

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ АТОМОВ ГАДОЛИНИЯ В КРЕМНИИ

Х.М. Илиев, З.М. Сапарниязова, К.А.Исмаилов, М.Х. Маджитов

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

Полупроводниковые материалы с наноразмерными структурами, особенно с нанокластерами примесных атомов, представляют большой научный и практический интерес [1, 2]. В таких материалах обнаружен ряд новых интересных физических явлений, вносящих большой вклад в развитие современной микро- и нанoeлектроники [3], в частности формирование нанокластеров атомов редкоземельных элементов.

Разработка технологии формирования кластеров примесных атомов редкоземельных элементов с управляемой структурой и свойствами в решетке кремния является одной из актуальных и перспективных задач современной нанoeлектроники. Ведь создание кластеров примесных атомов редкоземельных элементов в кремнии позволяет не только управлять фундаментальными параметрами кремния, его магнитными свойствами, но и выявляет ряд новых, еще неизвестных физических явлений [4].

Низкие значения коэффициента диффузии редкоземельных элементов [5] создают определенные трудности при использовании высокотемпературной диффузии для формирования нанокластеров этих примесных атомов в кристаллической решетке кремния.

Поэтому разработана технология поэтапной низкотемпературной диффузии гадолия в кремний, позволяющая создать нанокластеры примесных атомов с существенным магнитным моментом, распределенных по всему объему материала. Такие магнитные кластеры позволяют не только управлять магнитными свойствами материала, но и использовать эти материалы при разработке новых приборов спинтроники. Результаты исследования поверхности образцов после диффузии показали, что в отличие от образцов, полученных высокотемпературным диффузионным легированием, в образцах, выполненных по новой технологии, не было обнаружено эрозии поверхности, образования сплавов и силицидов в приповерхностной области.

Нанокластеры примесных атомов гадолия в объеме кристаллической решетки кремния исследованы при помощи инфракрасного микроскопа МИК-5. МИК-5 дает возможность не только наблюдать поверхность образца кремния, но и рассмотреть все его слои, то есть позволяет исследовать образец по всему объему.

На рис. 1 изображена микрофотография образца кремния, в который проводилась диффузия гадолия по обычной высокотемпературной диффузионной технологии. Как видно из рисунка, в образце, легированном гадолинием по обычной технологии, кластерообразования не происходит. Микрофотография поверхности образца кремния, легированной гадолинием поэтапной низкотемпературной диффузии, приведена на рис. 2. Для определения глубины проникновения диффундирующей примеси гадолия и наличия её кластеров в объеме образцы кремния, полученные по новой диффузионной технологии, подвергались последовательной шлифовке по 50 мкм, начиная с поверхности, с последующим измерением удельного сопротивления 4-зондовым методом и исследованием под микроскопом. После каждой шлифовки наличие кластеров гадолия проверялось микроскопом. Определено, что при толщине образца кремния в 1000 мкм гадолий проник на глубину 700 мкм от поверхности, а кластеры образовались в слое толщиной 400 мкм и распределены равномерно по всей толщине. После снятия слоя толщиной 350 мкм кластеры гадолия оказались на поверхности образца (рис. 3).

Нами установлено, что при поэтапной низкотемпературной диффузии температура и время диффузии влияют не только на глубину проникновения примеси, но и на размеры формирующихся кластеров, а также могут стать причиной их неформирования. На рис. 4 изображена микрофотография образца кремния, полученного двухстадийной диффузией гадолия при

относительно низких конечных температурах и времени выдержки. Как видно, количество образовавшихся кластеров очень мало, а также малы их размеры, которые составляют порядка сотен нанометров.



Рис. 1. Микрофотография объема образца кремния, в который проводилась диффузия гадолиния по обычной высокотемпературной диффузионной технологии

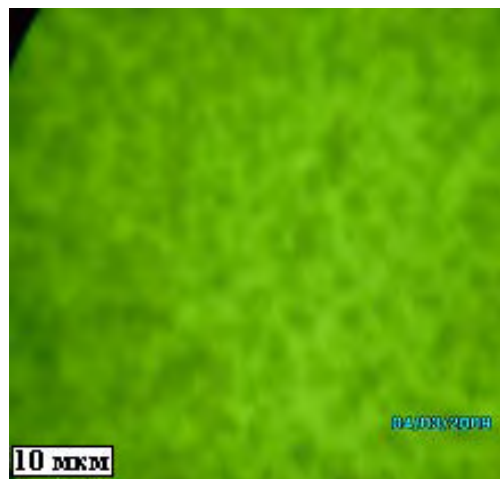


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца кремния, легированного гадолинием поэтапной низкотемпературной диффузией

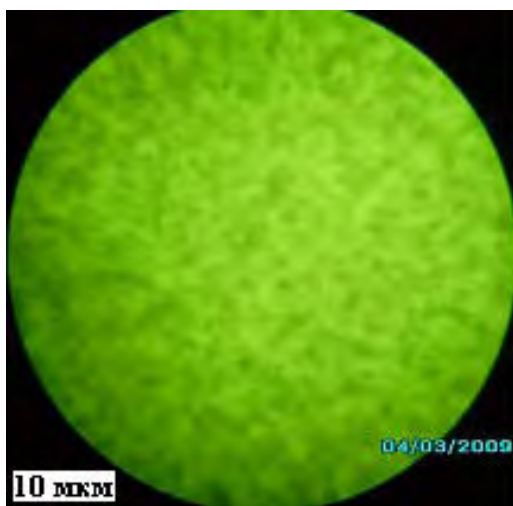


Рис. 3. Микрофотография образца кремния, легированного гадолинием поэтапной низкотемпературной диффузией после снятия слоя толщиной 350 мкм (кластеры гадолиния оказались на поверхности образца)



Рис. 4. Микрофотография образца кремния, полученного двухстадийной диффузией гадолиния при относительно низких конечных температурах и времени выдержки

При дальнейшем увеличении количества этапов диффузии, их продолжительности и температуры получены крупные кластеры примесных атомов гадолиния размером в несколько микрон, равномерно распределенные по объему образца.

Интересные результаты были получены при трехстадийной диффузии. При этом образовывались кластеры с участием дефектов кристаллической решетки кремния (рис. 5).

Исследование влияния низкотемпературных обработок на размеры и распределение кластеров показало, что при отжиге в интервале температур $500 \div 700^{\circ}\text{C}$ наблюдается упорядочение кластеров примесных атомов гадолиния. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к разрушению кластеров гадолиния в объеме кремния.

Анализ проведенных исследований и полученных результатов по формированию кластеров примесных атомов гадолиния показал, что при более тонких исследованиях данного явления будет возможным установление технологических условий и режимов, позволяющих перемещать кластеры

в нужное место и изготавливать различные приборы типа диодов, транзисторов, резисторов и конденсаторов в объеме полупроводника на их основе.

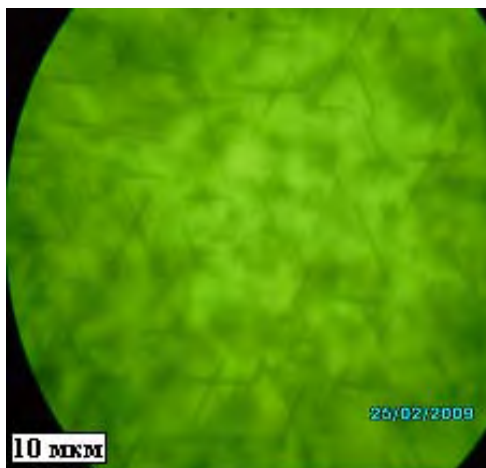


Рис. 5. Микрофотография образца кремния, полученного трехстадийной диффузией гадолиния при относительно высоких конечных температурах и длительном времени выдержки

Предварительные исследования показали, что такие материалы обладают достаточно высокой радиационной стойкостью и высокими значениями отрицательного магнитосопротивления при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. *ФТП*. 1998, **32**(5), 513–520.
2. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: Ком. Книга, 2006. 592 с.
3. Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Зикриллаев Н.Ф., Исамов С.Б., Ковешников С.В. *Исследования зависимости отрицательного магнитосопротивления в кремнии от концентрации нанокластеров атомов марганца*. Труды международной конференции “Кремний-2009”. 7–9 июля. Новосибирск. 194 с.
4. Баграев Н.Г., Романов В.В. Магнетизм кристаллов $A^{III}B^V$, легированных редкими землями. *ФТП*. 2005, **39**(10), 1173–1182.
5. Назыров Д.Э. Диффузия европия в кремнии. *ФТП*. 2003, **37**(5), 570–571.

Поступила 07.06.10

Summary

The technology of step-by-step low-temperature diffusion of gadolinium in silicon, which allows to create nanoclusters of impurity atoms with significant magnetic moments distributed throughout the volume of material has been developed. It is shown that in contrast to the samples obtained by high temperature doping the samples obtained by the new technology do not have surface erosion, formation of oxides and silicides of the surface region. Nanoclusters of impurity atoms of gadolinium in the volume of the crystal lattice of silicon were studied using an infrared microscope MIC-5. It was determined that during the step-by-step low-temperature diffusion process the temperature and diffusion time affect not only the depth of penetration of impurities, but also on the dimensions of the emerging clusters, and may cause them not to form. Studies of the effect of low-temperature treatments on the size and distribution of the clusters showed that at annealing in the temperature range 500–700 °C the ordering of clusters of impurity atoms of gadolinium. Was observed further increase of annealing temperature leads to the destruction of gadolinium impurity clusters in the silicon bulk.

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

С.С. Белевский*, А.П. Косова**, С.П. Ющенко***, Е.А. Яхова**,
А.И. Шульман**, А.И. Дикусар****

**Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md
**Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь*

Электролитические покрытия сплавами на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, получаемые из цитратных и глюконатных растворов, благодаря своим функциональным свойствам являются наилучшими кандидатами на замену широко используемых в настоящее время электролитических хромовых покрытий [1–9]. В работе [10], посвященной исследованию изменения свойств цитратного электролита для получения кобальт-вольфрамовых покрытий в процессе их длительной проработки, отмечалось, что эти свойства могут изменяться не только в процессе электролиза, но и при длительной выдержке электролита после его приготовления. Настоящая статья посвящена детальному исследованию временных изменений свойств цитратного электролита, используемого для получения кобальт-вольфрамовых покрытий.

Методика эксперимента

Исследование электропроводности. В настоящей работе временные изменения свойств цитратного электролита оценивали в основном по изменению его электропроводности, которую определяли с использованием кондуктометра КЭЛ-1М2 и платиновых электродов. Основным раствором, электропроводность которого измеряли, служил раствор, применяемый в качестве электролита для получения нанокристаллических кобальт-вольфрамовых покрытий следующего состава, моль/л: Na_2WO_4 – 0,2; CoSO_4 – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65 (рН = 6,7) [5, 6, 9–15]. Для сравнения проводили измерения электропроводности составляющих этого электролита, а именно водного раствора сульфата кобальта (0,2 М, рН = $3,4 \pm 0,2$), а также растворы сульфата кобальта (0,2 М) в цитратной буферной смеси при различных значениях рН (4; 6,4; 7,3). Последние содержали все компоненты исходного электролита без вольфрамата натрия. В качестве измеряемой использовали величину удельной электропроводности (См/м). Поскольку исходный раствор имел значение рН, равное 6,7, подкисление при измерениях электропроводности (а также вязкости, см. ниже) осуществляли добавлением лимонной кислоты, а подщелачивание – раствора щелочи.

Электропроводность измеряли в течение нескольких месяцев после их приготовления. Поскольку специальных мер по термостатированию растворов не предпринимали, в отдельных измерениях были получены температурные зависимости (при различных рН как общего раствора, так и его составляющих). Поэтому все временные изменения представлены ниже в виде значений удельной электропроводности, отнесенной к определенной (фиксированной) температуре раствора.

Измерение вязкости. С целью определения природы наблюдаемых изменений вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра Убеллоде (диаметр капилляра – 0,54 мм). В качестве измеряемой величины использовали значения кинематической вязкости ($\text{см}^2/\text{с}$, сСт). Коррекцию на изменение температуры осуществляли так же, как и в случае измерения электропроводности.

Хроматография с использованием гель-фильтрации растворов. Для определения причин изменения свойств раствора электролита его подвергали гель-хроматографическому разделению на компоненты.

В настоящей работе использовали хроматографическую колонку диаметром 1,0 и высотой 108 см с наполнителем “Molselect G-10”. Данный сорбент позволяет разделять компоненты раствора в зависимости от их молекулярной массы, причем соединения с большей молекулярной массой вы-

ходят из колонки быстрее (при меньшем объеме носителя, прошедшего через колонку). Образцом для хроматографического разделения служил электролит указанного выше состава с pH = 6,8. Носителем для хроматографической колонки служил раствор состава (моль/л): C₆H₈O₇ (лимонная кислота) – 0,04; Na₃C₆H₅O₇ (цитрат натрия) – 0,25; H₃BO₃ – 0,65 с pH = 6,8 в соответствии с pH, использованным для разделения образца. Температура окружающей среды была постоянной и составляла 29°C. Для прокачивания носителя использован перистальтический насос “Peristaltic Pump P-3”. Скорость потока жидкости через колонку равнялась 38,76 мл/час.

Объем вносимого в колонку образца составлял 1,18% от ее полного объема. Выходящий из хроматографической колонки раствор разделялся на фракции, которые в дальнейшем использовались в оптических измерениях. Фракции отбирались каждые 2 мин. Спектры проб в ультрафиолетовой и видимой частях спектра снимали с помощью двулучевого спектрофотометра “Spectrum M 40”. Для построения зависимостей оптической плотности от объема пропущенного носителя, выбирали значения оптической плотности при постоянной длине волны, соответствующей максимальному поглощению растворов фракций в рассматриваемой части оптического спектра.

Результаты и их обсуждение

Временные изменения электропроводности. В таблице представлены результаты измерений удельной электропроводности сразу после приготовления растворов и после длительного их хранения при контакте с кислородом воздуха. Хранение электролита осуществляли в закрытой мерной колбе, то есть его контакт с кислородом воздуха был ограниченным. Следует отметить, что изменения наблюдались для всех исследованных растворов, однако в количественном отношении они были существенно различными. Для всех растворов, кроме основного кобальт-вольфрамового цитратного электролита, изменения: 1) были в пределах нескольких процентов в течение двух месяцев; 2) первую неделю после приготовления электролита наблюдались колебания измеренных значений (см. таблицу). Это позволило для электролитов 1–4 рассчитать средние значения в первую неделю после приготовления, а также стандартные отклонения как для первой недели измерений, так и после двух месяцев (в соответствующих колонках таблицы представлены средние значения вместе со стандартными отклонениями).

*Временная зависимость удельной электропроводности (См/м) электролитов**

№ п/п	Электролит	Электропроводность κ (См/м)		$\frac{\kappa_n - \kappa_k}{\kappa_n} 100\%$
		Начальная κ _н (первая неделя)	Конечная κ _к (40 – 60 дней)	
1	CoSO ₄ (0,2 М) pH=3,4 ± 0,2	1,37 ± 0,06	1,30 ± 0,02	5,1
2	Цитрат Со (0,2М) pH = 4	3,19 ± 0,03	2,95 ± 0,04	7,5
3	Цитрат Со (0,2М) pH = 6,4	3,72 ± 0,20	3,43 ± 0,06	7,8
4	Цитрат Со (0,2М) pH = 7,3	4,33 ± 0,08	4,16 ± 0,03	3,9
5	Цитратный кобальт - вольфрамовый электролит pH = 6,7	4,73	3,24 ± 0,04	31,5

*Значения для растворов 1 – 4 соответствуют температуре 20°C, а 5 – 16°C.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что, например, для раствора, содержащего аква-комплекс кобальта (раствор 1), изменения за два месяца хранения находятся в пределах ошибки измерения (приблизительно 5% при стандартном отклонении измерений, сделанных в первую неделю, около 4%). Вероятной причиной подобных изменений может быть частичное окисление Со(II).

Вследствие комплексообразования электропроводность цитратного комплекса кобальта существенно выше, кроме того, она изменяется в зависимости от pH (электролиты 2–4). Следует отметить, что (опять же вследствие комплексообразования) на измеряемые значения электропроводности определяющее влияние оказывает то, каким образом достигается конкретное значение pH – добавлением лимонной или серной кислот (рис. 1). Результаты, приведенные в таблице для растворов 2–4, получены путем доведения до необходимого значения pH растворами лимонной кислоты.

Однако и в этих случаях изменения электропроводности за два месяца хранения раствора находятся в пределах нескольких процентов (см. таблицу). Значительно более резкие изменения κ наблюдаются в случае цитратного кобальт-вольфрамового электролита (раствор 5, табл., рис. 2).

Уже в первые 10 дней после приготовления электропроводность изменяется более чем на 20% (рис. 2), а после двух месяцев хранения она уменьшается более чем на 30% (см. таблицу). Столь серьезные изменения требовали ответа на вопрос о причинах, их вызывающих.

Влияние pH раствора на электропроводность и вязкость исследованных систем. Сопоставление результатов, представленных на рис.1, 3 и 4, показывает, что комплексообразование влияет на изменение как электропроводности, так и вязкости растворов, причем в большей степени изменение вязкости наблюдается для смешанного раствора электролита (рис. 4). Видно, что в данном случае (как в кислой области pH, так и щелочной) имеет место существенное повышение вязкости (рис. 4). Можно констатировать также, что наблюдается определенная взаимосвязь между результатами измерения электропроводности и вязкости исследованных растворов.

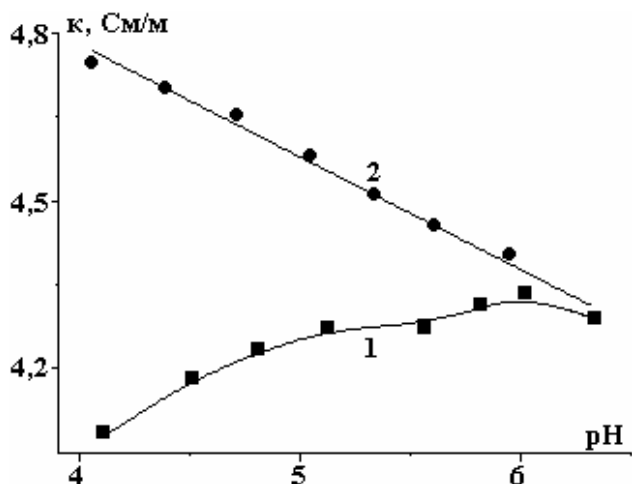


Рис. 1. Влияние pH на удельную электропроводность цитратного кобальт-вольфрамового электролита при 23°C. Подкисление – лимонной (1) и серной (2) кислотами

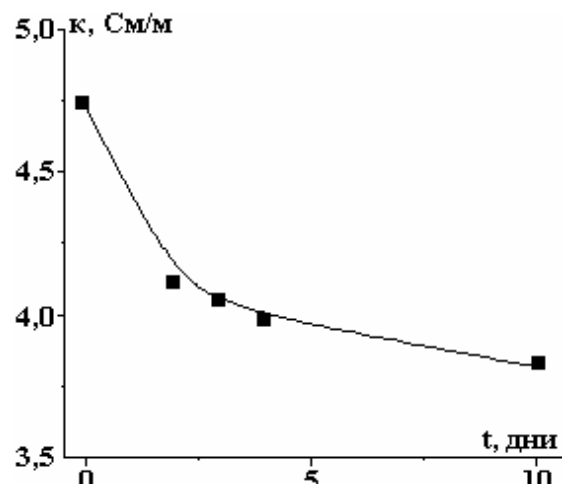


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности цитратного кобальт-вольфрамового электролита при 16°C в первые 10 дней после его приготовления

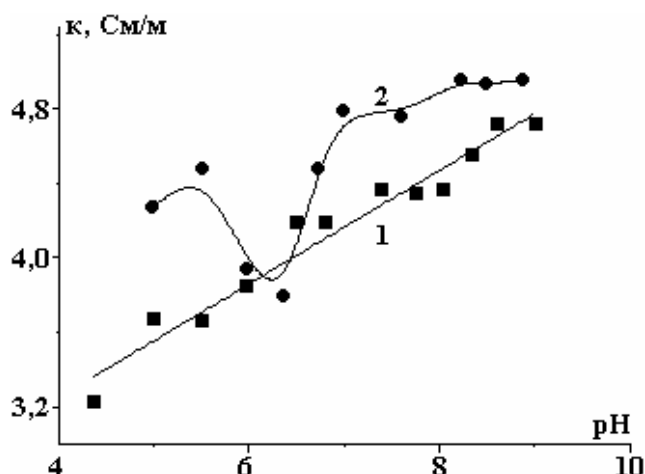


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности 0,2 М цитратного раствора кобальта (1) и цитратного кобальт-вольфрамового электролита (2) при 20°C от pH

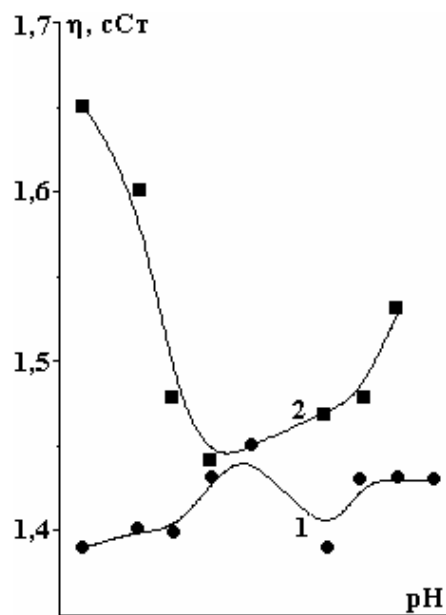


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости 0,2 М цитратного раствора Со (1) и цитратного кобальт-вольфрамового электролита (2) при 20°C от pH

Наиболее вероятной причиной такого поведения является образование продуктов комплексообразования с достаточно высокой молекулярной массой. Вследствие этого происходит снижение электропроводности в области кислых значений pH (как для цитратного комплекса кобальта, так и

кобальт-вольфрамового электролита, рис. 3). Рост же электропроводности в щелочной области (сопровождающийся увеличением вязкости кобальт-вольфрамового раствора) обусловлен тем, что изменение рН в этом случае достигалось добавлением щелочи.

Из представленных результатов следует, что комплексообразование в смешанном электролите, содержащем цитратные комплексы кобальта и вольфрама, может сопровождаться образованием комплексных соединений с повышенной молекулярной массой, возможно, полиядерных гетерометаллических комплексов этих элементов.

Хроматографическое исследование особенностей систем с использованием гель-фильтрации. Приведенные выше особенности исследуемых систем получены на основе изучения влияния рН на свойства растворов. Однако соответствующие измерения электропроводности, проведенные при длительном хранении, показали, что изменения рН в этих условиях не происходит. С другой же стороны, кажется очевидным, что именно образование полиядерных гетерометаллических цитратных комплексов кобальта и вольфрама с высокой молекулярной массой может быть причиной наблюдаемых изменений электропроводности. В пользу этого утверждения могут свидетельствовать результаты гель-хроматографического анализа, приведенные на рис. 5, 6.

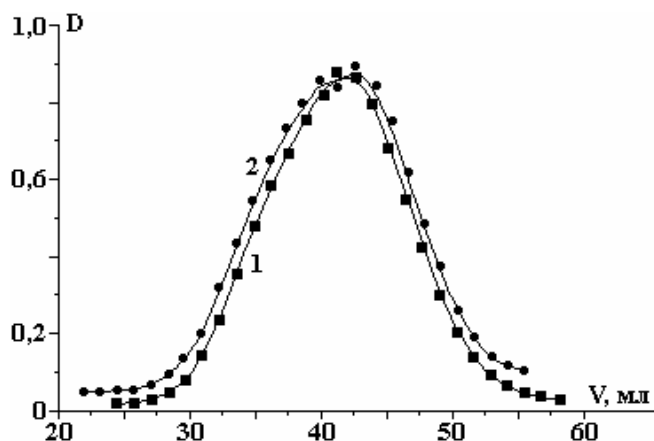


Рис. 5. Хроматограммы цитратного кобальт-вольфрамового свежеприготовленного электролита (1) и после 3,5 месяца хранения (2). Оптическая плотность растворов D фиксировалась в ультрафиолетовой области спектра (253 нм)

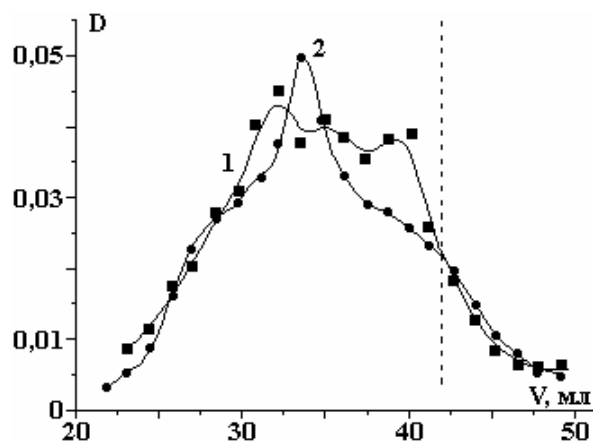


Рис. 6. Хроматограммы цитратного кобальт-вольфрамового свежеприготовленного электролита (1) и после 3,5 месяца хранения (2). Оптическая плотность растворов D фиксировалась в видимой области спектра (515 нм). Штриховая линия соответствует максимуму поглощения фракций в ультрафиолетовой области спектра (рис. 5)

Из представленных данных следует, что различные фракции исследуемого электролита по-разному ведут себя во времени. Для фракций, поглощающих в ультрафиолетовой области спектра, практически никаких изменений во времени не происходит (рис. 5). (Небольшие различия в хроматограммах могут скорее всего свидетельствовать о точности использованного нами варианта хроматографического разделения.)

С учетом того, что поглощение в ультрафиолетовой области может быть обусловлено либо вольфрамат-ионом, либо его цитратным комплексом (менее вероятно, хотя не исключено наличие в них смешанных гетерокомплексов), а также того, что выход этих фракций из хроматографической колонки происходит после пропускания значительного объема носителя, эти фракции представляют собой фракции раствора с относительно низкой молекулярной массой. И именно эти фракции раствора практически не претерпевают никаких изменений во времени.

