное оборудование для электрической обработки материалов.

Для участия в Симпозиуме необходимо выслать на электронный адрес Симпозиума mscmp2010@phys.asm.md, mscmp2010@gmail.com не позднее 8 июня 2010 года тезисы докладов и заполненную регистрационную форму.

До 30 июня Программный комитет разошлет участникам сведения о принятии докладов для участия в Симпозиуме.

Детали обоих форумов можно будет найти на сайте <http://phys.asm.md/mscmp2010>.

Тезисы докладов должны быть оформлены на русском или английском языке и не превышать одну страницу формата A4, включая рисунки. Текст должен быть набран в редакторе Word for Windows, шрифт "Times New Roman", 11 пунктов через 1 интервал. Размер полей - 2 см со всех сторон. Название доклада центрируется и набирается большими буквами жирным шрифтом. Далее, через 1,5 интервала следует список авторов с подчеркнутой фамилией докладчика, организация и адрес (наклонный шрифт). После одного пробела следует текст тезисов.

Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике

Доклады Симпозиума будут опубликованы в журнале «Электронная обработка материалов». Авторы представляют в Оргкомитет твердую копию доклада и электронную версию на русском или английском языке в формате, соответствующем Требованиям для авторов журнала, которые можно найти на сайте www.allertonpress.com/journals/sur.htm