С другой стороны, для фракций, поглощающих в видимой области, наблюдаются значительные изменения (рис. 6). Во-первых, видно, что они представляют собой продукты с большей молекулярной массой (максимумы поглощения смещены в область меньших объемов элюирования). Во-вторых, со временем как минимум несколько форм комплексов трансформируются в меньшее их количество с преобладанием одной из форм.

Поскольку речь идет о поглощении в видимой области спектра, можно считать, что фракции с повышенной молекулярной массой представляют собой либо цитратные комплексы кобальта, либо (что более вероятно) смешанные гетерокомплексы. И очевидно, что именно трансформация во времени этих комплексов является одной из причин изменения свойств раствора.

Действительно, для цитратных комплексов, не содержащих иона вольфрамата: а) отсутствуют существенные изменения электропроводности во времени; б) не наблюдаются значительные изменения вязкости, характерные для смешанных гетерокомплексов металлов.

Приведенные результаты в совокупности позволяют утверждать, что наблюдаемые изменения свойств кобальт-вольфрамового цитратного электролита, используемого для получения электролитических сплавов CoW, обусловлены: а) образованием смешанного гетероядерного комплекса непосредственно в растворе (вероятно, полимерного); б) кинетикой комплексообразования составляющих раствора с повышенной молекулярной массой.

Заключение

Исследование электропроводности цитратного раствора, используемого для получения кобальт-вольфрамовых покрытий и содержащего сульфат кобальта (0,2 М) и вольфрамат натрия (0,2 М), показало, что она, в отличие от водного раствора сульфата кобальта и цитратных комплексов кобальта при той же концентрации, существенно изменяется во времени (падает). Показано, что наблюдаемые изменения обусловлены образованием смешанного гетероядерного комплекса непосредственно в растворе (вероятно, полимерного). Фракционирование раствора с использованием гель-фильтрации показало, что наблюдаемые изменения обусловлены изменениями составляющих раствора с более высокой молекулярной массой.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба”, “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”.

Авторы выражают благодарность профессору А.Д. Шутову за помощь в подготовке проведения хроматографических экспериментов и обсуждению их результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys*. New York: Academic Press Inc. 1963.
2. Eliasz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301. Springer: New York.
3. Васько А.Т. *Электрохимия молибдена и вольфрама*. Киев: 1977.
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.R. Friction and Cobalt-Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
5. Tsyntsar N., Belevskii S., Dikumar A., Celis J.P. Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters. *Trans. Inst. Metal Finish*. 2008, **86**, 301–307.
6. Tsyntsar N., Belevskii S., Volodina G.F., Bersirova O.N., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikumar A.I. Composition, structure, and corrosion properties of coatings of CoW electrodeposited under direct current. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2007, **43**(5), 312–317.
7. Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medeiros E.A., Oliveira A.L.M., Silva L.M.F., Prasad Sh. Studies on electrodeposition and corrosion behavior of Ni-W-Co amorphous alloy. *J. Mater. Sci*. 2007, **42**(22), 9137–9144.
8. Bobanova Zh.I., Dikumar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Tsyntsar N.I., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings of Iron-Tungsten electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochem*. 2009, **45**(8), 895–901.
9. Tsyntsar N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitor D., Dikumar A., Celis J.-P. Electrodeposition and tribological characterization Co-W and Fe-W alloys. *Proceedings of the Int. Conference Balttrib 2009*. 19–21 November 2009, Kaunas, Lithuania. 259–264.
10. Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntsar N.I., Shulman A.I., Shcuplyakov A.N., Dikumar A.I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology and stress-strain properties of surfaces produced at deposition of Co-W coatings from citrate solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2009, **45**(1), 1–12.
11. Силкин С.А., Тиньков О.В., Петренко В.И., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. Electrodeposition of the Co – W alloys: Role of the temperature. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2006, (4), 7–13.
12. Tsyntsar N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova 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), 66–78.

13. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsyntaru 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), 80–90.
14. Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 2: The electrodeposition rate and composition of the coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 91–99.
15. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 3. The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure and the mechanical properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214.

Поступила 20.08.10

Summary

Investigation of the citrate solution (contain cobalt sulfate 0,2M and sodium tungstate 0,2M) electroconductivity for obtaining of cobalt – tungsten coating is carry out. It is search out significant decreasing in time of this solution conductivity in comparison with aqueous and citrate complexes of cobalt. It was show that observed changes conditioned by generation of mixed heteronuclea complex (probably polymeric) in solution. The fractionation of solution with gel filtration show that all changes was caused by transformation of substance with high molecular weight.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

Л.П. Корниенко*, Г.П. Чернова*, В.В. Михайлов**, А.Е. Гитлевич**

**Учреждение Российской Академии наук, Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),*

Ленинский пр., дом 31, корпус 4, г. Москва, 119991, Россия, scherbakov@ipc.rssi.ru

***Институт прикладной физики АНМ,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, vmihailov@phys.asm.md

Введение

Поскольку состав и структура поверхности определяют сопротивление твёрдого тела внешним химическим и механическим воздействиям, с экономической и технологической точек зрения целесообразно легировать только рабочие поверхности деталей машин и аппаратов. Последнее обстоятельство стимулировало интерес к научным разработкам различных методов поверхностного легирования металлов и сплавов, в частности к электроискровому легированию (ЭИЛ), разработанному Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко [1].

ЭИЛ обладает рядом преимуществ по сравнению с объёмным и другими методами поверхностного легирования. Он позволяет получать покрытия из любых токопроводящих металлов и сплавов, не требует предварительной тщательной подготовки поверхности, даёт возможность производить обработку отдельных частей готовых конструкций, отсутствует нагрев детали в процессе легирования. Под действием проходящего тока идёт дополнительная диффузия материала покрытия в глубь образца. Металлы механически и химически реагируют между собой с образованием твёрдого раствора и возможных интерметаллидов. Тем самым обеспечиваются хорошее сцепление поверхностного слоя с основой и внедрение материала покрытия на довольно большую величину без высокотемпературного отжига [1, 2].

Однако методом электроискровой металлизации получить гладкие и сплошные покрытия довольно сложно. Последнее обстоятельство существенно ограничивало использование метода ЭИЛ для получения коррозионно-стойких покрытий.

Известно, что при катодном легировании защитный эффект можно обеспечить и несплошным покрытием, так как он обусловлен электрохимическим механизмом [3].

Цель данной работы – изучение возможности использования метода ЭИЛ титана палладием для повышения его коррозионной стойкости в горячих растворах серной кислоты.

Титан обладает хорошими технологическими свойствами, повышенной прочностью, легко пассивируется во многих средах и, как правило, вследствие низких значений тока в пассивном состоянии имеет высокую коррозионную стойкость. Кроме того, характеризуется низкими значениями тока пассивации и высокими положительными значениями потенциала питтингообразования. Однако нестойкость титана в растворах неокислительных кислот существенно снижает область его применения в качестве конструкционного материала [4].

Известно, что наиболее эффективными катодами являются металлы платиновой группы. В данной работе в качестве катодной присадки был выбран палладий, так как он обладает высокой катодной эффективностью, дешевле других металлов платиновой группы, достаточно распространён.

Методика эксперимента

Электроискровое легирование титана ВТ1-0 палладием проводили на промышленных установках типа «Элитрон» и «ЭФИ», разработанных Институтом прикладной физики АН Молдовы.

Для определения оптимальных условий ЭИЛ титана палладием изучали влияние параметров искрового разряда (режимов), удельного времени легирования, состава межэлектродной среды и способа сканирования электрода-инструмента на содержание палладия в легированном слое и скорость коррозии палладированного титана.

Для изучения динамики формирования поверхностных слоёв получена зависимость прироста массы катода (титанового образца) и убыли массы анода (палладия) от времени ЭИЛ для различных режимов обработки (рис. 1).

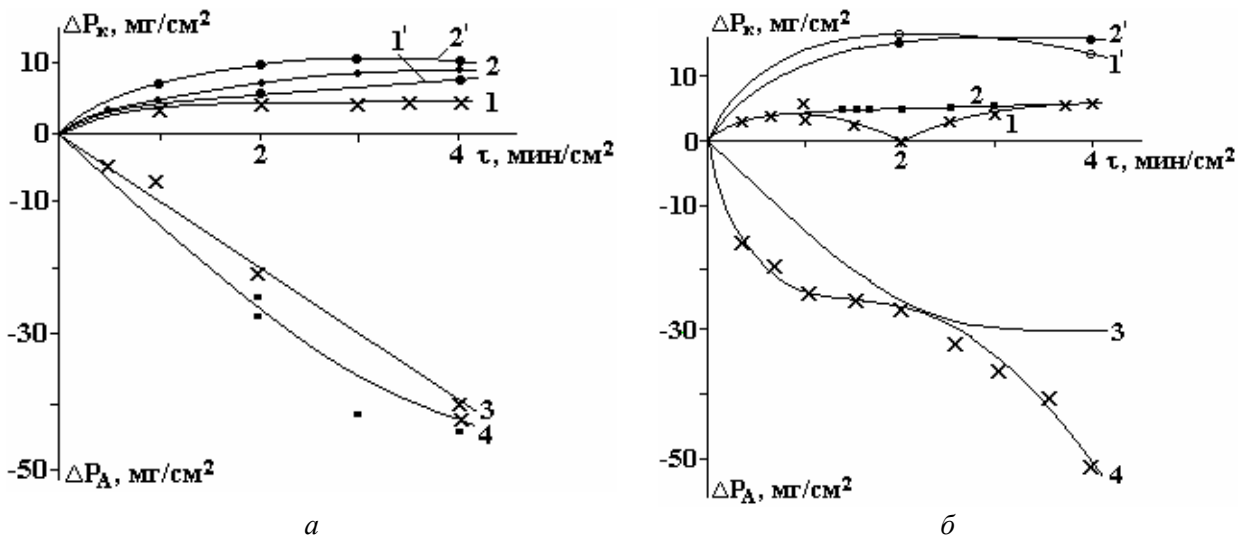


Рис. 1. Зависимость изменения массы титанового образца ΔP_K (кривые 1, 2), изменения содержания палладия в легированном слое ΔP_K (кривые 1', 2') и убыли массы палладиевого электрода ΔP_A (кривые 3, 4) от времени электроискрового легирования: а – в «мягких» режимах; б – в «жестких» режимах

Данные по приросту массы катода сравнивали с истинным содержанием палладия в легированном слое, которое определяли фотоколориметрическим анализом [5]. Палладий и титан-палладиевые фазы переводили в раствор методом анодной гальваностатической поляризации постоянным током в 10% соляной кислоте [6].

Коррозионные испытания проводили на цилиндрических образцах или образцах в форме параллелепипеда площадью 1–3 см² с резьбовым отверстием в торце для крепления металлического контакта, который изолировали от раствора посредством тефлоновой трубки и шайб. Опыты проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке при 100°C в атмосфере воздуха в 10, 20, 30 и 40% растворах H₂SO₄ (марок х.ч. или ч.д.а.). Объем раствора в ячейке – 100 мл. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода и пересчитывали по отношению к стандартному водородному электроду. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5827.

Фазовый состав палладированного титана определяли на дифрактометре «Дрон-2». Распределение палладия по поверхности и по глубине исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (РСМА) на приборе «Самебах».

Результаты и их обсуждение

Из графика видно, что при легировании в «мягких» режимах (энергия разряда 0,03 – 0,1 Дж) содержание Pd (рис. 1,а, кривые 1', 2') в поверхностном слое несколько выше (на 1,7–2,7 мг/см²), чем привес катода, и возрастает во времени от 3,4 до 11 мг/см². Потери палладиевого анода с увеличением времени обработки непрерывно возрастают, примерно линейно (рис. 1,а, кривые 3, 4).

При легировании в «жестких» режимах (энергия разряда 0,1–6,4 Дж) содержание Pd в поверхностном слое меняется от 13,3 до 16,4 мг/см² (рис. 1,б, кривые 1', 2'), оно выше, чем при искровой обработке в «мягких» режимах, и значительно превосходит привес катода (рис. 1,б, кривые 1, 2). Кривые эрозии палладиевого анода имеют нелинейный характер (рис. 1,б, кривые 3, 4).

С увеличением длительности легирования свыше 2 мин/см² в «мягких» режимах содержание Pd в легированном слое возрастает незначительно (от 5,6 до 8,6 мг/см²), а в «жестких» режимах снижается от 16,4 до 14,3 мг/см², в то время как общий расход палладиевого электрода непрерывно возрастает во времени.

Уменьшение привеса катода во времени может быть связано:

- 1) со значительным испарением и разбрызгиванием жидкой фазы материала;
- 2) с эрозией титановой подложки, возрастающей с увеличением энергии разряда;
- 3) с резким изменением свойств поверхностных слоёв катода вследствие образования в процессе ЭИЛ интерметаллидов, окислов, твёрдых растворов, структурных изменений, что приводит к изменению характера эрозии [2].

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в состав поверхностных фаз палладированного титана входят Pd, интерметаллические соединения Ti и Pd различного состава (Ti₂Pd, Ti₂Pd₃, Ti₃Pd₅, TiPd, TiPd₂) Ti и его окислы (Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂) [7].

По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), Pd-содержащие фазы и Pd распределяются по поверхности несплошным неоднородным слоем.

Микроструктурные исследования и данные РСМА поперечных шлифов показали (рис. 2), что при электроискровом палладировании титана на его поверхности формируется белый слой, толщина которого меняется в среднем от 5 до 30 мкм и зависит от режима и удельного времени легирования. В состав белого слоя входят Pd, Ti, а также в незначительных количествах углерод, кислород и, очевидно, азот. Затем наблюдается переходная зона – подслоя (толщиной ≈ 40 мкм) – область термического воздействия импульсных разрядов. Диффузионного проникновения Pd в эту область не происходит.

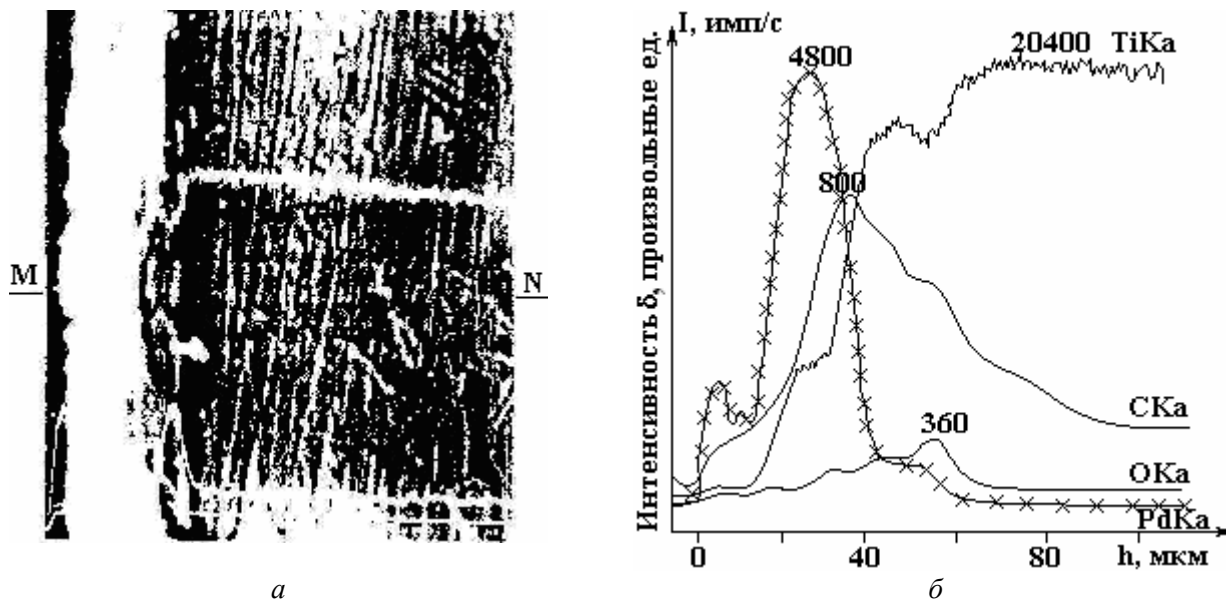


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поперечного шлифа образца титана с электроискровым палладиевым покрытием: увеличение 800 (а); изменение содержания палладия, титана, углерода и кислорода по глубине образца, определённое РСМА (б). MN – линия сканирования

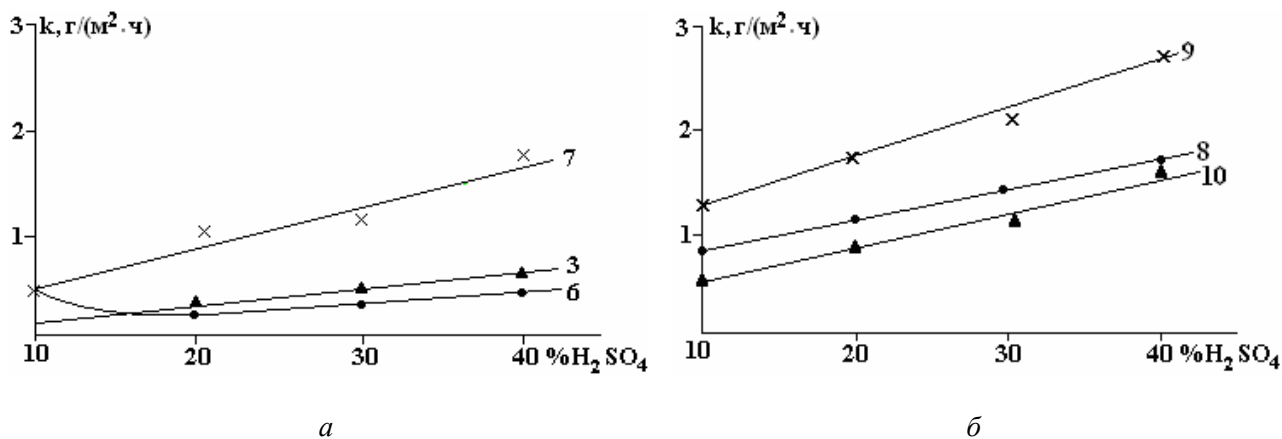


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями от концентрации H₂SO₄ при 100°C: а – палладирование в «мягких» режимах; б – палладирование в «жёлтых» режимах. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Кривые 3, 6, 8, 10 соответствуют удельному времени легирования 2 мин/см²; кривые 7, 9 – 4 мин/см². Время испытаний – 5–10 ч

Результаты коррозионных и электрохимических испытаний в 10% серной кислоте при 100°C показали, что независимо от параметров разряда и времени легирования все образцы в данных условиях находятся в пассивном состоянии. Их потенциалы коррозии изменяются от 0,2 до 0,77 В (табл. 1). Скорость коррозии снижается на 1–2 порядка и изменяется от 0,08 до 1,33 г/(м²·ч). Титан в данных условиях активно растворяется со скоростью 18,7 г/(м²·ч) при потенциале -0,56 В.

С увеличением концентрации кислоты до 40% скорость коррозии возрастает до 2,6 г/(м²·ч), однако и в таких агрессивных условиях она почти на два порядка меньше, чем у Ti, у которого скорость коррозии составляет примерно 200 г/(м²·ч) (рис. 3).

У образцов, легированных в «жестких» режимах, скорость коррозии выше, несмотря на высокое содержание Pd в легированном слое. В «жестких» режимах интенсивность массопереноса возрастает, однако качество сформированных слоёв при этом снижается вследствие появления пор, трещин, прижогов.

Таблица 1. Влияние режима (10% H₂SO₄, 100⁰C) и удельного времени (10 ч) электроискрового легирования титана палладием на содержание палладия в легированном слое, его потенциал и скорость коррозии

№ Образца,	Тип установки, режим легирования	Максимальная энергия разряда, Дж	Удельное время легирования, мин/см ²	Содержание Pd, мг/см ²	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Потенциал коррозии, В
1	«Элитрон-10» 2, «мягкий»	0,10	0,5	3,4	0,08	0,51
2			1	6,4	0,24	0,44
3			2	11,3	0,34	0,42
4			3	11,0	0,18	0,41
5			4	10,1	0,47	0,40
6	«Элитрон-14» «мягкий»	0,03 ÷ 0,05	2	5,6	0,19	0,44
7			4	8,6	0,54	0,38
8	«Элитрон-14» «жесткий»	0,08 ÷ 0,15	2	16,4	0,92	0,22
9			4	13,3	1,33	0,20
10	«Элитрон-22» «жесткий»	0,42	2	15,1	0,52	0,38
11			4	15,6	0,63	0,38
12	«ЭФИ-46А» 1, «мягкий»	0,03	1 ÷ 2	3,3	0,10	0,77
13	«ЭФИ-46А» 2, «мягкий»	0,09	1	4,7	0,11	0,67
14			2	6,4	0,17	0,44
15	«ЭФИ-46А» 4, «жесткий»	0,84	0,3	2,7	0,85	0,30
16			1	6,7	0,40	0,42
17			2	8,9	0,52	0,42
18	«ЭФИ-46А» 6, «жесткий»	6,4	1 ÷ 2	-	0,59	0,38
Ti	–	–	–	–	18,70	-0,56
Pd	–	–	–	–	0,00	0,79

Увеличение длительности легирования от 2 до 4 мин/см² приводит к снижению коррозионной стойкости, особенно в случае легирования в «жестких» режимах. Это, вероятно, связано с разрушением образующегося в процессе легирования обогащённого Pd слоя Ti вследствие возрастания остаточных и термических напряжений выше предела прочности этого слоя в результате многократного воздействия электрических импульсов [2].

Длительные коррозионные испытания в 10% серной кислоте при 100⁰C показали, что наибольшим ресурсом защитного действия – 350 часов – обладали образцы, легированные в «мягких» режимах с удельным временем обработки 1–2 мин/см². Палладиование в «жестких» режимах и увеличение длительности обработки до 4 мин/см² приводит к снижению ресурса защиты до 260 часов.

Таким образом, благодаря высокой катодной эффективности электроискровых палладиевых покрытий, а именно Pd и интерметаллидов, Ti находится в пассивном состоянии (его потенциалы 0,2–0,77 В). В то же время эта область является катодной для Pd, в данных условиях ионы палладия в раствор не переходят [8].

Было исследовано влияние состава межэлектродной среды (вакуума, аргона, воздуха) и способа перемещения электрода относительно легируемой поверхности (механизированного и ручного) на формирование покрытия и его коррозионную стойкость [9]. Продольную скорость перемещения образца относительно электрода–инструмента выбирали исходя из необходимого условия – получения равномерного слоя по всей обрабатываемой поверхности – каждый последующий разряд должен происходить после смещения оси образца на четверть диаметра катодной лунки. Число проходов электрода–инструмента равнялось 10.

Установлено, что при легировании механизированным способом в Ar и на воздухе у нанесенного слоя одинаковый фазовый состав (Pd, TiPd и Ti₃Pd₅), содержание Pd в легированном слое и привес образцов имеют близкие значения, почти одинакова эрозия анода (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава межэлектродной среды (атмосферы) и способа сканирования электрода на содержание палладия в легированном слое, его фазовый состав и скорость коррозии палладированного титана. Время испытаний – 15 часов

Способ сканирования	Состав среды	Привес катода Ti, мг/см ²	Содержание Pd, мг/см ²	Эрозия анода Pd, мг/см ²	Скорость коррозии, г/(м ² · ч)	Рентгенофазовый анализ
Механизированный	Вакуум, 0,0133 МПа	3,63	6,06	7,89	0,06	Ti ₂ Pd ₃ , Ti
	Аргон, 0,5054 МПа	8,06	8,13	12,49	0,008	Pd, Ti ₃ Pd ₅ , TiPd, Ti
	Воздух	6,58	6,71	12,09	0,012	Pd, Ti ₃ Pd ₅ , TiPd, Ti, Ti ₂ O ₃
Ручной	Воздух	3,88	3,40	8,00	0,1	Ti ₃ Pd ₅ , TiPd, Ti

У образцов, легированных в вакууме, фазовый состав более однороден (Ti₂Pd₃ и Ti), содержание Pd в 1,5 раза выше привеса образцов. Это связано, вероятно, с возрастанием эрозии Ti за счёт увеличения в вакууме скорости испарения металла с поверхности в зоне разряда. Кроме того, при уменьшении давления воздуха ухудшаются условия теплоотвода в окружающую среду, что способствует более длительному сохранению высоких температур в зоне разряда [2].

Наиболее обогащённые Pd покрытия, содержащие 8,13 мг/см² Pd, формируются при ЭИЛ в атмосфере Ar. Это, возможно, связано с отсутствием взаимодействия материалов электродов с компонентами среды, в частности с отсутствием окислительных процессов, а также с изменениями, происходящими в самом канале разряда. Вследствие низкой электропроводности Ar пробой межэлектродного промежутка может происходить на расстояниях, при которых перенос Pd на Ti возрастает [2].

У образцов, легированных на воздухе и в вакууме, содержание Pd составляло 6,71 и 6,06 мг/см² соответственно, но при этом эрозия анода в вакууме почти в 2 раза меньше.

У образцов, легированных на воздухе при ручном сканировании, содержание Pd, как правило, было почти в 2 раза ниже (3,4 мг/см²), чем при механизированном проведении процесса. Это, по-видимому, связано с менее равномерным по сравнению с механизированным способом перемещения электрода-инструмента по легируемой поверхности, что приводит к неравномерному распределению легирующего компонента.

Длительные испытания показали, что образцы, легированные механизированным способом, начинали активироваться лишь через 960 часов испытаний, а легированные при ручном сканировании – через 260–350 часов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в процессе коррозии происходит изменение фазового состава поверхностного слоя. Так, после 600 часов испытаний образца, легированного в Ar, на его поверхности были обнаружены более насыщенные палладием фазы (Pd, TiPd₂) по сравнению с зафиксированными в начале коррозионных испытаний (Pd и Ti₃Pd₅). Это свидетельствует о растворении в начале коррозионных испытаний менее насыщенных Pd фаз и накоплении на поверхности Ti дисперсного Pd и более обогащённых Pd фаз.

Таким образом, механизированное сканирование позволяет увеличить почти в 3 раза длительность нахождения Ti в пассивном состоянии по сравнению с ручным, что связано, по-видимому, с большим содержанием Pd в легированном слое и более равномерным его распределением. Легирова-

ние в атмосфере Ag позволяет получать покрытия, наиболее обогащённые палладием и обладающие максимальной коррозионной стойкостью.

Ограниченность толщины легированного слоя (в среднем от 5 до 30 мкм) может приводить в агрессивных условиях к подтравливанию Pd и потере его контакта с титаном, что вызовет депассивацию и повышение скорости коррозии образцов.

Для внедрения Pd в Ti на большую глубину образцы палладированного Ti подвергали отжигу в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при 1150°C в течение 30, 60 и 180 мин.

Рентгенофазовым анализом установлено, что на поверхности палладированного Ti после отжига присутствуют менее обогащённые палладием интерметаллиды Ti_2Pd и Ti [10].

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что распределение Pd по поверхности после отжига стало более равномерным (рис. 4). Содержание Pd в поверхностном слое снижалось (рис. 5). Так, после отжига в течение 30 минут интенсивность аналитической линии L_{α} Pd уменьшалась в 5 раз. Глубина проникновения Pd в глубь Ti после отжига возрастала. На неотожжённых образцах она равнялась в среднем 5–30 мкм. После 30 минут отжига достигала 130–150 мкм, а после 60 минут – 180–200 мкм. У образцов после 3 часов отжига Pd был обнаружен на глубине ≈ 750 мкм. Следует отметить, что отжиг сопровождается значительным ростом зерна титановой подложки, поэтому увеличивать время термообработки более чем на час не целесообразно. В процессе отжига Pd проникает в глубь Ti неравномерно, на рентгеноспектраграммах наблюдаются пики, соответствующие местным скоплениям Pd или интерметаллидов по границам зёрен или блоков в кристалле, поскольку границы зёрен, по-видимому, являются поставщиками вакансий, облегчающих диффузию.

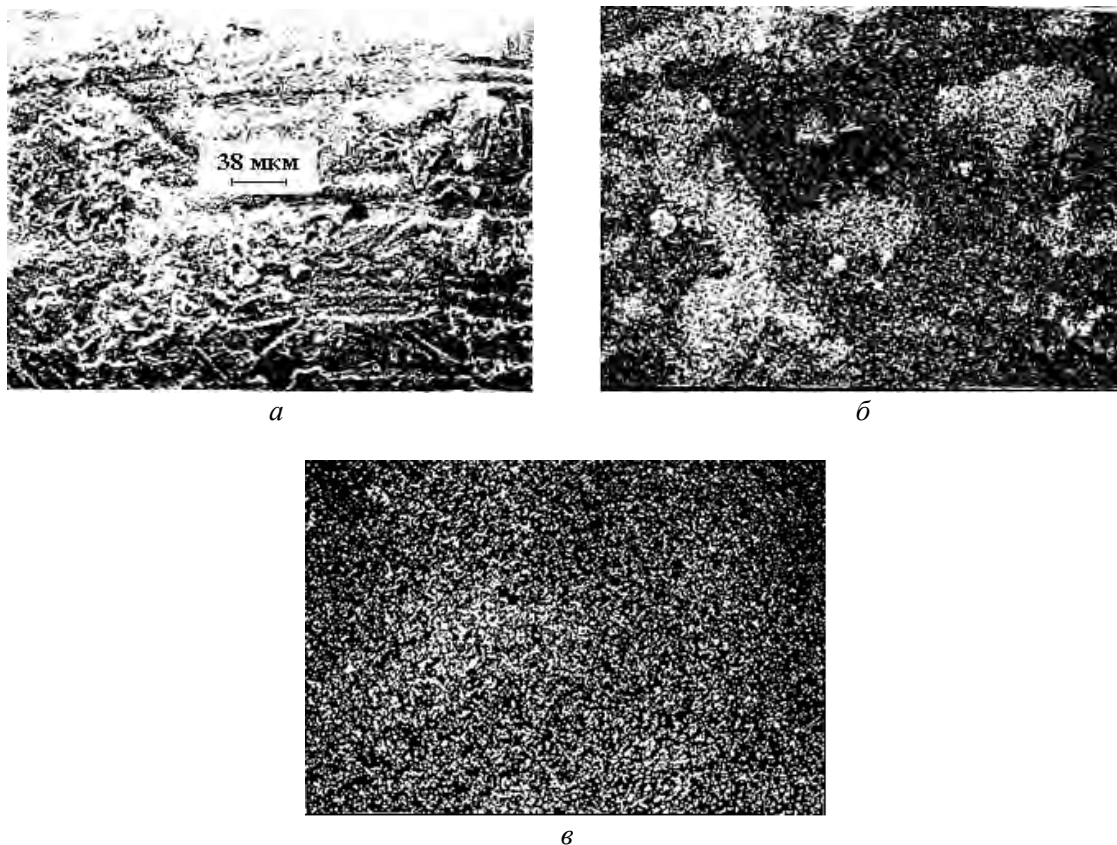


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности титана с электроискровым палладиевым покрытием: а – общий вид; б, в – то же место в рентгеновских лучах палладия; а, б – до, в – после отжига

Скорость коррозии у образцов после отжига 10% H_2SO_4 при 100°C в первые 5–10 часов испытаний снижалась в 2,5–3 раза по сравнению с неотожжёнными и равнялась $0,03\text{--}0,08 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ у образцов, легированных в «мягких» режимах, и $0,12\text{--}0,14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ у легированных в «жёстких» режимах. У неотожжённых – $0,1\text{--}0,2 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и $0,3\text{--}0,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. С увеличением длительности испытаний скорость коррозии возрастает, и к 700 часам она достигает $1,3 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, однако и в этом случае скорость коррозии остаётся более чем на порядок ниже, чем у Ti без покрытия. Активация образцов происходит после 980 часов коррозии, тогда как неотожжённый палладированный титан активировался уже через

250–350 часов испытаний. Увеличение скорости коррозии в процессе длительных коррозионных испытаний, возможно, связано с образованием в процессе отжига протяжённого по глубине диффузионного профиля с непрерывно падающей концентрацией Pd. В начале коррозионных испытаний ионы Ti переходят в раствор из более обогащённых палладием и более коррозионно-стойких фаз. По мере растворения этих фаз с увеличением длительности нахождения образцов в коррозионном растворе переход ионов Ti будет происходить из всё менее обогащённых палладием и соответственно менее коррозионно-стойких фаз, пока концентрация Pd будет достаточной для поддержания пассивного состояния.

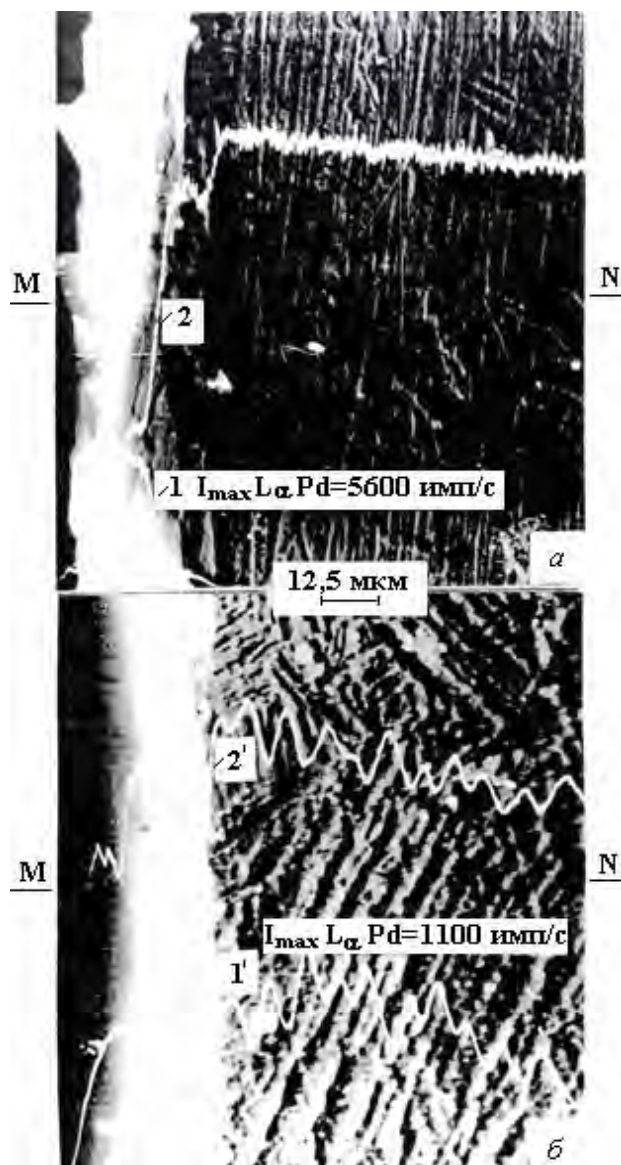


Рис. 5. Изменение содержания палладия (1, 1') и титана (2, 2') по глубине образца; а, б – до, после отжига. MN – линия сканирования

Было исследовано влияние химико-термической обработки путём анодного нагрева в электролитной плазме (АНЭП) на коррозионные свойства палладированного Ti. В качестве электролита при АНЭП использовали раствор, состоящий из 15% NH_4Cl и 10% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. АНЭП даёт возможность существенно сократить (до нескольких минут) время термической обработки по сравнению с диффузионным отжигом [11].

Рентгеновский фазовый анализ и данные РСМА поверхности и поперечных шлифов показали, что при АНЭП палладированного Ti на его поверхности образуются сложные по составу покрытия, содержащие Pd, интерметаллиды различного состава (Ti_2Pd , Ti_2Pd_3 , TiPd_2), карбиды и оксикарбиды титана (TiC_xO_y). Распределение Pd по поверхности после электролитно-плазменной обработки не становится равномерным. Изучение распределения элементов по глубине образцов показало, что в

процессе анодного нагрева не происходит формирования профиля Pd, подобного диффузионному (рис. 6). Покрытия чётко отделены от основы.

На чистом титане в результате обработки формируется сплошной, довольно равномерный по толщине, светлый, не травящийся собственно оксикарбидный слой толщиной ≈ 3 мкм (рис. 6,а). На образце обработанного в плазме палладированного Ti покрытие неоднородно по составу и неодинаково по толщине (рис. 6,б). В его состав входят Pd-содержащие фазы и оксикариды [12]. Роста зерна титановой подложки в процессе химико-термической обработки не происходит.

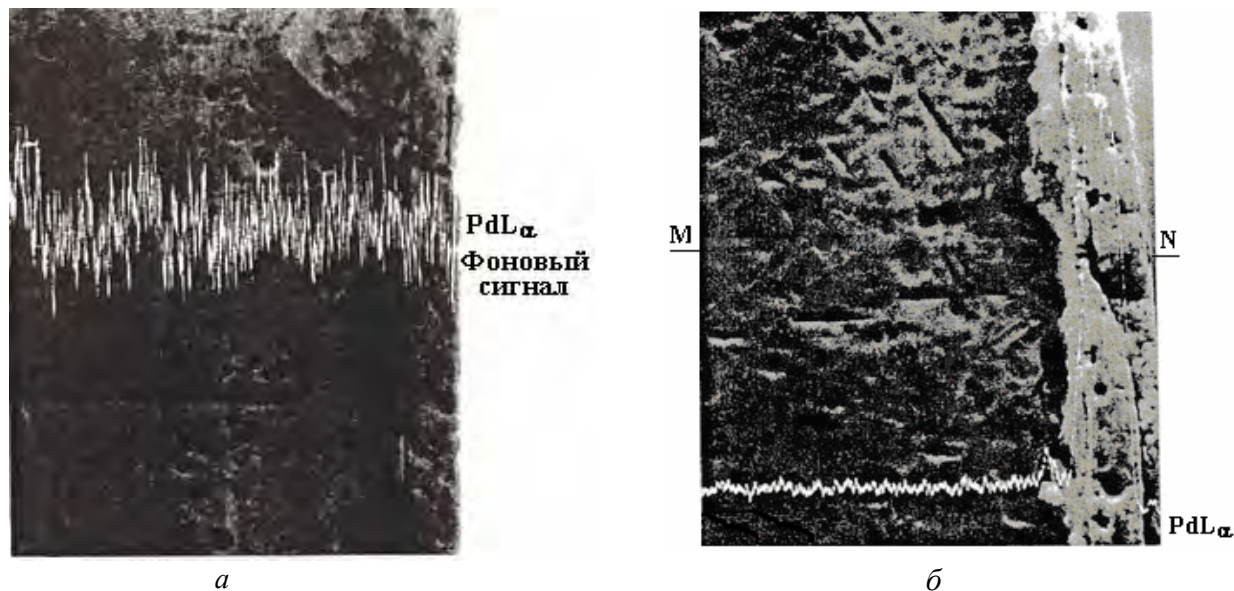


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поперечных шлифов образцов титана (а) и палладированного титана (б), подвергнутых анодному нагреву в электролитной плазме (160 В, 3 мин, охлаждение на воздухе). Увеличение 1000. MN – линия сканирования

Показано, что после химико-термической обработки палладированного титана содержание Pd уменьшалось в легированном слое \approx на $2,5 \text{ мг/см}^2$ и составляло в зависимости от режима искровой обработки $4,05\text{--}6,37 \text{ мг/см}^2$. Наблюдалось также снижение шероховатости образцов за счет анодного растворения поверхностного слоя. Оба фактора связаны, по-видимому, со специфической эрозией образцов.

Потенциалы коррозии химико-термически обработанного палладированного титана в 10% H_2SO_4 при 100°C устанавливаются в области пассивности титана и равны $0,45\text{--}0,65 \text{ В}$. Они того же порядка, что и у палладированного титана до анодного нагрева, а скорость коррозии при этом снижается более чем на порядок и составляет тысячные и сотые доли $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Согласно анализу раствора в пределах 5-часовых испытаний скорость оставалась постоянной и определялась переходом в раствор ионов Ti. Ионы Pd в растворе обнаружены не были. Длительные коррозионные испытания показали, что скорость коррозии возрастает с увеличением времени коррозии, однако и после 400 часов коррозии она оставалась довольно низкой ($0,086 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$); потенциалы коррозии не выходили из глубоко пассивной области ($0,4\text{--}0,7 \text{ В}$).

Чистый Ti после анодного нагрева переходит в пассивное состояние, массовых потерь в течение 6 часов испытания обнаружено не было, что указывает на высокую коррозионную стойкость оксидно-карбидных слоёв, формирующихся на Ti в процессе плазменной обработки. Однако после нанесения глубокой царапины на поверхность химико-термически обработанных образцов чистого и палладированного титана первый активировался, в то время как палладированный оставался в пассивном состоянии.

Таким образом, пассивное состояние и высокая коррозионная стойкость химико-термически обработанного палладированного титана связаны с присутствием в покрытии как палладийсодержащих, так и оксидно-карбидных фаз. Первые, благодаря их высокой катодной эффективности, способствуют установлению и поддержанию стабильного пассивного состояния, осуществляют электрохимическую защиту Ti. Оксидно-карбидные слои, благодаря своей высокой коррозионной стойкости, осуществляют кроющее защитное действие, то есть играют экранирующую роль. Их присутствие в

порах и несплошностях электроискровых палладиевых покрытий существенно уменьшает площадь непокрытых участков.

Заключение

Показано, что легирование поверхности титана палладием электроискровым методом повышает его коррозионную стойкость на 1÷2 порядка в растворах серной кислоты при повышенной температуре, что обусловлено присутствием в составе покрытия Pd и интерметаллидов Ti-Pd, переводящих титан в пассивное состояние. Установлено, что содержание Pd в легированном слое зависит от энергии разряда и удельного времени электроискровой обработки.

Установлено, что механизированное ЭИЛ палладием по сравнению с ручным позволяет значительно увеличить стойкость титана, что связано с большим содержанием Pd в поверхностном слое и более равномерным его распределением. Механизированное легирование в вакууме, аргоне и на воздухе показало, что наиболее обогащённые палладием покрытия формируются в атмосфере аргона.

В процессе ЭИЛ титана палладием на его поверхности формируются многокомпонентные покрытия со сложной структурой. В их состав входят Ti, Pd, интерметаллиды различного состава системы Ti-Pd, оксиды, карбиды, нитриды, оксикарбиды и оксинитриды титана. Толщина и состав слоёв зависят от условий ЭИЛ и электролитно-плазменной обработки.

Выявлено, что устанавливающиеся на палладированном Ti потенциалы коррозии находятся в области потенциалов, являющейся катодной для интерметаллидов и Pd. В этих условиях Pd в раствор не переходит. Скорость коррозии палладированного титана в пассивном состоянии определяется скоростью растворения Ti из интерметаллидов и Ti из непокрытых палладием участков при устанавливающихся потенциалах коррозии.

Обнаружено, что отжиг в вакууме при 1150° повышает коррозионную стойкость Ti в 2÷2,5 раза вследствие более равномерного распределения Pd-содержащих фаз и образования протяжённого диффузионного профиля Pd в титане.

Химико-термическая обработка путём АНЭП приводит к повышению коррозионной стойкости более чем на порядок, что связано с формированием смешанных палладийсодержащих и оксидно-карбидных слоёв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электроискровая обработка токопроводящих материалов*. М.: Изд. АН СССР, 1968. 182 с.
2. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинёв: Штиинца, 1985. 196 с.
3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. *Открытия в СССР*. М.: Гос. комитет СССР по делам изобретений и открытий, 1973. (165) с. 25.
4. Томашов Н.Д. *Титан и коррозионно-стойкие сплавы на его основе*. М.: Metallurgia, 1985. 80 с.
5. Пономарёв А.И., Быковская Ю.И., Веселаго Л.И. *Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома*. М.: Наука, 1979. С. 26–28, 169–170.
6. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Чукаловская Т.В. О накоплении палладия в сплавах титан-палладий при их коррозии и самопассивации в серной кислоте. Исследование процессов самопассивации сплавов Ti-Pd и накопления палладия на их поверхности при коррозии в растворах серной кислоты. *Защита металлов*. 1971, 7(3), 279–283.
7. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Плавник Г.М., Хрусталёва Г.Н., Томашов Н.Д. Влияние условий электроискрового легирования поверхности титана палладием на состав образующихся фаз и коррозионную стойкость титана. *Защита металлов*. 1988. 24(1), 53–59.
8. Корниенко Л.П., Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Электрохимическое и коррозионное поведение интерметаллидов состава Ti₂Pd и TiPd и титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями. *Защита металлов*. 1993, 29(3), 359–367.
9. Корниенко Л.П., Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Буков К.Г., Федотов Л.Н. Влияние условий электроискрового легирования (состава газовой среды и способа электросканирования) на коррозионную стойкость палладированного титана. *Электронная обработка материалов*. 1992, (2), 9–12.
10. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Топала П.А., Залавутдинов Р.Х., Плавник Г.М., Хрусталёва Г.Н., Томашов Н.Д. Влияние отжига на коррозионное поведение титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями. *Защита металлов*. 1990, 26(3), 433–437.
11. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. Нагрев металлов в электролитной плазме. Кишинёв: Штиинца, 1988. 216 с.

12. Корниенко Л.П., Дураджи В.Н., Чернова Г.П., Гитлевич А.Е., Залавутдинов Р.Х., Хрусталёва Г.Н., Плавник Г.М. Повышение коррозионной стойкости титана с электроискровым палладиевым покрытием путем анодно-плазменного нагрева в водном электролите. *Защита металлов*. 2003, **39**(1), 45–52.

Поступила 15.07.10

После доработки 27.10.10

Summary

It is shown, that electric-spark alloying of the titanium surface by palladium helps to enhance its corrosion stability in 10–40 % solutions H_2SO_4 at $100^\circ C$ by 1–2 orders of magnitude. Mechanized alloying, as well as additional heat treatment of electric-spark palladium coated titanium (annealing in vacuum and electrothermal treatment in electrolytic plasma) significantly raise its corrosion stability.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ СПЛАВАМИ Ni-Cr-Al ОТ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ЭЛЕКТРОДОВ

А.В. Паустовский, Р.А. Алфинцева, В.Е. Шелудько, Т.В. Куринная, В.С. Терещенко

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина, dep65@ipms.kiev.ua*

Введение

При исчерпании ресурсов прочности материалов используют разные технологии упрочнения и восстановления рабочих поверхностей, вследствие чего увеличивается ресурс работы основного материала. В этом случае наиболее эффективным является метод электроискрового легирования (ЭИЛ) компактным электродом. При выборе материала электрода учитываются два основных фактора: его химический состав, определяющий функциональное назначение покрытия, а также структурное состояние, зависящее от технологии изготовления электрода.

Основной принцип создания электродных материалов для износостойких покрытий - условие гетерогенности их структуры [1, 2]. Одним из вариантов такой структуры является наличие эвтектики, состоящей из твердых растворов на основе металлов с высокой растворимостью в подложке и фаз с высокой твердостью [3, 4].

Анализ литературных данных показал, что результаты исследования зависимости коэффициентов массопереноса при ЭИЛ от структуры электродов носят ограниченный характер.

Материалы и методика эксперимента

С учетом указанного принципа создания материалов для износостойких покрытий в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины разработали компактные электроды системы Ni-Cr-Al. Содержание в них Ni, Cr и Al находится в области тройной эвтектики. Электроды следующего состава мас. %: Ni – 50,3; Cr – 40,2; Al – 9,5 (далее 4А) – были изготовлены с использованием следующих технологий: литья, импульсного горячего прессования (ИГП) и спекания. Это дало возможность получить различные структуры и определить их влияние на кинетику массопереноса при ЭИЛ легировании стали 45.

Разработанные сплавы систем Ni-Cr-Al, Ni-Cr-NiAl предназначены для восстановления деталей, износ которых превышает 100 мкм и больше. Исследования [5] показали, что микротвердость этих сплавов в зависимости от их состава находится в интервале 6–12 ГПа. Износ при сухом трении скольжения при удельной нагрузке 0,6 МПа и скорости движения контртела (сталь 65Г) 10 м/с достигает значений 5–12 мкм/км, коэффициент трения - 0,27–0,29. Микротвердость электроискровых покрытий из этих сплавов достигает 8–10 ГПа, износ – 6–14 мкм/км в зависимости от состава, толщина покрытий – 0,7–1,2 мм [6].

Сплавы Ni-Cr-Al выплавлялись в электропечи сопротивления в алундовых тиглях с использованием в качестве шихты никеля Н-О, хрома ЭРХ-О, высокочистого алюминия 9-995. Электроды получали методом литья из расплава в виде стержней \varnothing 4–7 мм.

ИГП этих сплавов проводили в две стадии: спекание порошковой смеси никеля ПНЭ, хрома ПХМ, а также алюминия ПАР-41 и последующее прессование в закрытой пресс-форме с максимальным импульсным ударом под давлением 100–1200 МПа и при температуре 1300 °С. Полученные по такой технологии образцы имели плотность 98–99%.

В связи с тем, что спеченные сплавы системы Ni-Cr-Al проявляли значительную деформацию в результате плавления алюминия, вместо последнего использовали интерметаллид NiAl, имеющий высокую температуру плавления. Были исследованы следующие композиции: 4АС1 (Ni-33; Cr-41; NiAl-26) мас. %; 4АС2 (Ni-39; Cr-35; NiAl-26) мас. %; 4АС3 (Ni-32; Cr-40; Al-2; NiAl-26) мас. %. Соотношение Ni, Cr и NiAl соответствовало составу сплава 4А. Смеси порошков никеля, хрома и интерметаллида NiAl спекались в вакууме в течение двух часов при температуре 1070 °С, что составляло 0,8 $T_{пл}$ эвтектического сплава Ni-Cr-NiAl. Плотность образцов после спекания составляла 82–88%.

Микроструктуру полученных электродов изучали на микроскопе «Neophot-32». Рентгеновские исследования выполнялись на установке «ДРОН-3М» с использованием фильтрованного K_{α} -излучения меди.

Расшифровку дифрактограмм определяли с помощью картотеки ASTM. Электроискровое легирование проводилось на установке ЭФИ-46А при следующем режиме: частота колебания вибратора - 100 Гц, сила тока короткого замыкания $I_{к.з.} = 1,5$ А, время обработки - 10 мин/см². Коэффициент массопереноса $K = \Delta k / \Delta a$ находили посредством определения следующих параметров: удельной эрозии анода Δa , удельного привеса катода Δk , измеренного за каждую минуту обработки 1 см² стали 45.

Результаты и обсуждение

Микроструктура сплава 4А, полученного методами литья и ИГП, а также сплава 4АС1, полученного методами спекания и ИГП, приведена на рис. 1. В литом сплаве 4А (рис. 1,а) наблюдается структура тройной эвтектики. Микроструктура горячепрессованного (ИГП) и спеченного сплавов (рис. 1,б,в) представляет смесь трех фаз: светлой, серой и темной. Микроструктура сплава 4АС1, полученного методом ИГП, отличается от структур спеченного и горячепрессованного сплава 4А меньшими размерами фазовых составляющих, ее можно охарактеризовать как мелкозернистую структуру. По данным рентгенофазового исследования, во всех сплавах наблюдаются три основные фазы γ -, α - и β -твердых растворов на основе никеля, хрома и интерметаллида NiAl.

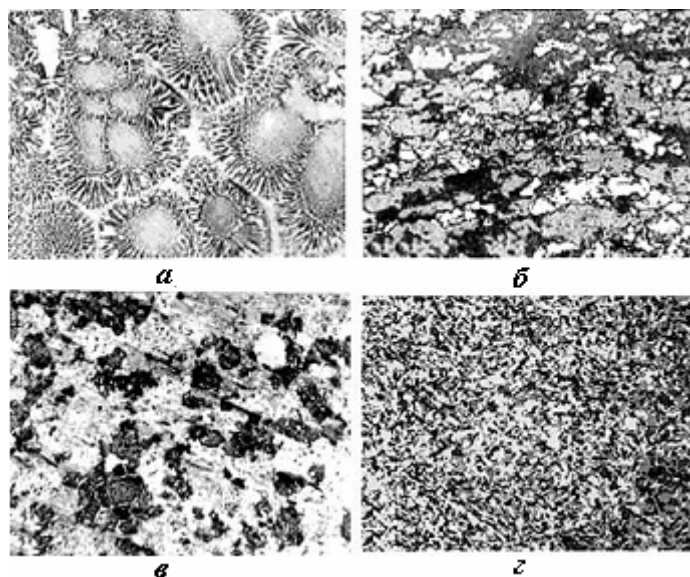


Рис. 1. Микроструктура сплава 4А (а – литой, б – горячепрессованный) и сплава 4АС1 (в – спечённый, г – ИГП), $\times 500$

Проведенные исследования кинетики ЭИ легирования сплавами 4А (литой и горячепрессованный), а также спеченными сплавами 4АС1, 4АС2, 4АС3 (рис. 2) свидетельствуют, что эрозия спеченных сплавов (рис. 2,а,б,в) в 2–4 раза выше эрозии сплава 4А в литом и горячепрессованном состоянии (рис. 2,г,д).

Общепринятой модели процесса электроискрового легирования, которая позволяла бы объяснить явление, возникающее во время одного цикла обработки, в настоящее время не существует. Наиболее полно модель процесса электроискрового легирования изложена в работах основателя метода Б.Р. Лазаренко [7, 8]. Сущность этой модели состоит в том, что при сближении электродов напряжение электрического поля увеличивается. При определенном расстоянии между электродами возникает искровой электрический разряд, в результате чего образуются канал проводимости и пучок электронов, исходящих от катода и ударяющихся о поверхность анода. В результате воздействия энергии удара от анода отделяется капля расплавленного металла, которая движется к катоду. Капля нагревается, закипает и взрывается. Расплавленные частички оседают на катоде и кристаллизуются. Данная модель предполагает, что вещество в основном переносится в жидкокапельном состоянии. В литературе накоплено большое количество данных относительно эрозии различных материалов, и наиболее убедительно модель представлена в работе [9]. В соответствии с этой моделью масса выбрасываемого материала из анода определяется соотношением:

$$\gamma = qEft,$$

где γ – масса выбрасываемого материала, г; E – энергия единичного импульса, Дж; f – частота следования импульсов, Гц; q – коэффициент пропорциональности, определяемый физическими константами электрода, составом среды и длительностью импульса; t – время обработки, с.

В данном случае исходные электроды имеют один и тот же элементный состав и наносятся при одном и том же режиме ЭИЛ, но отличаются характером структуры (рис. 1), обусловленном технологией их изготовления. Отличие в исходной микроструктуре электродов и определяет различие в величине их эрозии. Кроме того, электроды, полученные методом спекания, содержат остаточную пористость, что также сказывается на величине значения эрозии. Очевидно, большие значения эрозии для спечённых сплавов объясняются менее прочной связью между отдельными фрагментами структуры, что и приводит к более сильному разрушению при электроискровом импульсе.

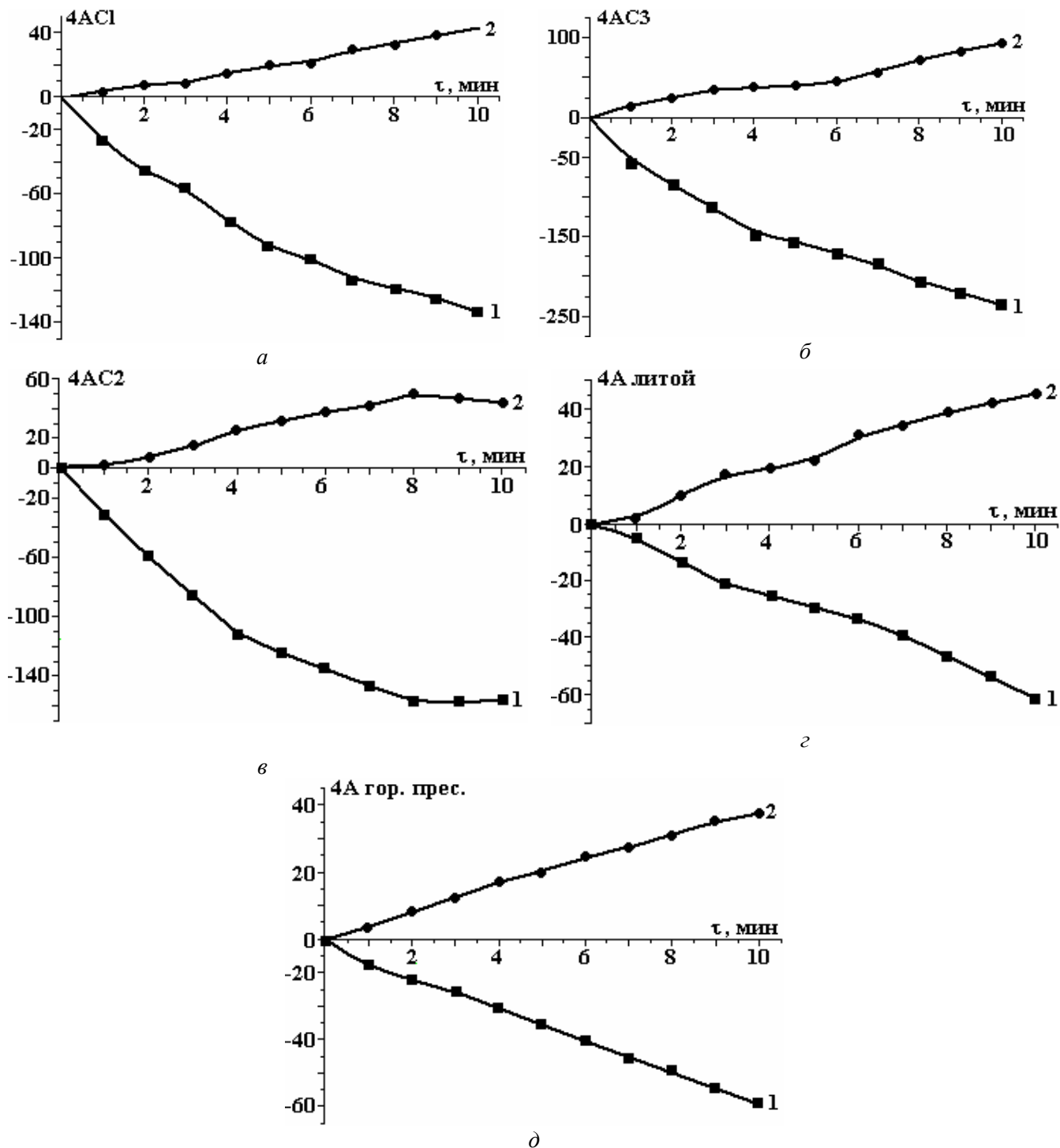


Рис. 2. Кинетические зависимости эрозии анода Δa , прироста массы катода Δk при ЭИЛ разными сплавами 1 см² стали 45 (время легирования $\tau=600$ с/см²): а – 4АС1, б – 4АС2, в – 4АС3, г – 4А литой, д – 4А горячее прессование. 1 – % (Δa , мг/см²); 2 – % (Δk , мг/см²)

Несмотря на большую массу эрозии, количество материала, который переносится на катод, практически не зависит от величины эрозии. Привес катода при легировании спечёнными сплавами 4АС1, 4АС2,

4АС3 мало отличается от привеса катода при легировании литым и горячепрессованным сплавами. Можно предположить, что относительно невысокий привес катода при легировании спеченными сплавами обусловлен тем, что большая часть эродированных частиц находилась в твердом состоянии, поэтому не смогла закрепиться на подложке и перешла в продукты эрозии.

Монотонный рост массы катода с увеличением времени легирования свидетельствует о том, что за 10 мин легирования не был достигнут порог хрупкого разрушения поверхностного слоя. Толщина полученного слоя достигает значений 500–700 мкм, что даёт основание рекомендовать данный сплав для восстановления изношенных поверхностей деталей. Покрытие из литого и горячепрессованного электродов обладает высокой сплошностью, что обеспечивает высокие показатели жаростойкости. Покрытие из спеченных сплавов имеет более низкую сплошность.

Коэффициент массопереноса при легировании литым и горячепрессованным 4А сплавами превышает в 2–3,5 раза коэффициент массопереноса при легировании спеченными сплавами 4АС1, 4АС2, 4АС3 (рис. 3). Наибольший коэффициент массопереноса (среднее значение 81,2 %) наблюдается при легировании ИГП сплавом. Сравнение коэффициентов массопереноса сплавом 4АС1, полученным методом спекания и ИГП (рис. 4), показало, что средний коэффициент массопереноса для спеченного сплава достигает 20 %, для горячепрессованного – 50 %. Такое различие в значениях коэффициента массопереноса определяется характером микроструктуры, обусловленном технологией их изготовления.

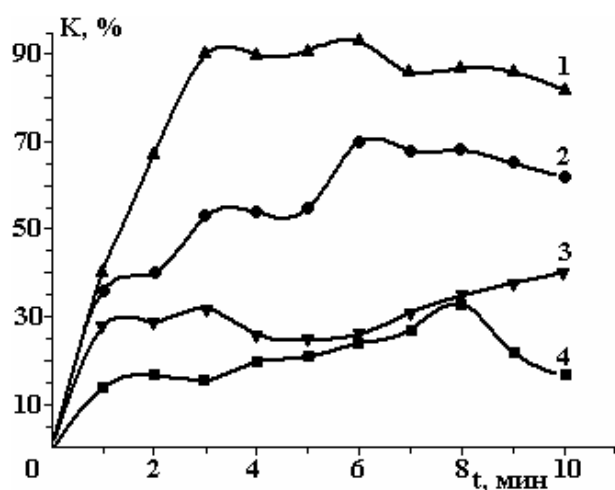


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопереноса от времени легирования для сплава 4А и для сплавов 4АС1 и 4АС3: 1 – 4А (ИГП), 2 – 4А (литой), 3 – 4АС3 (спекание), 4 – 4АС1 (спекание)

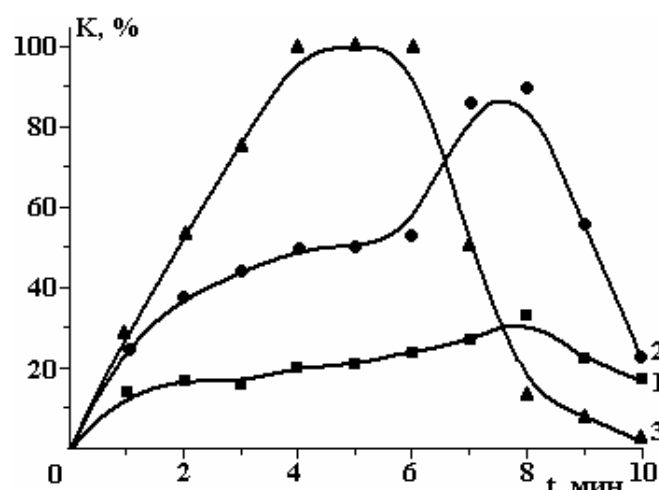


Рис. 4. Зависимость коэффициента массопереноса от времени легирования сплавом 4АС1 в спеченном и горячепрессованном состояниях. 1 – % (спекание, $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$); 2 – % (гор. прес. $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$); 3 – % (гор. прес. $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$)

Выводы

Коэффициент массопереноса при ЭИЛ стали 45 электродами, имеющими фазовый состав в области тройной эвтектики α , γ , β -твердых растворов, полученных различными технологиями и имеющими разные структуры, изменяется от максимального значения 81,2% для горячепрессованного сплава до 20% для спеченного. Такое различие определяется структурными факторами.

Учитывая вышеприведенное, можно сделать вывод, что ЭИЛ горячепрессованными электродами эффективнее, чем ЭИЛ спеченными электродами.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, грант 29.2/011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крагельский И. В. *Трение и износ*. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
2. Киндрачук М. В., Душик Ю. А., Лучка М. В. Локальный характер напряженно-деформированного состояния композиционного материала, нагруженного силами трения. *Порошковая металлургия*. 1994, (9–10), 56–61.
3. Киндрачук М. В., Шурин А. К., Панарин В. Е. Износостойкость нержавеющей эвтектических сплавов с фазами внедрения. *Проблемы трения и изнашивания. Науч.-техн. сборник*. К.: Техніка, 1981, (19), 17–28.

4. Борисов Ю. С., Харламов Ю. А., Сидоренко С. Л., Ардатовская Е. Н. *Газотермические покрытия из порошковых материалов*. Справочник. К.: Наукова думка, 1987. 544 с.
5. Паустовський О. В., Ткаченко Ю. Г., Анісімов Г. М., Алфінцева Р. А., Кириленко С. М., Бовкун Г. О. *Технологія та матеріали для електроерозійного зміцнення та відновлення деталей машин. Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин”*. Зб. наук. статей. К.: ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України, 2006. 553-557.
6. Паустовський О. В., Ткаченко Ю. Г., Алфінцева Р. А., Кириленко С. М., Юрченко Д. З., Анісімов Г. М. *Розробка та використання електроіскрового поверхневого зміцнення і відновлення деталей машин і інструментів. Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин”*. Зб. наук. статей. К.: ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України, 2009. 589-594.
7. Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И. *Электрическая эрозия металлов*. М.: Гостехиздат, 1946. (2). 32 с.
8. Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И. *Электроискровая обработка токопроводящих материалов*. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 184 с.
9. Лазаренко Н. И. О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1965, (1), 49–53.

Поступила 02.07.10

Summary

Investigated here is the dependence of mass transfer parameters on the structure of Ni-Cr-Al and Ni-Cr-NiAl electrode systems at electrospark alloying of Steel 45. The microstructure of cast, sintered and hot-pressed alloys represents a mix of nickel-, chromium- and NiAl intermetallide-based solid solutions. The mass-transfer factor at alloying by cast and hot-pressed alloys in 2-3,5 times exceeds that of at alloying by sintered ones. Such difference is defined by differences in the structures of the electrodes obtained by different technologies.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ СПЛАВАМИ Ni-Cr-Al ОТ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ЭЛЕКТРОДОВ

А.В. Паустовский, Р.А. Алфинцева, В.Е. Шелудько, Т.В. Куринная, В.С. Терещенко

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина, dep65@ipms.kiev.ua*

Введение

При исчерпании ресурсов прочности материалов используют разные технологии упрочнения и восстановления рабочих поверхностей, вследствие чего увеличивается ресурс работы основного материала. В этом случае наиболее эффективным является метод электроискрового легирования (ЭИЛ) компактным электродом. При выборе материала электрода учитываются два основных фактора: его химический состав, определяющий функциональное назначение покрытия, а также структурное состояние, зависящее от технологии изготовления электрода.

Основной принцип создания электродных материалов для износостойких покрытий - условие гетерогенности их структуры [1, 2]. Одним из вариантов такой структуры является наличие эвтектики, состоящей из твердых растворов на основе металлов с высокой растворимостью в подложке и фаз с высокой твердостью [3, 4].

Анализ литературных данных показал, что результаты исследования зависимости коэффициентов массопереноса при ЭИЛ от структуры электродов носят ограниченный характер.

Материалы и методика эксперимента

С учетом указанного принципа создания материалов для износостойких покрытий в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины разработали компактные электроды системы Ni-Cr-Al. Содержание в них Ni, Cr и Al находится в области тройной эвтектики. Электроды следующего состава мас. %: Ni – 50,3; Cr – 40,2; Al – 9,5 (далее 4А) – были изготовлены с использованием следующих технологий: литья, импульсного горячего прессования (ИГП) и спекания. Это дало возможность получить различные структуры и определить их влияние на кинетику массопереноса при ЭИЛ легировании стали 45.

Разработанные сплавы систем Ni-Cr-Al, Ni-Cr-NiAl предназначены для восстановления деталей, износ которых превышает 100 мкм и больше. Исследования [5] показали, что микротвердость этих сплавов в зависимости от их состава находится в интервале 6–12 ГПа. Износ при сухом трении скольжения при удельной нагрузке 0,6 МПа и скорости движения контртела (сталь 65Г) 10 м/с достигает значений 5–12 мкм/км, коэффициент трения - 0,27–0,29. Микротвердость электроискровых покрытий из этих сплавов достигает 8–10 ГПа, износ – 6–14 мкм/км в зависимости от состава, толщина покрытий – 0,7–1,2 мм [6].

Сплавы Ni-Cr-Al выплавлялись в электропечи сопротивления в алундовых тиглях с использованием в качестве шихты никеля Н-О, хрома ЭРХ-О, высокочистого алюминия 9-995. Электроды получали методом литья из расплава в виде стержней \varnothing 4–7 мм.

ИГП этих сплавов проводили в две стадии: спекание порошковой смеси никеля ПНЭ, хрома ПХМ, а также алюминия ПАР-41 и последующее прессование в закрытой пресс-форме с максимальным импульсным ударом под давлением 100–1200 МПа и при температуре 1300 °С. Полученные по такой технологии образцы имели плотность 98–99%.

В связи с тем, что спеченные сплавы системы Ni-Cr-Al проявляли значительную деформацию в результате плавления алюминия, вместо последнего использовали интерметаллид NiAl, имеющий высокую температуру плавления. Были исследованы следующие композиции: 4АС1 (Ni-33; Cr-41; NiAl-26) мас. %; 4АС2 (Ni-39; Cr-35; NiAl-26) мас. %; 4АС3 (Ni-32; Cr-40; Al-2; NiAl-26) мас. %. Соотношение Ni, Cr и NiAl соответствовало составу сплава 4А. Смеси порошков никеля, хрома и интерметаллида NiAl спекались в вакууме в течение двух часов при температуре 1070 °С, что составляло 0,8 $T_{пл}$ эвтектического сплава Ni-Cr-NiAl. Плотность образцов после спекания составляла 82–88%.

Микроструктуру полученных электродов изучали на микроскопе «Neophot-32». Рентгеновские исследования выполнялись на установке «ДРОН-3М» с использованием фильтрованного K_{α} -излучения меди.

Расшифровку дифрактограмм определяли с помощью картотеки ASTM. Электроискровое легирование проводилось на установке ЭФИ-46А при следующем режиме: частота колебания вибратора - 100 Гц, сила тока короткого замыкания $I_{к.з.} = 1,5$ А, время обработки - 10 мин/см². Коэффициент массопереноса $K = \Delta k / \Delta a$ находили посредством определения следующих параметров: удельной эрозии анода Δa , удельного привеса катода Δk , измеренного за каждую минуту обработки 1 см² стали 45.

Результаты и обсуждение

Микроструктура сплава 4А, полученного методами литья и ИГП, а также сплава 4АС1, полученного методами спекания и ИГП, приведена на рис. 1. В литом сплаве 4А (рис. 1,а) наблюдается структура тройной эвтектики. Микроструктура горячепрессованного (ИГП) и спеченного сплавов (рис. 1,б,в) представляет смесь трех фаз: светлой, серой и темной. Микроструктура сплава 4АС1, полученного методом ИГП, отличается от структур спеченного и горячепрессованного сплава 4А меньшими размерами фазовых составляющих, ее можно охарактеризовать как мелкозернистую структуру. По данным рентгенофазового исследования, во всех сплавах наблюдаются три основные фазы γ -, α - и β -твердых растворов на основе никеля, хрома и интерметаллида NiAl.

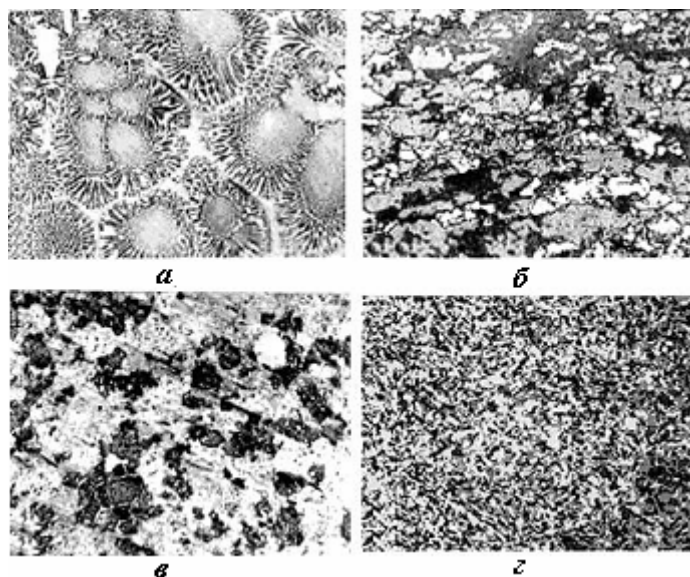


Рис. 1. Микроструктура сплава 4А (а – литой, б – горячепрессованный) и сплава 4АС1 (в – спечённый, з – ИГП), $\times 500$

Проведенные исследования кинетики ЭИ легирования сплавами 4А (литой и горячепрессованный), а также спеченными сплавами 4АС1, 4АС2, 4АС3 (рис. 2) свидетельствуют, что эрозия спеченных сплавов (рис. 2,а,б,в) в 2–4 раза выше эрозии сплава 4А в литом и горячепрессованном состоянии (рис. 2,г,д).

Общепринятой модели процесса электроискрового легирования, которая позволяла бы объяснить явление, возникающее во время одного цикла обработки, в настоящее время не существует. Наиболее полно модель процесса электроискрового легирования изложена в работах основателя метода Б.Р. Лазаренко [7, 8]. Сущность этой модели состоит в том, что при сближении электродов напряжение электрического поля увеличивается. При определенном расстоянии между электродами возникает искровой электрический разряд, в результате чего образуются канал проводимости и пучок электронов, исходящих от катода и ударяющихся о поверхность анода. В результате воздействия энергии удара от анода отделяется капля расплавленного металла, которая движется к катоду. Капля нагревается, закипает и взрывается. Расплавленные частички оседают на катоде и кристаллизуются. Данная модель предполагает, что вещество в основном переносится в жидкокапельном состоянии. В литературе накоплено большое количество данных относительно эрозии различных материалов, и наиболее убедительно модель представлена в работе [9]. В соответствии с этой моделью масса выбрасываемого материала из анода определяется соотношением:

$$\gamma = qEft,$$

где γ – масса выбрасываемого материала, г; E – энергия единичного импульса, Дж; f – частота следования импульсов, Гц; q – коэффициент пропорциональности, определяемый физическими константами электрода, составом среды и длительностью импульса; t – время обработки, с.

В данном случае исходные электроды имеют один и тот же элементный состав и наносятся при одном и том же режиме ЭИЛ, но отличаются характером структуры (рис. 1), обусловленном технологией их изготовления. Отличие в исходной микроструктуре электродов и определяет различие в величине их эрозии. Кроме того, электроды, полученные методом спекания, содержат остаточную пористость, что также сказывается на величине значения эрозии. Очевидно, большие значения эрозии для спечённых сплавов объясняются менее прочной связью между отдельными фрагментами структуры, что и приводит к более сильному разрушению при электроискровом импульсе.

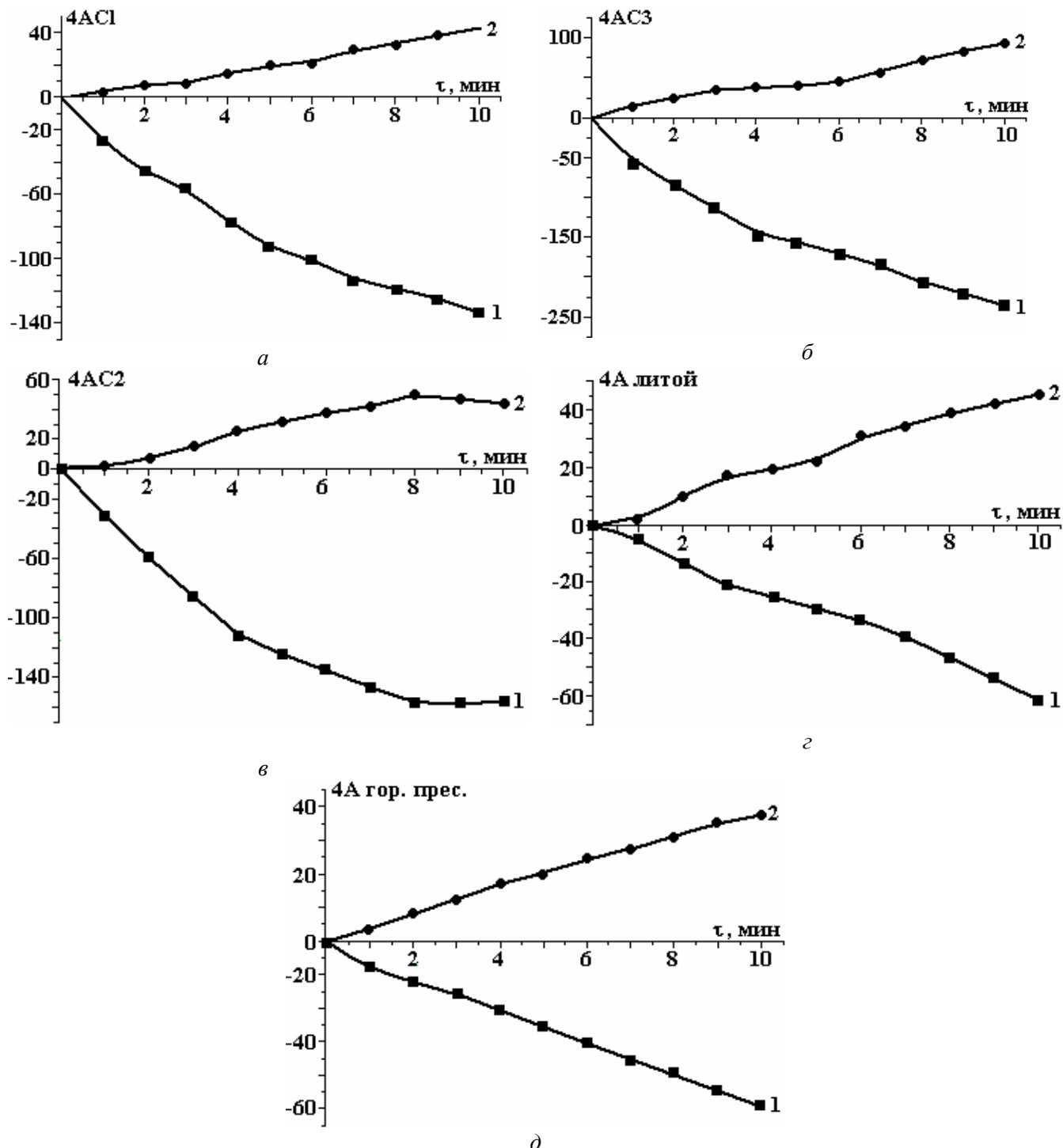


Рис. 2. Кинетические зависимости эрозии анода Δa , прироста массы катода Δk при ЭИЛ разными сплавами 1 см² стали 45 (время легирования $\tau=600$ с/см²): а – 4АС1, б – 4АС2, в – 4АС3, г – 4А литой, д – 4А горячее прессование. 1 – % (Δa , мг/см²); 2 – % (Δk , мг/см²)

Несмотря на большую массу эрозии, количество материала, который переносится на катод, практически не зависит от величины эрозии. Привес катода при легировании спечёнными сплавами 4АС1, 4АС2,

4АС3 мало отличается от привеса катода при легировании литым и горячепрессованным сплавами. Можно предположить, что относительно невысокий привес катода при легировании спеченными сплавами обусловлен тем, что большая часть эродированных частиц находилась в твердом состоянии, поэтому не смогла закрепиться на подложке и перешла в продукты эрозии.

Монотонный рост массы катода с увеличением времени легирования свидетельствует о том, что за 10 мин легирования не был достигнут порог хрупкого разрушения поверхностного слоя. Толщина полученного слоя достигает значений 500–700 мкм, что даёт основание рекомендовать данный сплав для восстановления изношенных поверхностей деталей. Покрытие из литого и горячепрессованного электродов обладает высокой сплошностью, что обеспечивает высокие показатели жаростойкости. Покрытие из спеченных сплавов имеет более низкую сплошность.

Коэффициент массопереноса при легировании литым и горячепрессованным 4А сплавами превышает в 2–3,5 раза коэффициент массопереноса при легировании спеченными сплавами 4АС1, 4АС2, 4АС3 (рис. 3). Наибольший коэффициент массопереноса (среднее значение 81,2 %) наблюдается при легировании ИГП сплавом. Сравнение коэффициентов массопереноса сплавом 4АС1, полученным методом спекания и ИГП (рис. 4), показало, что средний коэффициент массопереноса для спеченного сплава достигает 20 %, для горячепрессованного – 50 %. Такое различие в значениях коэффициента массопереноса определяется характером микроструктуры, обусловленном технологией их изготовления.

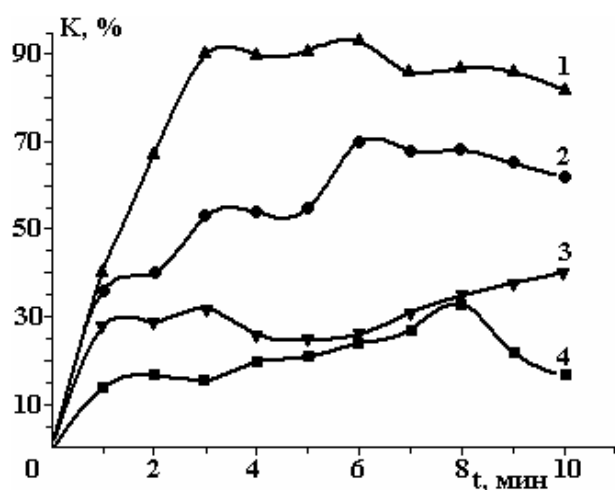


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопереноса от времени легирования для сплава 4А и для сплавов 4АС1 и 4АС3: 1 – 4А (ИГП), 2 – 4А (литой), 3 – 4АС3 (спекание), 4 – 4АС1 (спекание)

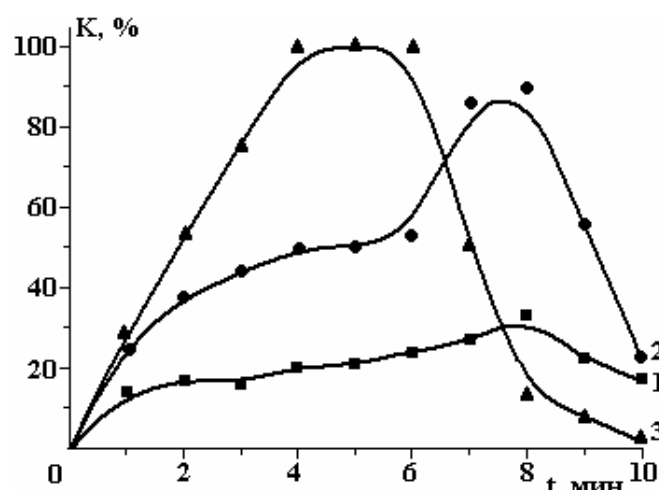


Рис. 4. Зависимость коэффициента массопереноса от времени легирования сплавом 4АС1 в спечённом и горячепрессованном состояниях. 1 – % (спекание, $T = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – % (гор. прес. $T = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – % (гор. прес. $T = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Выводы

Коэффициент массопереноса при ЭИЛ стали 45 электродами, имеющими фазовый состав в области тройной эвтектики α , γ , β -твердых растворов, полученных различными технологиями и имеющими разные структуры, изменяется от максимального значения 81,2% для горячепрессованного сплава до 20% для спеченного. Такое различие определяется структурными факторами.

Учитывая вышеприведенное, можно сделать вывод, что ЭИЛ горячепрессованными электродами эффективнее, чем ЭИЛ спеченными электродами.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, грант 29.2/011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крагельский И. В. *Трение и износ*. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
2. Киндрачук М. В., Душик Ю. А., Лучка М. В. Локальный характер напряженно-деформированного состояния композиционного материала, нагруженного силами трения. *Порошковая металлургия*. 1994, (9–10), 56–61.
3. Киндрачук М. В., Шурин А. К., Панарин В. Е. Износостойкость нержавеющей эвтектических сплавов с фазами внедрения. *Проблемы трения и изнашивания. Науч.-техн. сборник*. К.: Техніка, 1981, (19), 17–28.

4. Борисов Ю. С., Харламов Ю. А., Сидоренко С. Л., Ардатовская Е. Н. *Газотермические покрытия из порошковых материалов*. Справочник. К.: Наукова думка, 1987. 544 с.
5. Паустовський О. В., Ткаченко Ю. Г., Анісімов Г. М., Алфінцева Р. А., Кириленко С. М., Бовкун Г. О. *Технологія та матеріали для електроерозійного зміцнення та відновлення деталей машин. Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин”*. Зб. наук. статей. К.: ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України, 2006. 553-557.
6. Паустовський О. В., Ткаченко Ю. Г., Алфінцева Р. А., Кириленко С. М., Юрченко Д. З., Анісімов Г. М. *Розробка та використання електроіскрового поверхневого зміцнення і відновлення деталей машин і інструментів. Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин”*. Зб. наук. статей. К.: ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України, 2009. 589-594.
7. Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И. *Электрическая эрозия металлов*. М.: Гостехиздат, 1946. (2). 32 с.
8. Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И. *Электроискровая обработка токопроводящих материалов*. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 184 с.
9. Лазаренко Н. И. О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1965, (1), 49–53.

Поступила 02.07.10

Summary

Investigated here is the dependence of mass transfer parameters on the structure of Ni-Cr-Al and Ni-Cr-NiAl electrode systems at electrospark alloying of Steel 45. The microstructure of cast, sintered and hot-pressed alloys represents a mix of nickel-, chromium- and NiAl intermetallide-based solid solutions. The mass-transfer factor at alloying by cast and hot-pressed alloys in 2-3,5 times exceeds that of at alloying by sintered ones. Such difference is defined by differences in the structures of the electrodes obtained by different technologies.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСА ТОКА НА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПРОВОДНИК

А.В. Иванов, А.В. Синчук, А.С. Богославская

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

Введение

В настоящее время для повышения качества литья исследователями предлагаются к применению способы, работа которых основана на электродинамическом силовом воздействии на жидкие и кристаллизующиеся сплавы. Одним из таких способов является обработка расплава импульсными токами. В отличие от постоянного или переменного тока импульсные режимы позволяют реализовать токи в десятки и сотни килоампер. За счет этого, во-первых, можно сократить длительность обработки расплава с 15–30 минут (постоянный ток) до нескольких минут, а во-вторых, эффективно использовать силовое влияние электромагнитного поля на металл при незначительном уровне потерь на джоулев нагрев. Минимизация затрат на нагревание проводника становится возможной благодаря кратковременному действию тока, локализованного в тонком скин-слое, и наличию временных пауз между импульсами.

Как показали результаты экспериментов, представленные в работах [1–5], импульсное электротокое воздействие на жидкий и кристаллизующийся металл приводит к измельчению зеренной структуры и повышению его однородности. Кратковременная периодическая интенсификация тепломассообменных процессов в пристеночной области позволяет также минимизировать перепад температур в обрабатываемом объеме, что создает условия для объемной кристаллизации. Однако многофакторность импульсного воздействия (амплитуда импульса, скважность, частота колебаний тока в импульсе, его форма, спектр и т.д.) создает трудности при выборе оптимальных электрических параметров и схем обработки в отличие от постоянного тока, где за основной технологический параметр принимается его плотность [6]. Неоднозначно обстоит вопрос и с импульсными источниками питания. В частности, в работах [1–4] использованы разрядные импульсы, полученные с помощью генераторов импульсных токов на основе емкостных накопителей энергии, с максимальной амплитудой тока I_{max} от 0,3 до 40 кА, частотой колебаний тока в импульсе от 0,1 до 1 кГц и частотой посылок в расплав до 1 кГц. При этом использовался один или несколько погружных электродов для введения импульсов в расплав. В работе [5] применен генератор переменного тока и широкополосные импульсы от 1 до 8000 кГц, токоподвод осуществлялся к электропроводящей изложнице с расплавом. Кроме того, в публикациях, посвященных обработке расплавов импульсным током, представлены, как правило, результаты металлургических экспериментальных исследований и крайне редко (например, в [4]) обсуждаются механизмы влияния на металл.

Очевидно, что при протекании импульса тока по жидкому металлическому проводнику в нем возникает ряд сопряженных электромагнитных и гидродинамических процессов, роль которых в изменении структуры и свойств обрабатываемого металла может быть ключевой. Их изучение актуально не только с научной точки зрения, но и с сугубо практической, позволяющей оптимизировать обработку импульсными токами по технологическим параметрам и вывести этот способ за рамки лабораторных исследований.

Цель данной работы – путем математического моделирования электромагнитных и гидродинамических процессов, возникающих при прохождении одиночного импульса тока через массивный жидкометаллический проводник, оценить вклад электродинамических сил в изменение его состояния. Такая оценка выполнялась применительно к обработке алюминиевого расплава периодически повторяющимися разрядными импульсами тока микросекундной длительности, источником которых является высоковольтный генератор импульсных токов с емкостным накопителем (рис. 1,а). Этим способом реализуется импульс с частотой колебаний тока порядка 10^5 Гц (рис. 2). Проведенные

предварительно экспериментальные исследования [7, 8] показали, что обработка расплава такими импульсами в течение 1 минуты обеспечивает в литом металле измельчение дендритной структуры, модифицирование эвтектики, компактирование интерметаллидных фаз и улучшение механических свойств.

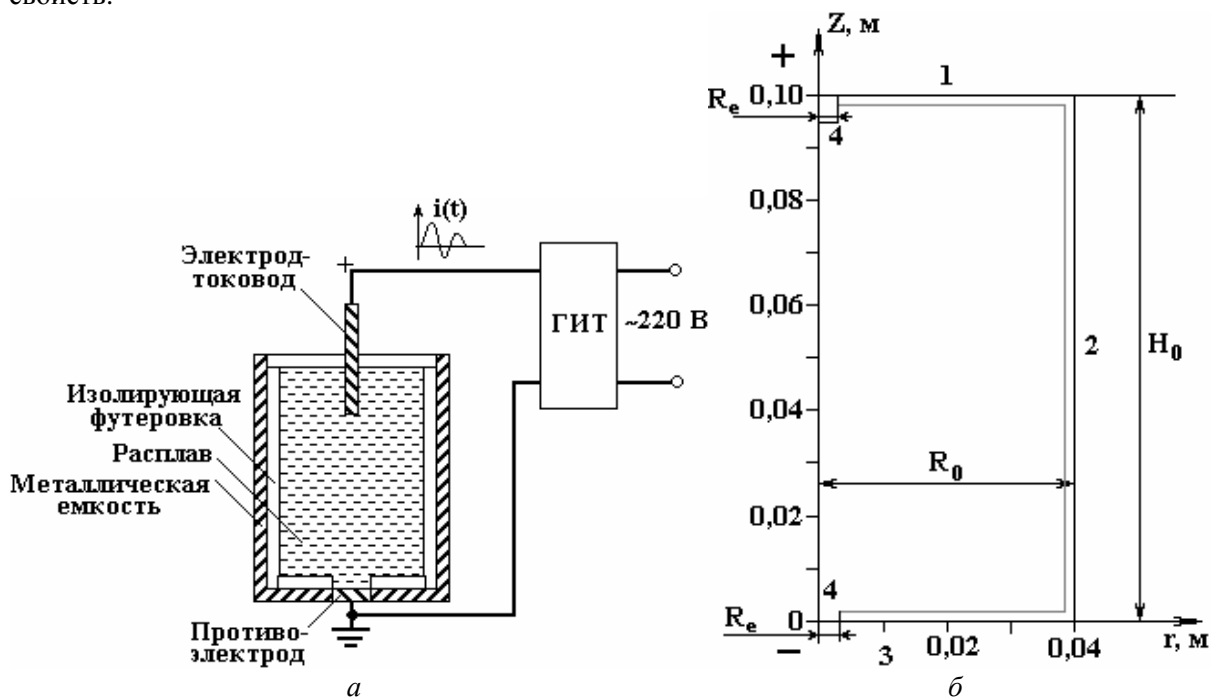


Рис. 1. Обработка расплава электрическим током: а – схема обработки; б – геометрическая модель проводника. 1 – зеркало расплава; 2 – боковая поверхность; 3 – донная поверхность; 4 – электроды

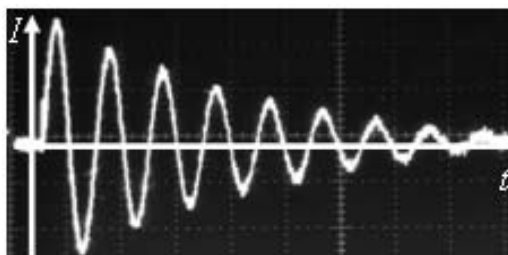


Рис. 2. Осциллограмма разрядного тока: $mI=10$ В/дел, $mt=10$ мкс/дел

Постановка задачи

Процесс прохождения одиночного высокочастотного импульса тока по металлическому проводнику можно условно разбить на несколько последовательных стадий.

1. Вытеснение тока и магнитного поля к поверхности проводника и их концентрация в скин-слое толщиной δ , которая определяется из выражения

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \cdot \mu \cdot \sigma \cdot \omega}}, \quad (1)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; μ – относительная магнитная проницаемость, $\mu = 1$; σ – удельная проводимость металла ($\text{Ом} \cdot \text{м}^{-1}$); ω – круговая частота импульса тока, $\text{рад}/\text{с}^{-1}$.

2. Действие на расплав объемных электромагнитных сил $F_{\text{эм}}$, возникающих при взаимодействии проходящего через расплав импульса тока и индуцированного им магнитного поля, направленных от периферии к центру проводника с током.

3. Сжатие проводника магнитным давлением P_m и возбуждение в нем вихревых течений.

При моделировании используется безиндукционное приближение, то есть электромагнитное поле и гидродинамические процессы рассматриваются независимо друг от друга. В данном случае

задача решалась в двумерной осесимметричной постановке для электродной системы «острие-острие» (рис. 1,б).

При решении электромагнитной задачи используем систему уравнений Максвелла, записанную для случая квазистационарного поля:

$$\nabla \times \vec{H} = \sigma(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) + \vec{J}^e \quad (2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (6)$$

где ∇ – оператор Гамильтона; \vec{H} – напряженность магнитного поля в расплаве, А/м; \vec{J} – плотность тока, А/м²; \vec{E} – напряженность электрического поля, В/м; \vec{v} – скорость объекта, м/с; \vec{B} – индукция магнитного поля в расплаве, Тл; \vec{J}^e – плотность наведенных (сторонних) токов, А/м²; \vec{D} – электрическая индукция, Кл/м².

После несложных преобразований и введения цилиндрической системы координат (Z, r, φ) получим уравнение для напряженности магнитного поля \vec{H}_φ , которая зависит от угла φ :

$$\mu_0 \mu \frac{\partial \vec{H}_\varphi}{\partial t} + \nabla \times (\sigma^{-1} (\nabla \times \vec{H}_\varphi - \vec{J}^e) - \vec{v} \times (\mu_0 \mu \vec{H}_\varphi)) = 0 \quad (7)$$

Геометрические размеры элементов модели выбираем идентичными тем, которые были использованы при проведении экспериментов в [8]: высота жидкометаллического проводника $H_0 = 100$ мм, его радиус $R_0 = 40$ мм, глубина погружения электрода в расплав – 5 мм, радиус погруженного электрода R_e и противоэлектрода – 2 мм. Материал электродов – медь, жидкий проводник – алюминиевый расплав при температуре 700 °С.

Примем, что плотность сторонних токов $\vec{J}^e = 0$ и на оси Z $H_\varphi = 0$. Зададим начальные условия: $H_\varphi|_{t=0} = 0$; $I|_{t=0} = 0$; $v|_{t=0} = 0$.

Граничные условия для областей, выделенных на рис. 1,б:

для области 1:
$$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot r}.$$

для области 2:
$$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot R_0}.$$

для области 3:
$$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot r}.$$

для области 4:
$$H_\varphi = \frac{I(t) \cdot r}{2 \cdot \pi \cdot R_e^2}.$$

Форму импульса тока $I(t)$ зададим в виде затухающей синусоиды, которая адекватно аппроксимирует реальную кривую тока:

$$I(t) = \frac{U_0}{\sqrt{\frac{L}{C}}} \cdot e^{(-R/2L)t} \cdot \sin(\omega \cdot t), \quad (8)$$

где U_0 – напряжение заряда конденсаторной батареи, В; C – емкость конденсаторной батареи, мкФ; L – индуктивность разрядного контура, мкГн; R – активное сопротивление разрядного контура, Ом.

Параметры разрядного контура выберем таким образом, чтобы можно было оценить влияние силы и частоты колебаний тока в импульсе на характеристики электромагнитного поля в обрабатываемом проводнике (см. таблицу). Длительность импульса τ в расчетах ограничим 8 периодами, которые фиксируются на осциллограммах разрядного тока при выбранных параметрах разрядного контура и заданном сопротивлении проводника.

Варьируемые параметры

Режим	U_0 , кВ	C , мкФ	L , мкГн	I_{max} , кА	ω , 10^{-6} с^{-1}	τ , мкс
1	12	0,25	0,5	8,5	2,8	17,6
2	12	4	8	8,5	0,18	284,0
3	31	0,25	0,5	22	2,8	17,6
4	31	1	2	22	0,71	70,4
5	31	4	8	22	0,18	284,0

Величину магнитного давления P_m определяем из выражения

$$P_m(t, r) = \frac{\mu\mu_0 H_\varphi^2(t, r)}{2} \quad (9)$$

Примем, что движение жидкого металла возникает только под воздействием объемной электромагнитной силы, которая определяется из выражения

$$\vec{F}_{эм} = \vec{J} \times \vec{B} \quad (10)$$

Гидродинамические процессы в проводнике рассмотрим путем численного решения уравнения Навье – Стокса для несжимаемой жидкости при $\nabla \cdot \vec{v} = 0$:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \gamma \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla P_m + \frac{\vec{F}_{эм}}{\rho} \quad (11)$$

где Δ – оператор Лапласа; γ – коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ – плотность расплава, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Результаты моделирования

Численное решение уравнений производилось с помощью пакета мультифизического моделирования Comsol 3.3. На рис. 3 представлены результаты расчета напряженности магнитного поля в различных поперечных сечениях проводника на глубине h от зеркала расплава в момент времени, когда разрядный ток достигает первого максимума I_{max} . Наблюдаются непотенциальный характер поля в образце и закономерное увеличение напряженности поля с увеличением I_{max} . При этом поле сконцентрировано в поверхностном скин-слое толщиной 0,3 мм (режимы 1 и 3), 0,7 (режим 4), 1,4 мм (режимы 2 и 5).

Расчеты также показывают (рис. 4), что максимальное магнитное давление, вызванное действием направленной от поверхности к центру проводника электромагнитной силы $F_{эм}$, в пристеночной области расплава при прохождении выбранного килоамперного импульса тока составляет от 0,65 до 4,4 кПа. Испытывая это давление, проводник сжимается. Но поскольку речь идет о металлической жидкости, которая в свою очередь оказывает давление на стенки формы, то результирующее давление вдоль боковой стенки проводника будет определяться разностью

$$P = P_m - P_{cm},$$

где P_{cm} – металлостатическое давление в расплаве, Па.

Если принять, что на глубине $H_0 = 100$ мм жидкого алюминиевого проводника P_{cm} составляет 2,3 кПа, то неравенство $P_m > P_{cm}$, которое определяет начало реального сжатия, будет выполняться при условии $I_{max} > 15$ кА. В этом случае магнитное давление уже будет оказывать формирующее воздействие на процесс кристаллизации, что подтверждается экспериментальными данными работы [8],

где путем импульсной электротокковой обработки по режиму 3 существенно улучшены параметры структуры и механические свойства металла.

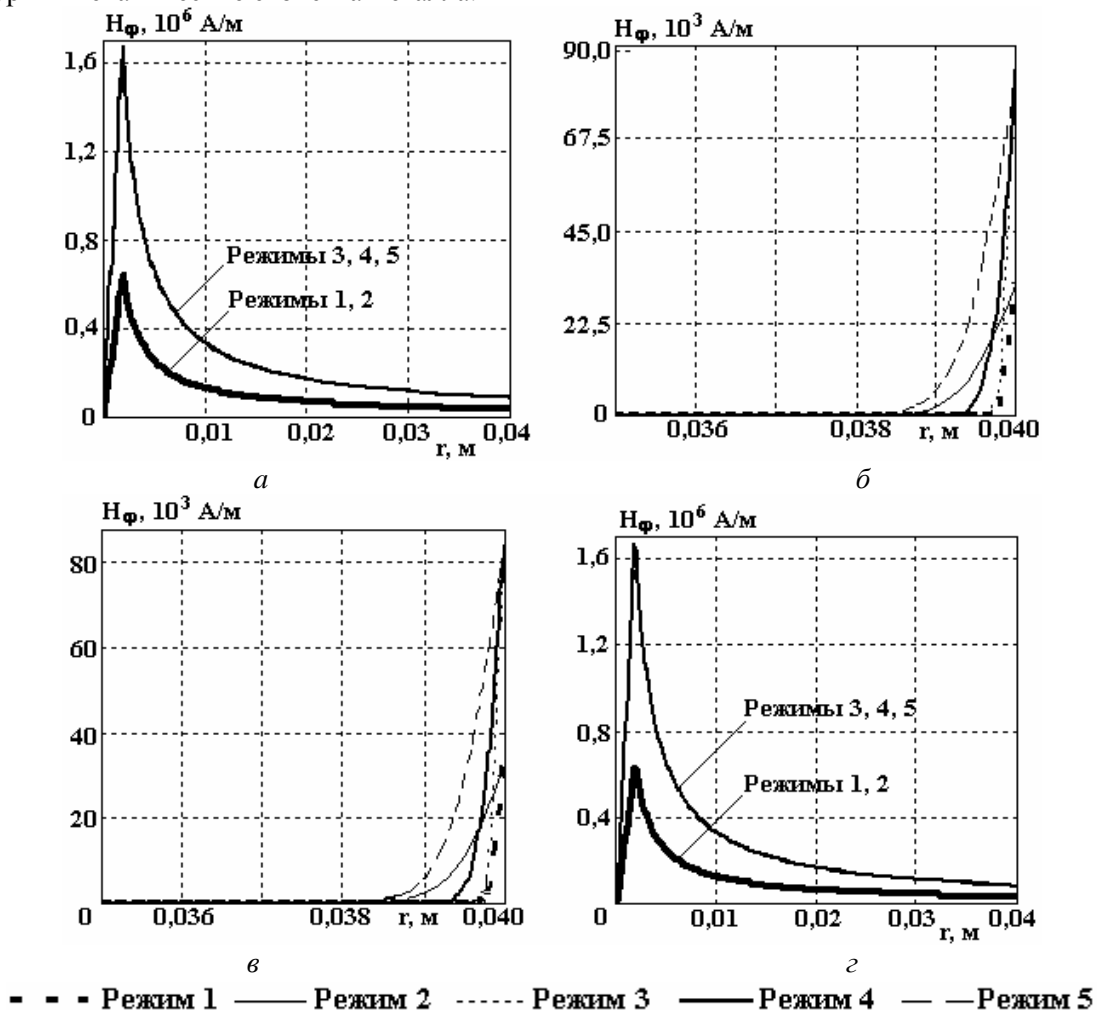
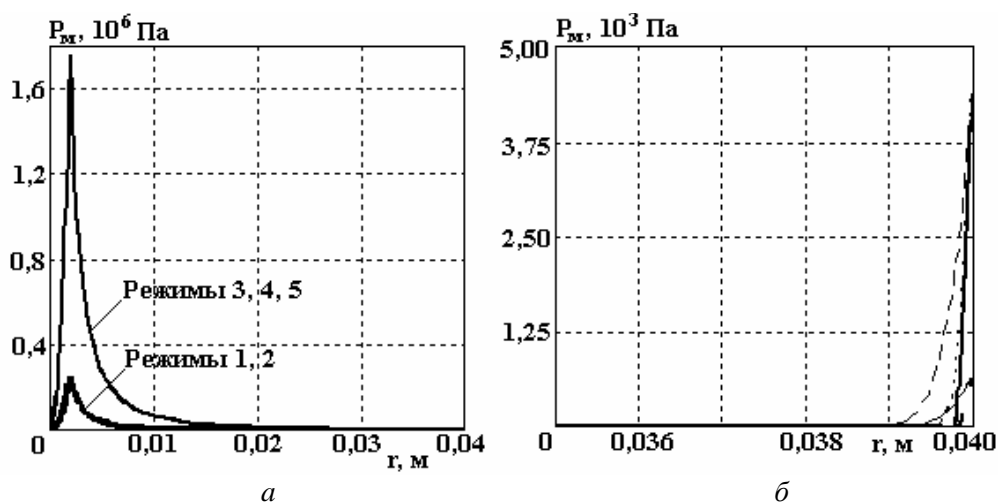


Рис. 3. Распределение магнитного поля по радиусу проводника на глубине от зеркала расплава h в момент достижения током первого максимума: а – $h = H_0$; б – $h = 98 \cdot 10^{-3}$ м; в – $h = 50 \cdot 10^{-3}$ м; г – $h = 0$

Анализируя рис. 3 и 4, можно также выделить существенную концентрацию электромагнитного поля и давления в характерных областях проводника – стыках стенок и приэлектродных зонах, где имеют место скачки магнитного давления до 10^5 – 10^6 Па. Подчиняясь правилу сложения векторных сил, результирующие усилия в таких областях могут быть существенными так, чтобы формировать неоднородное поле скоростей и вызывать различного рода вихревые потоки в расплаве.



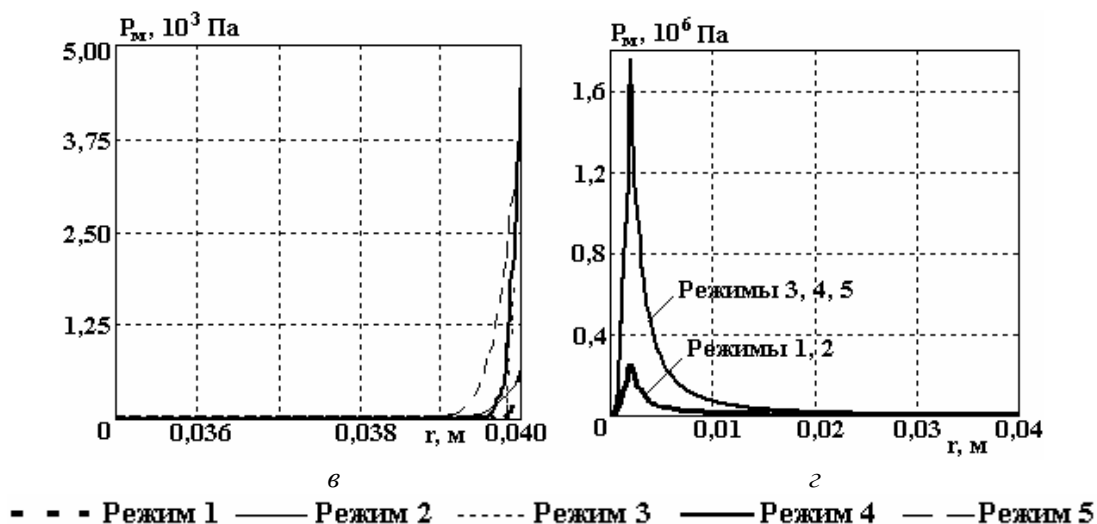


Рис. 4. Распределение магнитного давления по радиусу проводника на глубине от зеркала расплава h в момент достижения током первого максимума: а – $h = H_0$; б – $h = 98 \cdot 10^{-3}$ м; в – $h = 50 \cdot 10^{-3}$ м; $z - h = 0$

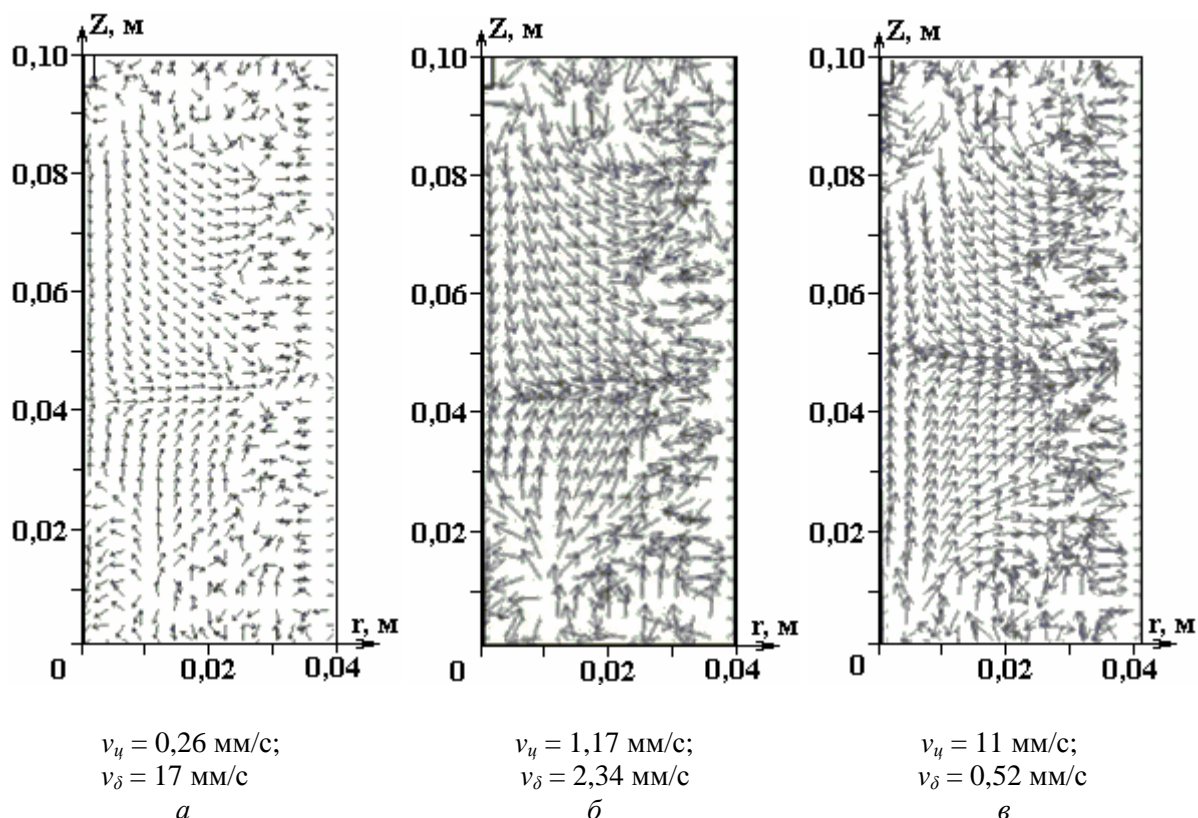


Рис. 5. Поле скоростей в жидкометаллическом алюминиевом проводнике: а – режим 3; б – режим 4; в – режим 5

Поля скоростей в расплаве алюминия для режимов 3–5, где $I_{max} = \text{const}$, приведены на рис. 5. Во всех случаях для электродной системы «острие-острие» наблюдается двухконтурное поле скоростей течений. Можно видеть, как в центральной части проводника формируются две четко выраженные области с противоположно направленными потоками, ограниченные периферийной зоной с хаотическим распределением скоростей. Эти потоки устремлены к центральному сечению проводника, в котором они сходятся, и далее жидкость движется в радиальном направлении. Расчетным путем определены также максимальные значения скорости движения в центральном сечении проводника v_u и максимальные значения скорости движения жидкости в скин-слое v_δ . При уменьшении частоты тока и соответственно увеличении длины импульса в 16 раз v_u увеличиваются в 42, а v_δ – в 33 раза. По перифе-

рийному скин-слою перемешивание происходит более интенсивно. Учитывая разнонаправленность движения слоев жидкости и абсолютные значения скоростей, можно также говорить о том, что полное перемешивание проводника заданных размеров происходит за промежуток времени от нескольких секунд (режим 5) до нескольких десятков секунд (режим 3). Для сравнения: в работе [8], где получены положительные изменения структуры и свойств алюминиевого сплава, длительность обработки импульсным током составляла 60 с.

Для выяснения влияния геометрии жидкометаллического проводника на формирование поля скоростей течений были рассчитаны максимальные скорости течений в его центральном сечении при разном отношении радиуса к высоте R_0/H_0 (рис. 6). Видно, что скорость $v_{\text{ц}}$ немонотонно изменяется в зависимости от длительности импульса и отношения R_0/H_0 . Более интенсивные процессы перемешивания следует ожидать при длинных импульсах и при уменьшении R_0/H_0 , то есть в длинных и узких проводниках. С ростом R_0/H_0 происходит стабилизация значения скорости приблизительно на одном уровне.

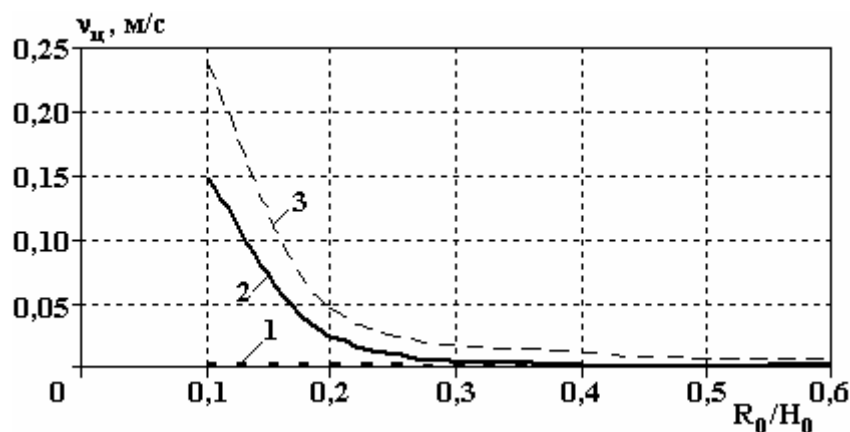


Рис. 6. Максимальные скорости течений в центральной части жидкометаллического алюминиевого проводника. 1 – режим 3; 2 – режим 4; 3 – режим 5

Следует обратить внимание и на прикладную значимость проведенных расчетов, для которых использован довольно узкий по сравнению с практически возможным диапазон варьируемых технологических параметров U_0 , C , L , задающих импульс тока. На самом деле существующее на сегодняшний день высоковольтное импульсное оборудование с емкостными накопителями энергии позволяет изменять эти параметры в гораздо более широких пределах [9]. А это открывает возможности для обработки самых разнообразных по объему и форме проводников.

Выводы

Пропускание импульсного тока через жидкометаллический проводник приводит к развитию существенно нелинейных электромагнитных и гидродинамических процессов, чувствительных к изменению характеристик импульса тока, что обеспечивает более широкие функциональные возможности импульсной токовой обработки по сравнению с обработкой постоянным током.

Вклад электродинамических сил, действием которых в жидкометаллическом проводнике реализуются процессы сжатия и перемешивания, в изменение его состояния становится ощутимым при пропускании импульса тока с определенными параметрами:

- сжатие проводника возникает при превышении некоторого порогового значения силы тока в импульсе, за счет чего могут изменяться термодинамические условия кристаллообразования внутри жидкого объема и особенно в пристеночных областях расплава;
- на процесс перемешивания жидкости существенное влияние оказывают частота тока в импульсе, длительность импульса и геометрические параметры проводника, что необходимо учитывать путем подбора соответствующих режимов импульсной токовой обработки реальных литейных емкостей с расплавом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fucheng Zhang, Ming Zhang, Bo Li, Jianhui Li. Effect of high energy-density pulse current on solidification. *Materials Science*. 2007, **13**(2), 120–123.
2. Xiliang Liao, Qijie Zhai, Jun Luo, Wenjie Chen, Yongyong Gong. Refining mechanism of the electric current pulse on the solidification structure of pure aluminum. *Acta Materialia*. 2007, (55), 3103–3109.

3. Chunyan Ban, Yi Han, Qixian Ba, Jianzhong Cui. Influence of pulse electric current on solidification structure of Al—Si alloy. *Electromagnetic Processing of Material*. 2007, (1), 34—37.
4. Rongshan Qin. Solidification under electropulsing. *International Journal of Cast Metal Research*. 2007, 25(7), 92—98.
5. Зарембо В.И., Киселева О.Л., Колесников А.А., Подгорская Е.С., Суворов К.А. Влияние импульсов тока на процессы плавления и кристаллизации металлов. *Металлургия машиностроения*. 2003, (1), 11—15.
6. Петров С.С., Пригунова А.Г., Пригунов С.В. Трансформация структуры силуминов при воздействии на расплав постоянного электрического тока. *Теория и практика металлургии*. 2006, (4—5), 89—91.
7. Вернидуб А.Г., Волков Г.В., Грабовый В.М., Семенченко А.И., Федченко Н.А., Цуркин В.Н., Шейгам В.Ю., Шеневидько Л.К. Обработка сплава АК7 импульсным электрическим током. *Процессы литья*. 2005, (1), 64—67.
8. Иванов А.В., Цуркин В.Н., Синчук А.В., Крептюк Я.В. Влияние параметров электроимпульсной обработки на структуру и свойства алюминиевых сплавов. *Материалы Международной научно-технической конференции "Материалы и механизмы морского транспорта. Методы исследования и упрочнения. Технология производства"*: Сб. докл. Севастополь, УМИ, 2008. 72—78.
9. Щерба А.А., Дубовенко К.В. *Высоковольтные электроразрядные компактные системы*. К.: Наук. думка, 2008. 269 с.

Поступила 09.08.10

Summary

The results of mathematical simulation of electromagnetic and hydrodynamic processes, arising up in a liquid-metal aluminum conductor during passing of kiloampere single pulse current of the microsecond duration are presented. It is established that the compression of liquid conductor by magnetic pressure begins at exceeding of some threshold value of current strength in an pulse, determined by metal static pressure. The fields and absolute values of flow speeds are determined in an conductor depending on the parameters of pulse current.

О ВЫДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ В МАСЛЯНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ТРАНСФОРМАТОРОВ

М.С. Апфельбаум^{*,**}

**ОИВТ РАН, Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, msa@ihed.ras.ru*

***МФТИ, Институтский переулок, 9, г. Долгопрудный, 141700, Московская область, Россия*

Введение

Достаточно сильные отклонения от линейного закона Ома для твёрдых слабопроводящих сред в предпробойных постоянных во времени приложенных полях плоского конденсатора экспериментально обнаружил Поль [1]. Позже аналогичный нелинейный рост электрического тока с ростом высокого напряжения как в однородном, так и в сильно неоднородном приложенном электрическом полях экспериментально был получен как в жидких (типа трансформаторного масла), так и в газообразных слабопроводящих средах.

Теоретически рост проводимости рассматриваемых сред с ростом модуля напряженности электрического поля обосновал Френкель в [2], используя уравнение аррениусовского типа для объемной скорости ионизации с учётом уменьшения потенциала такой ионизации сильным электрическим полем. Аналогично снижение работы выхода в предпробойном поле определено Шоттки. Онзагер [3] получил математически близкое к френкелевскому выражение для зависимости предпробойной скорости диссоциации слабых электролитов от модуля напряженности электрического поля методами физической кинетики. Постулируя выполнение закона химического равновесия (действующих масс) не только для рассматриваемых сред типа трансформаторного масла, Онзагер [3] и Френкель [2] получили и зависимости их проводимости от модуля напряженности электрического поля вплоть до её пробойной величины. При этом в [2, 3] не учитывалось влияние дрейфа зарядов и движения жидкости в таком поле. Кроме того, не учитывается в этих и некоторых более поздних работах и обусловленная градиентом объёмных концентраций зарядов их диффузия. Не исследовались теоретически в работах известных учёных, а также в ряде других более поздних работах временные изменения предпробойных электродинамических характеристик, наблюдаемые при проведении опытов даже с высоковольтным источником постоянного приложенного напряжения и малой мощности. Случай переменного предпробойного электрического поля, генерируемого, например, трансформатором, рассматривался нами в [4]. Как и ранее, рассматриваем только случай, когда максвелловское время релаксации объёмного заряда гораздо меньше периода колебания генерируемого трансформатором предпробойного электрического поля, что позволяет свести эти задачи расчёта о выделении энергии в рассматриваемых теплоносителях к квазистационарным.

С учётом таких макроскопических процессов нами были выведены электрогидродинамические уравнения предпробойного образования зарядов в слабопроводящих жидких средах типа трансформаторного масла. Было показано (например, в [5]), что для применения формул Френкеля и Онзагера при расчёте установившейся проводимости исследуемых сред достаточно сохранения условия их электрической (плазменной) квазинейтральности в рассматриваемых полях. При этом плотность образующегося в предпробойных полях объёмного заряда должна быть гораздо меньше во всём пространстве (вне неквазинейтральных погранслоёв) объёмной плотности самонейтрализующегося фона зарядов разных знаков. Тогда, в частности по [5], система электродинамических уравнений зарядообразования может решаться независимо от системы гидродинамических при малости и соизмеримости скорости течений среды по сравнению со скоростью дрейфа ионов в электрическом поле. Отметим также, что в уравнениях движения рассматриваемых достаточно плотных и теплопроводных сред в сильном электрическом поле, которые выписываются в настоящей работе, следует учитывать влияние вязкости, например по [6]. В таких полях молекулы жидкостей типа трансформаторного масла, а также, возможно, имеющихся в них примесей частично распадаются на ионы. Также считается, что

Доклад на Международном симпозиуме по электрическим методам обработки материалов к 100-летию академика Б.Р. Лазаренко.

© Апфельбаум М.С., Электронная обработка материалов, 2011, 47(1), 43–52.

свободные электроны в рассматриваемых средах (достаточно плотных) до образования в них электрических дуг и их электрического пробоя в основном прилипают к нейтральным молекулам. Поэтому дополнительная макроскопическая электронная компонента при описываемом теоретическом моделировании предпробойных явлений в этих средах нами не исследуется. При этом считаем, что на величину искомых ампер-временных характеристик и энергетического выделения влияют только ионные компоненты.

В случае плоского высоковольтного конденсатора квазистационарная экспоненциальная вольт-амперная характеристика достаточно легко получается из френкелевской формулы для проводимости и соответствующего уравнения сохранения заряда в дифференциальной форме. В случае сферического конденсатора распределение установившегося потенциала электрического поля в его межэлектродном промежутке удовлетворяет получаемому из этого закона сохранения заряда и френкелевской проводимости достаточно сложному обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка с интегральным условием равенства разности этих потенциалов на обкладках конденсатора приложенному напряжению.

Из аналитического решения этого уравнения, полученного нами, в частности в [5], и удовлетворяющего такому условию, следуют омическая линейность вольт-амперной характеристики в слабых полях и её квадратичность в предпробойных, наблюдаемые при их сильной неоднородности. Полученное решение описывает также более точно, чем униполярные решения систем уравнений для таких полей в случае разреженных газов типа таунсендовского, переходной от линейного к квадратичному участок вольт-амперной характеристики. В этом решении вместо таунсендовской эмпирической константы напряжения зажигания короны для расчёта таких характеристик используется справочная или аккуратно определяемая по измерениям омических вольт-амперных характеристик, а в некоторых случаях рассчитываемая по составу молекул среды константа её низковольтной проводимости. В полученной теоретической высоковольтной вольт-амперной характеристике учтено, в отличие от соответствующих таунсендовских, влияние температуры и зарядового состава молекул среды, частично диссоциирующей на ионы, на эти предпробойные характеристики. Константу напряжения “зажигания короны“ для рассматриваемых сред менее целесообразно использовать при получении расчётных вольт-амперных характеристик, чем для слабоионизованных разреженных газов, так как трудно измерять это не всегда наблюдаемое напряжение в достаточно плотных, вязких и теплопроводных средах. Актуальными являются задачи расчёта ионизационного выделения энергии, приводящего к образованию разрядных дуг в таких средах и к их пробоям в окрестностях высоковольтных электродов. Для высоковольтного электрода, близкого к точечному, такая энергия ранее уже рассчитывалась [5] без учёта вклада энергии в неквазилинейных пограничных слоях. Актуальными являются задачи расчёта такой энергии для диагностики электрических пробоев вплоть до аварий в маслонаполненных трансформаторах. Ниже будут получены аналитическое решение электрогидродинамических дифференциальных уравнений для такой нестационарной задачи в случае плоско-параллельных электродов с межэлектродным расстоянием $d \ll \sqrt{S}$ (здесь S – площадь поверхности пластины конденсатора) и численное решение уравнений электродинамического приближения для аналогичной задачи в случае коаксиальных цилиндрических электродов с межэлектродным расстоянием гораздо меньшим, чем длина их образующих. По результатам решений будет оценено время, за которое происходит выделение энергии в нагретом цилиндрическом слое масла в трансформаторе у его поверхности (в технической литературе, как правило, поверхность трансформатора считается цилиндрической, но при этом подразумевается соответствующая математическая аппроксимация реальной поверхности трансформатора). Кроме того, будет описано теоретическое моделирование охлаждения трансформаторов с использованием выписанной системы макроскопических уравнений и оценен порядок величины энергии, выделяемой теплоносителем.

Теоретическая модель и макроскопические уравнения

Для объёмных концентраций зарядов и, возможно, имеющихся примесей выполняются следующие неравенства в случае слабопроводящих сред:

$$\begin{cases} n_{\pm} \ll n_a; \\ n_p \ll n_a. \end{cases} \quad (1)$$

Считаем, что объёмная скорость ионизации с последующим прилипанием свободных электронов к молекулам рассматриваемых теплоносителей в зависимости от состава их частичной диссоциации (случай очищенного трансформаторного масла) или частичной диссоциации имеющихся примесей – это термодинамическая непрерывная функция объёмных концентраций сложных по со-

ставу молекул среды и таких примесей, а также температуры и напряжённости электрического поля. Рекомбинацию зарядов ввиду, как правило, прилипания свободных электронов в рассматриваемых жидкостях к их молекулам предполагаем только ионной:

$$W_I = W_I(n_+, n_-, T, |E|) = W_I(n_+, n_-, T, 0) f(|E|) \quad (2)$$

$$\begin{cases} W_r = K_r n_+ n_- \\ K_r = Z \frac{(b_+ + b_-) |e|}{\varepsilon \varepsilon_0} \end{cases} \quad (3)$$

Выражение, используемое нами для K_r , в 1903 году получено Ланжевром. Онзагер, на основе методов физической кинетики, обосновал в [3] слабое влияние электрических полей вплоть до полей пробоя на величину ионного коэффициента рекомбинации. В [3] описано и достаточно сильное влияние электрического поля на величину константы (коэффициента) диссоциации рассматриваемых слабых жидких электролитов. При этом для коэффициента рекомбинации в [3] было также получено второе из уравнений (3). А для монотонно возрастающей зависимости константы диссоциации от модуля напряжённости макроскопического электрического поля – выражение в виде аналитической и в нуле функции Бесселя первого порядка мнимого аргумента, близкой в предпробойных полях к неаналитической в нуле френкелевской экспоненте от корня этого модуля.

Для коэффициента диффузии свободных зарядов используем соотношение Нернста-Таунсенда-Эйнштейна:

$$D_{\pm} = \frac{k_B T b_{\pm}}{Z |e|} \quad (4)$$

Вид непрерывной скалярной функции f векторного аргумента в (2) используем с учётом вышеизложенного, по Френкелю [2]:

$$f(\vec{E}) = \exp\left(\beta \left|\vec{E}\right|^{\frac{1}{2}}\right); \quad \beta = \frac{|Ze|^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi \varepsilon \varepsilon_0 k_B T}} \quad (5)$$

С учётом (1)–(5) уравнения зарядообразования до пробоя выглядят согласно [5] так:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla q) - \frac{k_B T b}{Z |e|} \Delta q + (\vec{E}, \nabla \sigma) = -\frac{q \sigma}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad \Delta \phi = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (6A)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla \sigma) + b^2 (\vec{E}, \nabla q) - \frac{k_B T b}{Z |e|} \Delta \sigma - \frac{\sigma_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \exp\left(\beta \left|\vec{E}\right|^{1/2}\right) \exp\left[\frac{A}{k_B T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] + \frac{\sigma^2}{\varepsilon \varepsilon_0} = 0 \quad (6B)$$

Систему электродинамических уравнений (6), где учтены диффузионный и конвективный переносы ионных компонент в движущейся среде и уравнение Пуассона для потенциала макроскопического электрического поля, следует замкнуть термогидродинамическими уравнениями для её нейтральной компоненты, близкими к уравнениям для всей смеси при выполнении соотношений (1). При этом дифференциальное уравнение, описывающее неразрывность массы несжимаемых сред, имеет вид [6]:

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0 \quad (7)$$

Это уравнение учитывалось нами при выводе уравнений (6). К (7), согласно [6], следует добавить уравнение движения, уравнение сохранения энергии и уравнение состояния масла (при охлаждении трансформаторов достаточно использовать линейное уравнение состояния Буссинеска для зависимости плотности от T ввиду малости коэффициента теплового расширения вязких сред по сравнению с коэффициентом теплового расширения разреженных газов). А вместо уравнения сохранения энергии можно использовать стандартное уравнение притока тепла [6], не учитывая слабого джоулева нагрева и влияния энергии электрической поляризации, а также диссипации энергии, обусловленной вязкостью жидкости и ионно-молекулярной диффузией. Поле сил электрической поляризации связанных зарядов только перераспределяет давление рассматриваемой среды. Это позволяет для теоретического моделирования охлаждения трансформаторов использовать вместо импульсного уравнения уравнение переноса вихрей [6]:

$$\vec{\chi} = \text{rot} \vec{V} \quad (8)$$

$$\rho \frac{d\vec{\chi}}{dt} - \rho(\vec{\chi}, \nabla) \vec{V} - \rho v \Delta \vec{\chi} = [\nabla q, \vec{E}]. \quad (9)$$

В начальный момент времени:

$$q(t=0) = V(t=0) = 0; \quad \sigma(t=0) = \sigma_0. \quad (10)$$

Аналитическое решение для квазистационарного распределения потенциала уединённой высоковольтной сферы выписанных выше уравнений в изотермическом случае получено нами, например, в [5] при выведенных из них там же условий квазинейтральности рассматриваемых слабопроводящих сред. Оно выглядит таким образом:

$$\phi(r) = \left(\frac{I}{4\pi\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{8}{\beta} - \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\tau\sigma_0} \left(|\vec{E}|^{\frac{1}{2}} + \frac{8}{\beta} \right)} \right] \text{sign}(\phi(r_0));$$

$$|\vec{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\vec{E}|^{\frac{1}{2}}\right) = \frac{I}{4\pi\sigma_0 r^2}; \quad |\phi(r_0)| = U.$$

$$\phi(r) = \left(\frac{I}{4\pi\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{8}{\beta} - \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\tau\sigma_0} \left(|\vec{E}|^{\frac{1}{2}} + \frac{8}{\beta} \right)} \right] \text{sign}(\phi(r_0));$$

$$|\vec{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\vec{E}|^{\frac{1}{2}}\right) = \frac{I}{4\pi\sigma_0 r^2}; \quad |\phi(r_0)| = U. \quad (11)$$

Аналогично выглядит решение в случае сферического высоковольтного конденсатора с заданной квазистационарной разностью потенциалов U между его обкладками. Линейность вольт-амперной характеристики слабых полей и квадратичность сильно неоднородных предпробойных получаются из (11) соответствующими предельными переходами. Распределение предпробойного квазистационарного потенциала сферической симметрии по (11) сильно отличается от лапласовского ввиду влияния на самосогласованное поле поля образующегося объёмного заряда.

В случае же плоского высоковольтного конденсатора электрическое поле вне приэлектродных погранслоёв нарушения квазинейтральности электрических зарядов при соответствующих малых параметрах, выписанных нами ранее (например, в [5]), остаётся однородным. Это получается из закона сохранения заряда. А зависящая от граничных условий на электродах неоднородность пространственного распределения полей образуется при наложении предпробойного напряжения наряду с объёмным зарядом только в таких слоях. Отметим, что толщина таких слоёв может расти при увеличении величин выписанных ранее [5, 8, 9] критериев подобия. А при их малости результаты разных экспериментов в поле плоского конденсатора подтверждают формулу расчета квазистационарной изотермической предпробойной вольт-амперной характеристики в условиях френкелевской формулы (5). Теоретически она получается из (5) и из интеграла одномерного уравнения сохранения заряда в дифференциальной форме, которое следует из (6) при условиях стационарной квазинейтральности. Тогда в случае определения константы такого интегрирования по измеряемому электрическому току эта зависимость выглядит следующим образом:

$$\sigma_0 \frac{U}{d} \exp\left[\frac{\beta}{2} \left(\frac{U}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] = \frac{I}{S}. \quad (12)$$

Нестационарные решения и их применение для расчёта предпробойных ампер-временных характеристик и энергии, выделяемой теплоносителем при охлаждении трансформаторов

Независимо от вихревых характеристик предпробойных течений рассматриваемых сред в межэлектродном промежутке плоского конденсатора электродинамическим уравнениям (6) и начальным условиям (10) удовлетворяет достаточно простое частное решение:

$$I = \sigma SU / d, q = 0, |\vec{E}| = U / d,$$

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \left[\sigma_0\tau + \varepsilon\varepsilon_0 - (\varepsilon\varepsilon_0 - \sigma_0\tau) e^{-2t/\tau} \right]}{\tau \left[\sigma_0\tau + \varepsilon\varepsilon_0 + (\varepsilon\varepsilon_0 - \sigma_0\tau) e^{-2t/\tau} \right]},$$

$$\tau = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma_0 \exp\left(0,5\beta|\vec{E}|^{1/2}\right)}. \quad (13)$$

Такое решение получено обычным интегрированием уравнения (6В) по времени и в предположении его независимости от декартовой координаты x в одномерном случае. Решения уравнений (6), удовлетворяющие электрохимическим (в случае диссоциации) или ионизационным граничным условиям на пластинах конденсатора, близки за пределами неквазинейтральных погранслоёв (13). Теоретически это может быть обосновано описанными, например в [7], методами асимптотических погранслойных разложений по малым параметрам, соответствующим режимам квазинейтральности, при членах уравнений (6) со старшими пространственными производными.

Скорости предпробойных течений рассматриваемой слабопроводящей среды при этом могут быть и малыми, и соизмеримыми по сравнению со скоростями дрейфа ионов в электрическом поле. Выражения для таких критериев подобия описываемых явлений получены нами, например в [5, 8]. Там же проведены оценки величин этих параметров для исследуемых предпробойных режимов. При этом показано, что для достаточно широкого класса сред условия электрической (плазменной) квази-нейтральности могут выполняться и при наложении сильных электрических полей. Нетрудно показать по [5, 8], что эти условия выполняются и для масляного теплоносителя в предпробойном неоднородном электрическом поле, генерируемом трансформатором.

Тогда, независимо от граничных условий на электродах, ампер-временную характеристику плоского конденсатора в случае источника постоянного по времени высокого напряжения или по [4] источника тока низкой частоты можно в одномерном приближении рассчитывать по (13). Из (13) следует, что с ростом приложенного напряжения (до пробоя) усиливаются и временные отклонения предпробойных токов до установления. Кроме того, из (13), как и следовало ожидать, формула Френкеля [2] с функцией f , определяемой по (5), описывающая зависимость квазистационарной проводимости от напряжённости поля, получается в виде временного асимптотического приближения. Выходит, что для идеальных диэлектриков указанная известная формула становится практически неприменимой, ибо время релаксации объёмного заряда при этом становится достаточно большим. В решении (13) фигурирует время протекания химических реакций и установления проводимости, равное половине времени релаксации такого заряда. Поэтому временем накопления энергии, обусловленной предпробойной ионизацией (диссоциацией) в рассматриваемых теплоносителях, является максвелловское время релаксации объёмного заряда. Большая величина этой энергии приводит к электрическим пробоям, например в трансформаторах.

Как следует из результатов [8], в условиях квазинейтральности формулу (13) можно получить также при разных величинах подвижностей положительных и отрицательных зарядов. Аналитического аналога формулы (13) в случае цилиндрического и сферического конденсаторов, а тем более для двумерных конфигураций высоковольтных электродов типа “провод над плоскостью” и трёхмерных типа “игла-плоскость” из уравнений (6) получить не удастся даже без учёта влияния гидродинамики на электродинамические характеристики. В этих случаях расчёт ампер-временных характеристик до установления можно проводить численно, используя упрощённую для решения внешних по [7] задач систему уравнений (6) с начальными условиями (10).

Аналог формулы (13) для сильных неоднородных электрических полей любой сложной конфигурации был получен в [9] только при условиях слабого влияния на них поля образующегося объёмного заряда. Для получения же простейшего численного решения в случае цилиндрической симметрии, близкой к поверхности маслonaполненного трансформатора, и последующих расчётов нелинейных вольт-амперных и предпробойных ампер-временных характеристик нами использовалась система нестационарных одномерных электродинамических уравнений, получаемая из уравнений (6) с применением в одномерных случаях уравнения Гаусса для напряжённости электрического поля цилиндрической симметрии вместо уравнения Пуассона для её потенциала:

$$\begin{aligned}\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{E \cdot \partial \sigma}{\partial r} &= -\frac{q \cdot \sigma}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= \frac{\sigma_0^2 \cdot \exp(\beta \cdot E^{1/2}) - \sigma^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \\ \frac{\partial E}{\partial r} + \frac{E}{r} &= \frac{q}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}.\end{aligned}\tag{14}$$

При получении системы уравнений (14) в левых частях (6) сохранены члены, описывающие нестационарные изменения квазинейтральной проводимости. При этом можно анализировать и образование объемного заряда с его ростом от нулевого в начальный момент времени до квазистационарного. Ранее на возможность образования установившегося заряда указал Остроумов [10], но математически замкнутая система уравнений, описывающая такое образование, выведена нами, например в [9]. А при получении одномерных уравнений (14) учтены оценки энергии активации A частично диссоциирующих молекул масла, свидетельствующие о слабом влиянии разности температур, возникающих при предпробойном нагреве трансформаторов, на проводимость масляного теплоносителя. При этом неизотермическая экспонента из (6В) в (14) не учитывается (считается пренебрежимо малой по сравнению с френкелевской). Исключенные, как и в [11], члены с пространственными старшими производными влияют при выполнении критерия квазинейтральности только на изменение искомых распределений электродинамических характеристик в неквазинейтральных тонких слоях у границ объёмов, заполненных рассматриваемыми средами. При получении численного решения системы уравнений (14) использовались начальные условия (10) для проводимости и плотности объемного заряда, а также условие лапласовости электрического поля цилиндрической симметрии в начальный момент времени:

$$E(r, 0) = \frac{U}{r \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}.\tag{15}$$

В (15), в отличие от аналогичных задач, решённых численно в наших предыдущих работах [12, 13], r_1 и r_2 – внутренний и внешний радиусы не цилиндрического высоковольтного конденсатора, заполненного рассматриваемой средой, а соответствующего слоя жидкости (масла в трансформаторе у его поверхности, охлаждаемого таким маслом). Алгоритм и программа численных расчётов приведенных выше уравнений, используемые для анализа предпробойных процессов в масляном теплоносителе, выбирались, как и в предыдущих работах. Разработка алгоритма проводилась с шагом пространственно-временной сетки по радиальной координате гораздо больших размеров неквазинейтральных погранслоёв, образующихся как в сильном электрическом поле, так и в ионной диффузии. Расчёты велись от внутренней цилиндрической поверхности рассматриваемого слоя к внешней в предположении, что эта поверхность заряжена положительно. При смене знака заряда этой поверхности задача расчёта выделения энергии в таком слое сводится к предыдущей со сменой знака по распределениям напряженности поля и плотности объемного заряда. Такое утверждение для нестационарных задач рассматриваемого типа показано численно в [11]. А именно в [11] с использованием обобщений уравнений типа (14) на неизотермический случай это показано при решении аналогичной нестационарной задачи об электрическом поле в окрестности остывающей дисперсной сферической частицы. Но, в отличие от той неизотермической задачи, при решении описываемой в настоящей работе нестационарный интеграл сохранения заряда:

$$\varepsilon \varepsilon_0 \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + \sigma E = \frac{I}{2\pi r l}\tag{16}$$

не удаётся использовать для понижения порядка системы уравнений (14).

При расчетах, результаты которых будут представлены ниже, интеграл (16) использовался для контроля численного счета разностных уравнений, получаемых из дифференциальных уравнений (14) в безразмерной форме. Кроме того, по (16) определялась искомая зависимость электрического тока от времени до установления. В (16) l – длина образующей рассматриваемого цилиндрического слоя ($l = 1,626$ м для поверхности цилиндра (см. рисунок), которой может быть аппроксимирована поверхность трансформатора). Строго говоря, следует рассматривать неодномерную задачу, но для

анализа предпробойного охлаждения трансформаторов достаточно одномерного приближения с учётом только изменений по r (см. рисунок). Переход к безразмерным уравнениям осуществлялся изменением искомых и исходных величин следующим образом:

$$\begin{aligned}\tilde{t} &= \frac{t}{\tau}, \quad \tilde{E} = \frac{Ed}{U}, \quad q = \frac{qd^2}{\varepsilon\varepsilon_0 U}, \\ \tilde{\beta} &= \beta \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2}, \quad \tilde{r} = \frac{r}{d}, \\ \tilde{\sigma} &= \frac{\sigma}{\sigma_0 \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right)}.\end{aligned}\tag{17}$$

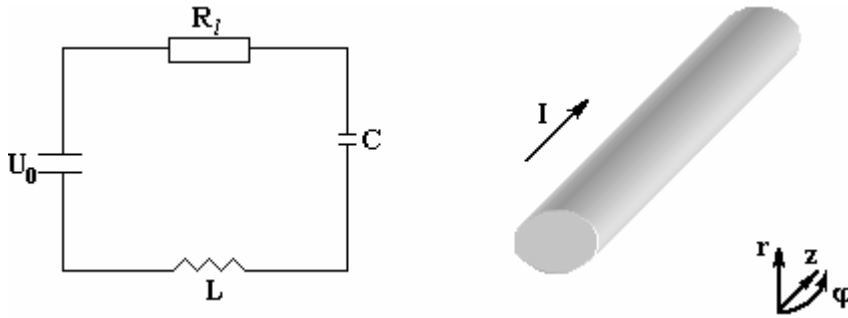


Схема обозначений для численных расчётов уравнений одномерного приближения (18) (пояснения – в тексте)

Тогда получаемая из (14) система безразмерных уравнений выглядит так:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{r}} + \frac{\tilde{E}}{\tilde{r}} &= \tilde{q}, \\ \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \tilde{t}} + \frac{E \partial \tilde{\sigma}}{\partial \tilde{r}} &= -\tilde{q} \tilde{\sigma}, \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial \tilde{t}} &= \exp\left\{ \tilde{\beta} \left(\sqrt{\tilde{E}} - 1 \right) \right\} - \tilde{\sigma}^2.\end{aligned}\tag{18}$$

Начальные условия для безразмерных переменных следующие:

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}(\tilde{r}, 0) &= \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right), \\ \tilde{q}(\tilde{r}, 0) &= 0, \\ \tilde{E}(\tilde{r}, 0) &= \frac{1}{\tilde{r} \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}.\end{aligned}\tag{19}$$

Интеграл (16) в безразмерном имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\sigma} \tilde{E} &= \frac{\tilde{I}}{\tilde{r}}, \\ \tilde{I} &= \frac{I}{2\pi l \sigma_0 U \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right)}.\end{aligned}\tag{20}$$

Из аналогичной задачи для плоского конденсатора и её аналитического решения (13) следует, что установление проводимости происходит при временах, равных половине времени релаксации объёмного заряда и самосогласованного с этим зарядом предпробойного неоднородного электрического поля низкой частоты. Поэтому для получения искомого численного решения выбирался шаг во времени $\Delta\tilde{t} = 0,02$. Установление происходило примерно за 50 шагов. Для проведения конкретных численных расчетов по радиальной координате выбирался слой у поверхности трансформатора с внутренним радиусом 0,25 м и внешним, равным радиусу поверхности трансформатора (0,42 м). То есть считалось, что охлаждаемый слой у поверхности трансформатора, заполненного маслом, можно аппроксимировать цилиндрическим слоем толщины d ($d = r_2 - r_1$). При расчётах из справочников выбирались диэлектрическая проницаемость среды (2,24) и её низковольтная проводимость: 10^{-11} См/м при $T = 400$ К, то есть в рассматриваемом нагретом слое масла. Для теоретического анализа охлаждения трансформатора с учётом влияния на него предпробойных электрогидродинамических течений следует вводить дополнительные к критериям Re и Pr электрогидродинамические критерии подобия. Такой критерий электрогидродинамического взаимодействия будет введен по аналогии с критерием магнитогидродинамического взаимодействия (числом Гартмана) ниже. При описываемых расчётах для случая цилиндрической симметрии модуль генерируемого трансформатором эффективного (среднего по величине в случае гармонических колебаний) напряжения выбирался 100 кВ.

При счете по пространственной координате шаг равнялся 0,1. Дифференциальные уравнения (18) заменялись, как и в [9], соответствующими разностными по [14]. По полученным численным решениям этих уравнений определялись временные изменения полного тока до квазистационарности при низких частотах. Результаты расчетов на первых шагах во времени были проведены ранее в [8, 9]. В этих работах уже описано отличие результатов по расчетам q и E для начальных лапласовских высоковольтных полей плоского и цилиндрического конденсаторов.

Кроме того, в [9] отличие искомым электродинамических характеристик в случае однородности предпробойного приложенного поля от случая его сильной неоднородности проанализировано и в случае установившихся q и E . Отличие же структуры течений в сильном неоднородном приложенном поле от ячеистых течений в плоском конденсаторе также описано нами ранее. При этом в неоднородном поле знак образующегося заряда вне неквазинейтральных слоёв совпадает со знаком поверхности трансформатора. И течения направлены от неё независимо от её знака. Поэтому при генерации полей достаточно низкой частоты предложенную нами теорию можно применять для охлаждения трансформаторов. Помимо того, в настоящей работе, исходя из полученных аналитических и численных решений, опишем, как и в [13], сходство искомым характеристик для случая однородного и сильно неоднородного приложенных полей. Оно состоит в достаточно быстрой в обоих случаях временной эволюции и достаточно быстрого накопления энергии, приводящего к электрическим пробоям в трансформаторах. Из формулы (13) следует, что время выделения такой энергии для трансформаторного масла составляет доли секунды. Отметим, что счетная устойчивость описанной в настоящей статье разностной схемы нами не исследовалась. Но это может быть сделано по аналогии с анализом устойчивости [14] для близких одномерных задач. Изменение $\tilde{\sigma}$ обусловлено влиянием предпробойного поля на скорость реакции диссоциации (ионизации) рассматриваемых сред. При этом для исходных данных, при которых проводились численные расчеты (их схема описана выше), достаточно быстрое установление проводимости происходило за достаточно малое время (тоже доли секунды). После такого времени установления получается уравнение сохранения заряда:

$$|\tilde{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\tilde{E}|^2\right) = \frac{I}{2\pi\sigma_0 l r}. \quad (21)$$

В (21) I – квазистационарный ток в случае низких частот в соответствии с [4].

Тогда интегральный заряд вне приэлектродных слоев нарушения квазинейтральности

$$Q = \int_V q dV, \quad (22)$$

где q определяется из последнего уравнения (14) и уравнения (21). При этом получается:

$$Q = \tau I \left[\exp\left(\frac{-\beta\sqrt{E_2}}{2}\right) - \exp\left(\frac{-\beta\sqrt{E_1}}{2}\right) \right]; E_1 = E(r_1), E_2 = E(r_2). \quad (23)$$

По (23) для данных, при которых проводились описанные численные расчеты установления, по порядку величины для трансформаторного масла можно достичь $Q = 10^{-4}$ кулон даже без учёта объ-

ёмного заряда, образующегося в неквази нейтральных погранслоях, для дуговой электрон-ионной плазмы такие слои известны как легмюровские [15]. Этот теоретический результат свидетельствует о высокой степени зарядки в высоковольтных установках. В частности, в трансформаторах, что подтверждается экспериментально для больших объёмов масла в трансформаторах, генерирующих эффективное напряжение до 100 кВ, порядок накапливаемой в нагретом слое масла у его поверхности энергии рассчитываемой, как и в [5] ($A=QU$), достигает 0,001 МДж без учёта энергии, выделяемой в легмюровских пограничных слоях нарушения квази нейтральности [15], а также без учёта энергии джоулева нагрева. Удельная плотность выделяемой энергии в случае трансформаторного масла по порядку величины для трансформаторов, рассчитанных на более высокие напряжения, получается близкой к порядку взрывных [16]. При этом энергия определялась, как и в [5]. Более точное аналитическое интегрирование плотности энергии по [17] приводит к небольшому поправочному множителю для случая сферической симметрии в предпробойных полях. Поэтому для рассматриваемого приближённого случая цилиндрической симметрии, близкого к сферической, достаточно определять искомую энергию, как QU (как указывалось выше, в случае сильного неоднородного электрического поля, как и в [5], считаем, что время, за которое в теплоносителе накапливается энергия, определяется временем релаксации объёмного заряда в среде, а не временем протекания соответствующих химических реакций [16]). При этом расчёт выделения в жидкости энергии, обусловленного предпробойными электродинамическими и ионизационными процессами по предложенной нами модели, можно использовать для диагностики электрического пробоя как одного из типов взрыва с соответствующим временным накоплением энергии, наблюдаемого в высоковольтных устройствах, в частности трансформаторах.

Отметим, что такие коэффициенты, как константа диссоциации или ионизации, можно определять не по Аррениусу, а рассчитывать методами физической кинетики с более сложным выделением искомой энергии пробоя. При этом анализ предпробойного охлаждения трансформаторов, проведенный в [18] по системе уравнений (6)–(9), тоже можно проводить. Покажем это.

При расчётах методами физической кинетики получится функция f , отличная от френкелевской экспоненты (в частности, онзагеровская функция Бесселя [3], аналитическая и в нуле). Но при этом уточнение формулы

$$Nu=C, \quad (24)$$

имеющейся как в многочисленной технической литературе, так и в [6], полученное нами в [18]:

$$Nu=C+kU, \quad (25)$$

остаётся применимым. Действительно, формула (24) выведена в [6] методами подобия и размерностей с малыми Re использованием (6)–(9) без учёта течений теплоносителя, обусловленных сильным электрическим полем. Поэтому при наличии таких течений в трансформаторе на его охлаждение следует учитывать зависимость Nu от электрогидродинамического аналога магнитогидродинамического числа Гартмана. В [18] был введен параметр электрогидродинамического взаимодействия, показавший, что он пропорционален генерируемому трансформатором эффективному электрическому напряжению. Этот критерий является отношением не амперовых, как в магнитной гидродинамике, а кулоновских сил к силам вязкого трения. При этом плотность таких сил следует определять из (6) в начальные моменты времени. На такую плотность конкретный вид f влияет слабо. Кроме того, на ней слабо сказывается и учёт влияния электрического поля на коэффициент рекомбинации по [19], где получены соответствующие поправки к формуле Ланжевена-Онзагера (3). Это и приводит к (25) в случае малости дополнительного к Re и Pg электрогидродинамического критерия подобия

$$1 \gg Eh \sim U \quad (26)$$

для описанных выше расчётов трансформатора на 100–500 кВ. В формулу (25), в которой k зависит [18] от вязкости, теплопроводности и плотности, можно использовать масла. А для трансформаторов на более высокое эффективное электрическое напряжение $Eh \sim 1$ и $Eh \gg 1$ не следует ограничиваться только первым приближением тэйлоровского ряда. В таких случаях линейная зависимость (25) неприменима. Не применима она и для импульсных трансформаторов, ибо при их охлаждении объёмный заряд в масле накапливаться не успевает [8–10].

Трансформаторы переменного тока чаще применяются в промышленности и быту, чем импульсные, что позволяет рекомендовать предлагаемое теоретическое моделирование (в частности, формулу (25)) для использования при анализе их эффективности.

Основные обозначения: U – генерируемое электрическое напряжение; d – межэлектродное расстояние; e – заряд протона; k_B – постоянная Больцмана; D – коэффициент диффузии; b – коэффи-

циент подвижности; q – объемная плотность заряда; V – скорость движения среды; n – концентрация; E – напряженность электрического поля; S – площадь поверхности электрода; r – радиальная координата; t – время; τ – время релаксации заряда; χ – завихренность; ε – диэлектрическая проницаемость; I – сила электрического тока; T – абсолютная температура; f – функция скалярного или векторного аргумента; W – объёмная скорость образования зарядов или нейтралов; Z – валентность иона; σ – проводимость среды; Nu – число Нуссельта; Pr – число Прандтля; Re – число Рейнольдса; A – энергия, работа; Ha – число Гартмана (критерий магнитогидродинамического взаимодействия); Ek – критерий электрогидродинамического взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poole H.H. On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense field. *Philosophical magazine*. 1916, S. 6, **2**(187), 112–129.
2. Френкель Я.И. К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1938, **8**(12), 1291–2001.
3. Onsager L. Deviation from Ohm's law in a weak electrolytes. *Journal of chemical physics*. 1934, (2), 599–611.
4. Апфельбаум М.С. О применении резольвентных операторов в электрогидродинамике. *Электронная обработка материалов*. 1987, (2), 59–61.
5. Апфельбаум М.С. Задача о точечном электровзрыве слабопроводящих сред. *Электронная обработка материалов*. 2000, (6), 31–42.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика*. **6**. Гидромеханика. М., 1989.
7. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. *Асимптотические разложения решений сингулярно возмущённых уравнений*. М., 1973.
8. Апфельбаум М.С., Козыренко В.Е. Физическое моделирование и расчёт электрогидродинамических течений. *Электрохимия*. 1991, (7), 855–863.
9. Апфельбаум М.С. Ионизация и течение слабопроводящей жидкости в неоднородном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 1988, (1), 60–65.
10. Остроумов Г.А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*. М., 1979.
11. Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M. On electric field distribution in the vicinity of particles in a weakly ionized disperse medium. *Chem.Phys. Report*. 2000, **18**, 2313–2328.
12. Apfelbaum M.S. One-dimensional stationary problems of calculating pre-breakdown volt/ampere characteristics of weakly ionized media. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2005, **41**(2), 55–59.
13. Apfelbaum M.S. One-dimensional nonstationary calculation of prebreakdown electrodynamic characteristics of weakly ionized media. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(3), 195–202.
14. Марчук Г.И. *Методы вычислительной математики*. М., 1970.
15. Tonks L., Langmuir I. A general theory of the plasma of an arc. *Physical review*. 1929, **14**, 876–922.
16. Apfelbaum M.S. On a prebreakdown electrodynamic energy model for weakly ionized media. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(4), 38–46.
17. Apfelbaum M.S. The prebreakdown electrohydrodynamic equations for liquid insulators. *Proceedings of 7th international conference: "Modern problems of electrodynamics and electrohydrodynamics of liquids"*, Saint-Petersburg, 2003, 9–13.
18. Apfelbaum M.S. On theoretical modeling of transformer cooling. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(4), 336–338.
19. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *Успехи физических наук*. 2003, (5), 51–68.

Поступила 24.08.10

Summary

A theoretical model of electrohydrodynamic pre-breakdown phenomena in a weakly conductive media is proposed. Differential equations and initial conditions for describing this model are written. The analytical and numerical solutions of these equations are given. The breakdown energy value for oil in transformer is calculated.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УПРУГОСТИ НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.А. Игнатков

ул. Гагарина, д. 4, кв. 14, 223037, а/з Петришки, Минский р-н, Республика Беларусь
dmig@rambler.ru; dm.ignatkov@gmail.com

Введение

Современные технологии модифицирования поверхностных слоёв и нанесения покрытий приводят, как правило, к созданию неоднородных материалов многослойной структуры, у которых характеристики упругости становятся функциями координат упрочняемых изделий. Поскольку модули упругости и коэффициент Пуассона относятся к основным параметрам в расчетах прочности, жесткости, устойчивости, резонансных частот и остаточных напряжений [1, 2], то развитие эффективных методов их определения для материалов многослойной неоднородной структуры является актуальной задачей.

Динамический резонансный метод определения характеристик упругости изотропных материалов регламентирован стандартом [3]. Модули упругости вычисляются по соотношениям, учитывающим линейные размеры образца, резонансные частоты продольных, крутильных и изгибных колебаний, геометрические характеристики поперечного сечения и плотность материала. Для возбуждения резонанса и регистрации резонансных частот применяются различные схемы закрепления образцов (рис. 1). Схема на рис. 1,а используется для возбуждения и регистрации собственных продольных колебаний призматических и цилиндрических стержней. Она предусматривает измерение модуля Юнга E . Схемы I и II на рис. 1,б применяются для возбуждения и регистрации собственных изгибных (I) и крутильных (II) колебаний, а по схеме III одновременно возбуждаются изгибные и крутильные колебания. Схема I обеспечивает измерение модуля Юнга E , схема II – модуля сдвига G , а по схеме III одновременно находятся E и G с последующим расчётом коэффициента Пуассона ν и объёмного модуля упругости K .

Настоящая работа посвящена определению характеристик упругости неоднородных материалов многослойной структуры динамическим методом.

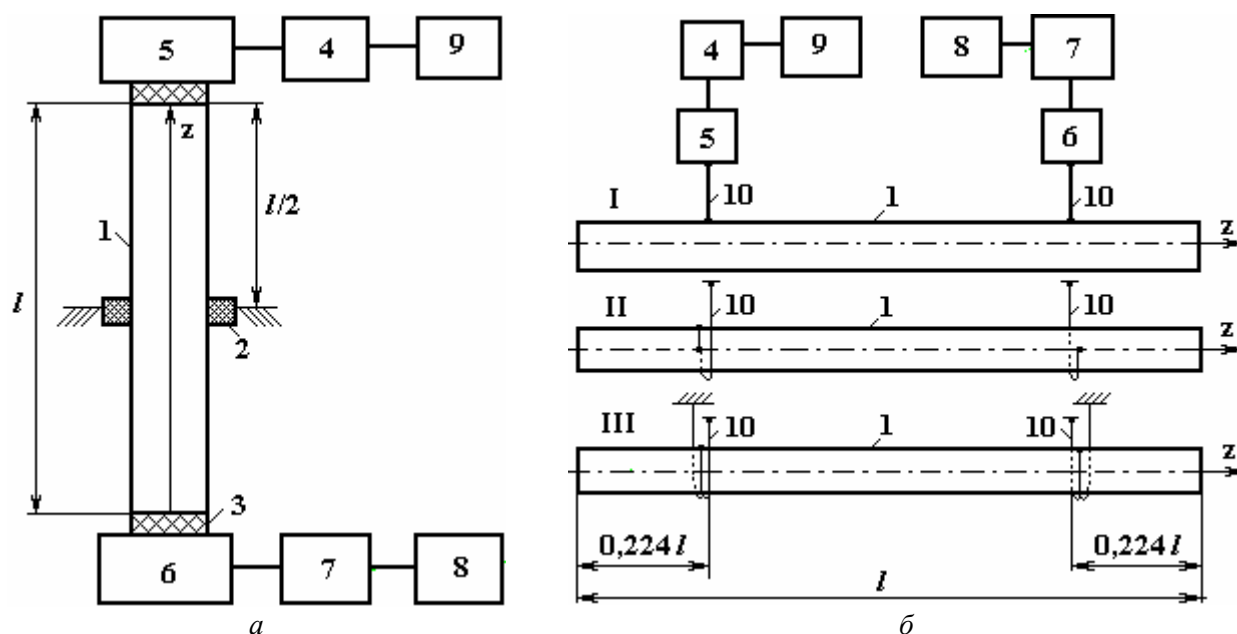


Рис. 1. Схемы закрепления, возбуждения и регистрации колебаний: 1 – образец; 2 – диафрагма; 3 – вязкая жидкость; 4 – генератор синусоидальных колебаний; 5 – возбудитель колебаний; 6 – приёмник; 7 – усилитель; 8 – индикатор колебаний; 9 – частотомер; 10 – проволоки подвеса образца (диаметром до 0,1 мм)

Постановка задачи

Получим в общем виде расчётные формулы для определения характеристик упругости неоднородных материалов многослойного или, иначе говоря, кусочно-неоднородного стержня, состоящего из пакета прочно сцеплённых слоёв, в пределах каждого из которых упругие характеристики являются некоторыми детерминированными функциями координат. Такая постановка позволяет получить частные выражения для стержней с непрерывной упругой неоднородностью, кусочно-однородных, у которых упругие характеристики материалов постоянны в пределах каждого слоя, но различны для каждого из них, а также однородных.

Для материалов кусочно-неоднородного призматического (рис. 2,а) и цилиндрического (рис. 2,б) стержней, как единых целых, кусочно-непрерывные функции модуля Юнга $E(\xi)$, модуля сдвига $G(\xi)$, коэффициента Пуассона $\nu(\xi)$ и плотности материала $\rho(\xi)$ переменных $\xi = y, h, r$ представляем в виде [4]:

$$p(\xi) = p_1(\xi) + \sum_{k=1}^{n-1} [p_{k+1}(\xi) - p_k(\xi)] S_-(\xi - \xi_k), \quad (1)$$

где $p_k(\xi)$ соответственно обозначают функции модуля Юнга $E_k(\xi)$, модуля сдвига $G_k(\xi)$, коэффициента Пуассона $\nu_k(\xi)$ ($\nu_k \neq \nu_{k+1}$) и плотности $\rho_k(\xi)$ материала k -го слоя; $k = 1, 2, \dots, n$ – общее количество слоёв;

$S_-(\xi - \xi_k) = \begin{cases} 1, & \text{если } \xi \geq \xi_k \\ 0, & \text{если } \xi < \xi_k \end{cases}$ – асимметричная единичная функция; $\xi_k = y_k, h_k, R_k$ – координаты плоскостей сопряжения k -го и $k+1$ -го слоёв.

ординаты плоскостей сопряжения k -го и $k+1$ -го слоёв.

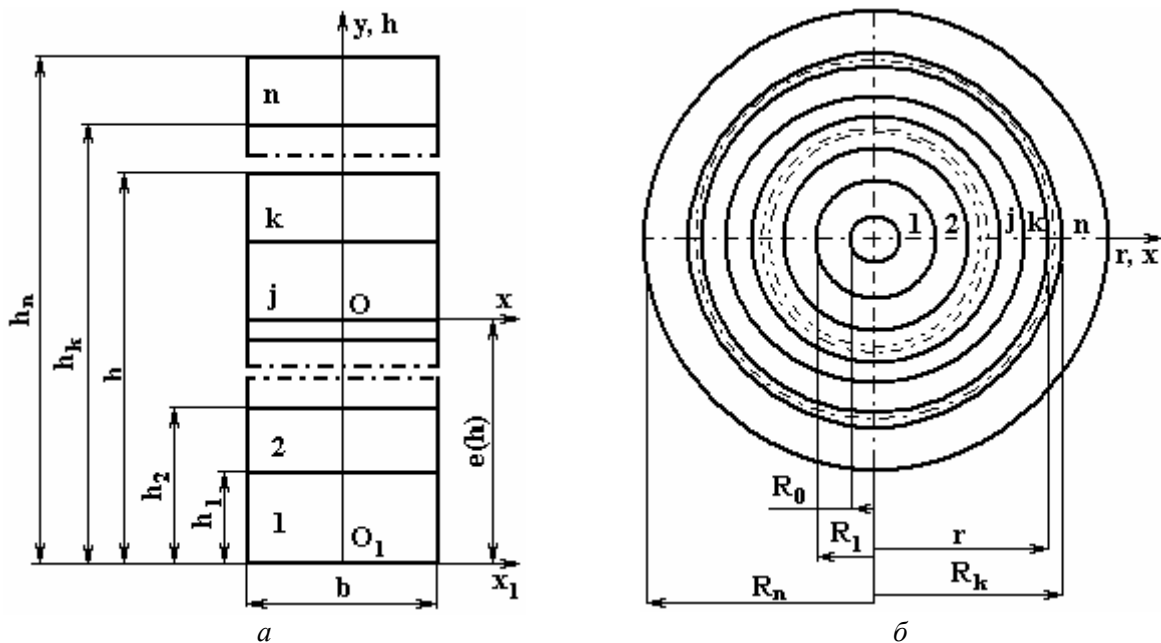


Рис. 2. Сечения кусочно-неоднородных стержней с внешними размерами, нумерацией и координатами сопряжения пакета неоднородных материалов

Пусть в пределах k -го слоя прямоугольного и круглого поперечного сечений стержня длиной l модули упругости по координатам $\xi = y, h, r$ есть некоторые неизвестные функции $E_k(\xi)$ и $G_k(\xi)$, вид которых требуется установить экспериментальным путем. Для этого последовательно удаляются или наращиваются слои материала, после чего каждый раз измеряются линейные размеры, резонансные частоты продольных $f_n(\xi)$, крутильных $f_k(\xi)$ и изгибных $f_i(\xi)$ колебаний, а также вес $Q(\xi)$ остающейся части или наращиваемого стержня. Далее экспериментальные данные аппроксимируются аналитическими зависимостями и по соответствующим формулам вычисляются значения характеристик упругости, а также устанавливаются функции их изменения по координатам сечения. В рамках технической теории продольных, крутильных и изгибных колебаний кусочно-неоднородных стержней получим требуемые расчётные формулы и поясним их применение численными примерами.

Определение модуля Юнга при возбуждении продольных колебаний

Уравнение для установившихся собственных продольных колебаний с круговой частотой $\omega(\xi)$ кусочно-неоднородного стержня записываем в виде [5]

$$u''(z) + \frac{\omega^2(\xi)m(\xi)}{A(\xi)}u(z) = 0, \quad (2)$$

где $u(z)$ – амплитуда продольного перемещения поперечного сечения в направлении продольной оси z ; $\xi = h, r$; $m(\xi) = Q(\xi)/gl$ – погонная масса; g – ускорение свободного падения тела; $A(\xi)$ – жесткость поперечного сечения при растяжении-сжатии; $u''(z) = d^2u(z)/dz^2$.

Общий интеграл уравнения (2) выражаем в форме

$$u(z) = B\cos\alpha z + D\sin\alpha z, \quad (3)$$

где B и D – постоянные интегрирования; $\alpha = \sqrt{\frac{\omega^2(\xi)m(\xi)}{A(\xi)}}$.

Граничные условия закрепления стержня со свободными концами (рис. 1,а) при $z = 0$ $A(\xi)u'(0) = 0$ и $z = l$ $A(\xi)u'(l) = 0$ означают, что $D = 0$; $B\sin\alpha l = 0$. Поскольку константа $B \neq 0$, то из решения частотного уравнения $\sin\alpha l = 0$ следуют значения собственных круговых частот:

$$\omega_{ni}(\xi) = \frac{\pi i}{l} \sqrt{\frac{A(\xi)}{m(\xi)}} \quad (i = 1, 2, 3, \dots). \quad (4)$$

Внося $\omega_{ni}(\xi)$ в соотношение (3) и учитывая, что $D = 0$, приходим к формуле для расчёта форм главных продольных колебаний:

$$u_i(z) = B_i \cos \frac{\pi i z}{l}. \quad (5)$$

Из равенства (4) следует зависимость, выражающая жесткость поперечного сечения через измеряемые собственные частоты $f_{ni}(\xi) = \omega_{ni}(\xi)/2\pi$,

$$A(\xi) = \frac{4l^2 m(\xi)}{i^2} f_{ni}^2(\xi) = \frac{4l^2 F(\xi)}{i^2} \rho(\xi) f_{ni}^2(\xi), \quad (6)$$

где $F(\xi)$ – площадь сечения; $F(h) = bh$; $F(r) = \pi(r^2 - R_0^2)$; $\rho(\xi)$ – плотность неоднородного материала; $\rho(\xi) = \frac{Q(\xi)}{gV(\xi)} = \frac{Q(\xi)}{gF(\xi)l} = \frac{m(\xi)}{F(\xi)}$; $V(h) = bhl$ и $V(r) = \pi(r^2 - R_0^2)l$ – соответственно объемы призматического и цилиндрического стержней.

Учитывая представления кусочно-непрерывных функций $E(h)$ и $E(r)$ выражениями (1), формулы для вычисления жесткостей поперечных сечений при растяжении-сжатии в случае удаления или наращивания слоёв материала до высоты $\xi = h$ (рис. 2,а) или радиуса $\xi = r$ (рис. 2,б) записываем так:

$$A(h) = \int_0^h Ebdy = b \left[\int_{h_{k-1}}^h E_k(y)dy + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{h_{j-1}}^{h_j} E_j(y)dy \right] \quad (h_0 = 0); \quad (7)$$

$$A(r) = 2\pi \int_{R_0}^r E\xi d\xi = 2\pi \left[\int_{R_{k-1}}^r E_k(\xi)\xi d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} E_j(\xi)\xi d\xi \right]. \quad (8)$$

Теперь равенства соотношений (6) и (7), (6) и (8) записываем в виде интегральных уравнений Вольтерра I рода

$$\int_{h_{k-1}}^h E_k(y)dy + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{h_{j-1}}^{h_j} E_j(y)dy - \frac{4l^2 h}{i^2} \rho(h) f_{ni}^2(h) = 0; \quad (9)$$

$$\int_{R_{k-1}}^r E_k(\xi)\xi d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} E_j(\xi)\xi d\xi - \frac{2l^2 (r^2 - R_0^2)}{i^2} \rho(r) f_{ni}^2(r) = 0. \quad (10)$$

После дифференцирования по переменным h , r и преобразований получаем искомые формулы для расчета модуля Юнга материалов призматического и цилиндрического кусочно-неоднородного или кусочно-однородного стержней:

$$E_k(h) = \frac{4l^2}{i^2} f_{ni}(h) \{ [h\rho'_k(h) + \rho_k(h)] f_{ni}(h) + 2\rho_k(h) f'_{ni}(h) \}; \quad (11)$$

$$E_k(r) = \frac{2l^2}{i^2 r} f_{ni}(r) \left\{ \left[(r^2 - R_0^2) \rho'_k(r) + 2r \rho_k(r) \right] f_{ni}(r) + 2\rho_k(r)(r^2 - R_0^2) f'_{ni}(r) \right\}. \quad (12)$$

Поскольку для стержня из однородного материала $\rho'_i(\xi) = 0$ и $f'_{ni}(\xi) = 0$, то из общих выражений (11) и (12) вытекает известная формула ($\rho = \rho_1$; $E = E_1$):

$$E = \frac{4l^2}{i^2} \rho f_{ni}^2. \quad (13)$$

Из выражения (5) следует, что при собственных продольных колебаниях стержня по основной форме ($i = 1$) перемещение сечения при $z = l/2$ равно нулю. Поэтому стержень со свободными концами закрепляется посередине длины (рис. 1,а). Так как резонансные частоты для высших форм колебаний отличаются в 2, 3, и более раз, то по этим соотношениям они опознаются во всём частотном спектре.

Определение модуля сдвига при возбуждении крутильных колебаний

Уравнение для установившихся собственных крутильных колебаний с круговой частотой $\omega(r)$ кусочно-неоднородного цилиндрического стержня (рис. 1,б, схемы II, III) рассматриваем в виде [5]

$$\theta''(z) + \frac{\omega^2(r) J_m(r)}{C(r)} \theta(z) = 0, \quad (14)$$

где $\theta(z)$ – амплитуда угла закручивания сечения; $J_m(r)$ – погонный момент инерции массы; $C(r)$ – жесткость поперечного сечения на кручение.

Учитывая запись кусочно-непрерывной функции плотности $\rho(r)$ в форме (1), функцию погонного момента инерции массы представляем следующим образом:

$$J_m(r) = 2\pi \left[\int_{R_{k-1}}^r \rho_k(\xi) \xi^3 d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} \rho_j(\xi) \xi^3 d\xi \right]. \quad (15)$$

Нетрудно заметить, что уравнение (14) адекватно выражению (2) при условии замены $\theta(z)$ на $u(z)$, $J_m(r)$ на $m(\xi)$ и $C(r)$ на $A(\xi)$. Учитывая, что в случае свободного закрепления концов закручиваемого стержня крутящие моменты при $z = 0$ $C(r)\theta'(0) = 0$ и $z = l$ $C(r)\theta'(l) = 0$, то, опуская выкладки, подобные вышеизложенным, сразу записываем формулы для нахождения собственных частот:

$$\omega_{ki}(r) = \frac{\pi i}{l} \sqrt{\frac{C(r)}{J_m(r)}} \quad (i = 1, 2, 3 \dots) \quad (16)$$

и форм главных крутильных колебаний

$$\theta_i(z) = B_i \cos \frac{\pi i z}{l}. \quad (17)$$

Из соотношения (16) имеем формулу для расчета жесткости поперечного сечения при кручении через измеряемые резонансные частоты $f_{ki}(r) = \omega_{ki}(r) / 2\pi$:

$$C(r) = \frac{4l^2}{i^2} J_m(r) f_{ki}^2(r). \quad (18)$$

С другой стороны, жесткость составного круглого сечения (рис. 2,б) при кручении в случае удаления или наращивания слоёв материала до радиуса r

$$C(r) = 2\pi \int_{R_0}^r G \xi^3 d\xi = 2\pi \left[\int_{R_{k-1}}^r G_k(\xi) \xi^3 d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} G_j(\xi) \xi^3 d\xi \right]. \quad (19)$$

Равенство соотношений (18) и (19) записываем в виде интегрального уравнения Вольтерра I рода:

$$\int_{R_{k-1}}^r G_k(\xi) \xi^3 d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} G_j(\xi) \xi^3 d\xi - \frac{2l^2}{\pi i^2} J_m(r) f_{ki}^2(r) = 0. \quad (20)$$

После дифференцирования и преобразований получаем искомую формулу для расчета модуля сдвига:

$$G_k(r) = \frac{4l^2}{i^2} f_{ki}(r) \left[\rho_k(r) f_{ki}(r) + \frac{2}{r^3} I(r) f'_{ki}(r) \right]. \quad (21)$$

Здесь в интеграле

$$I(r) = \int_{R_{k-1}}^r \rho_k(\xi) \xi^3 d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} \rho_j(\xi) \xi^3 d\xi \quad (22)$$

функции изменения плотности материалов $\rho_i(\xi)$ кусочно-неоднородного или кусочно-однородного стержней устанавливаются экспериментальным путём, если они заранее неизвестны.

Очевидно, что для стержня из однородного материала $f'_{ki}(r) = 0$. Для этого частного случая из выражения (21) имеем известную формулу ($\rho = \rho_1; G = G_1$)

$$G = \frac{4l^2}{i^2} \rho f_{ki}^2. \quad (23)$$

Поскольку частоты резонансных колебаний для высших форм собственных крутильных колебаний отличаются в 2, 3, и более раз, то по этим соотношениям выполняется их опознание во всём частотном спектре.

Определение модуля Юнга при возбуждении изгибных колебаний

Рассматриваем уравнение для установившихся собственных изгибных колебаний по схемам I, III на рис. 1 кусочно-неоднородных стержней прямоугольного (рис. 2,а) и круглого сечений (рис. 2,б) в виде [5]

$$y''''(z) - \frac{\omega^2(\xi)m(\xi)}{B_x(\xi)} y(z) = 0, \quad (24)$$

где $y(z)$ – амплитуда поперечного перемещения сечения; $\omega(\xi)$ – круговая частота; $m(\xi)$ – погонная масса; $B_x(\xi)$ – жесткость поперечного сечения на изгиб относительно оси x .

Общий интеграл уравнения (24) записываем следующим образом:

$$y(z) = AS(kz) + BT(kz) + CU(kz) + DV(kz), \quad (25)$$

где $S(kz), T(kz), U(kz), V(kz)$ – функции Крылова; $k = \sqrt[4]{\frac{\omega^2(\xi)m(\xi)}{B_x(\xi)}}$; A, B, C, D – постоянные интегрирования.

Находим спектр собственных круговых частот и соответствующие им формы изгибных колебаний кусочно-неоднородного стержня со свободными концами: при $z = 0$ $B_x(\xi)y''(0) = 0$, $B_x(\xi)y'''(0) = 0$; при $z = l$ $B_x(\xi)y''(l) = 0$, $B_x(\xi)y'''(l) = 0$. Эти граничные условия приводят выражение (25) к частотному уравнению

$$\cos k_i l \cdot \operatorname{ch} k_i l = 1, \quad (26)$$

корни которого при $i = 2$ $\alpha_2 = 4,730$; $i = 3$ $\alpha_3 = 7,853$; $i = 4$ $\alpha_4 = 10,996$; $i = p$ $\alpha_p = 0,5\pi(2p - 1)$, а также к уравнениям для соответствующих форм колебаний

$$y_i(z) = A_i \left[(\operatorname{ch} k_i l - \cos k_i l) (\operatorname{sh} k_i z + \sin k_i z) - (\operatorname{sh} k_i l - \sin k_i l) (\operatorname{ch} k_i z + \cos k_i z) \right]. \quad (27)$$

Решение частотного уравнения (26) относительно собственных круговых частот $\omega_{ui}(\xi)$ даёт зависимость

$$\omega_{ui}(\xi) = \frac{\alpha_i^2}{l^2} \sqrt{\frac{B_x(\xi)}{m(\xi)}} \quad (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (28)$$

из которой следует формула для определения жесткости сечения на изгиб:

$$B_x(\xi) = \frac{4\pi^2 l^4}{\alpha_i^4} F(\xi) \rho(\xi) f_{ui}^2(\xi), \quad (29)$$

где $f_{ui}(\xi) = \omega_{ui}(\xi) / 2\pi$ – частоты колебаний в единицу времени.

Сначала определим модули Юнга материалов кусочно-неоднородного стержня с площадью поперечного сечения $F(h) = bh$ (рис. 2,б). Жесткость поперечного сечения на изгиб относительно оси x выражаем соотношением

$$B_x(h) = B_{x_1}(h) - e^2(h)A(h). \quad (30)$$

Учитывая представление кусочно-переменной функции $E(h)$ в виде (1), записываем формулы для расчёта упруго геометрических характеристик:

жесткость поперечного сечения на изгиб относительно оси x_1

$$B_{x_1}(h) = b \left[\int_{h_{k-1}}^h E_k(y) y^2 dy + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{h_{j-1}}^{h_j} E_j(y) y^2 dy \right] (h_0 = 0); \quad (31)$$

ордината центра тяжести поперечного сечения

$$e(h) = \frac{S_{x_1}(h)}{A(h)}; \quad (32)$$

статический момент инерции поперечного сечения относительно оси x_1

$$S_{x_1}(h) = b \left[\int_{h_{k-1}}^h E_k(y) y dy + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{h_{j-1}}^{h_j} E_j(y) y dy \right] (h_0 = 0); \quad (33)$$

жесткость поперечного сечения на растяжение

$$A(h) = b \left[\int_{h_{k-1}}^h E_k(y) dy + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{h_{j-1}}^{h_j} E_j(y) dy \right] (h_0 = 0). \quad (34)$$

Теперь равенство соотношений (29) и (30) записываем в форме интегрального уравнения:

$$B_{x_1}(h) - \frac{S_{x_1}^2(h)}{A(h)} - \frac{4\pi^2 l^4}{\alpha_i^4} b h \rho(h) f_{ui}^2(h) = 0. \quad (35)$$

После дифференцирования по переменной h и преобразований получаем искомую формулу для расчёта модуля Юнга материалов кусочно-неоднородного или кусочно-однородного призматического стержней:

$$E_k(h) = \frac{4\pi^2 l^4}{\alpha_i^4 [h - e_k(h)]^2} f_{ui}(h) \left\{ [h\rho'_k(h) + \rho_k(h)] f_{ui}(h) + 2h\rho_k(h) f'_{ui}(h) \right\}. \quad (36)$$

Использование формулы (36) осложняется тем, что из-за неизвестности значений модуля упругости невозможно найти упруго геометрические характеристики поперечного сечения. Затруднение преодолевается путём применения численного метода последовательных приближений. Его сущность заключается в следующем: по задаваемому ряду предполагаемых значений $E_m(h)$ подсчитываются величины $A_m(h)$, $e_m(h)$ и $B_{x_1 m}(h)$ ($m = 1, 2, \dots, v$), которые подставляются в выражение (35). Критерий сходимости заключается в выполнении равенства (35). Поясним этот метод примером.

Пусть на стержень с шириной b и высотой h_1 из однородного материала с известными значениями E_1 и ρ_1 нанесено однородное покрытие толщиной $t = h_2 - h_1$. Определим неизвестное значение модуля Юнга материала покрытия E_2 по измеряемым резонансным частотам $f_{u_2}(h)$ основной формы ($i = 2$) изгибных колебаний и рассчитываемой плотности ρ_2 материала покрытия после каждого последовательного удаления слоев в пределах толщины t и взвешивания остающейся части двухслойного стержня ($n = 2$).

По формулам (30) – (34) упруго геометрические характеристики суть:
жесткость поперечного сечения на растяжение-сжатие

$$A(h) = b \left[\int_0^{h_1} E_1 dy + \int_{h_1}^h E_2 dy \right] = b [E_1 h_1 + E_2 (h - h_1)]; \quad (37)$$

статический момент инерции поперечного сечения относительно оси x_1

$$S_{x_1}(h) = b \left[\int_0^{h_1} E_1 y dy + \int_{h_1}^h E_2 y dy \right] = \frac{b}{2} [E_1 h_1^2 + E_2 (h^2 - h_1^2)]; \quad (38)$$

ордината центра тяжести поперечного сечения

$$e(h) = \frac{S_{x_1}(h)}{A(h)} = \frac{E_1 h_1^2 + E_2 (h^2 - h_1^2)}{2[E_1 h_1 + E_2 (h - h_1)]}; \quad (39)$$

жесткость поперечного сечения на изгиб относительно оси x_1

$$B_{x_1}(h) = b \left[\int_0^{h_1} E_1 y^2 dy + \int_{h_1}^h E_2 y^2 dy \right] = \frac{b}{3} [E_1 h_1^3 + E_2 (h^3 - h_1^3)]; \quad (40)$$

жесткость поперечного сечения на изгиб относительно оси x

$$B_x(h) = B_{x_1}(h) - e^2(h)A(h) = \frac{b}{3} \left\{ E_1 h_1^3 + E_2 (h^3 - h_1^3) - \frac{3}{4} \frac{[E_1 h_1^2 + E_2 (h^2 - h_1^2)]^2}{E_1 h_1 + E_2 (h - h_1)} \right\}. \quad (41)$$

Итак, равенство выражений (29) и (41) даёт разрешающее уравнение:

$$E_1 \frac{h_1^3}{3} \left\{ 1 + \beta(\gamma^3 - 1) - \frac{3}{4} \frac{[1 + \beta(\gamma^2 - 1)]^2}{1 + \beta(\gamma - 1)} \right\} - \frac{4\pi^2 l^4}{\alpha_2^4} h \rho_2 f_{u2}^2(h) = 0, \quad (42)$$

где $\beta = E_2 / E_1$ и $\gamma = h / h_1$ – безразмерные коэффициенты.

Пусть теперь на s -м этапе удаления слоев материала покрытия измерены линейные размеры, резонансная частота $f_{u2s}(h)$ и вес $Q_s(h)$ оставшейся части стержня. Тогда текущая плотность материала покрытия

$$\rho_{2s} = \frac{1}{\gamma_s - 1} \left[\frac{1}{bh_1 l} \frac{Q_s(h)}{g} - \rho_1 \right]. \quad (43)$$

Решая уравнение (42) относительно коэффициента β_s , получаем $E_{2s} = E_1 \cdot \beta_s$. Осреднение величин E_{2m} ($m = 1, 2, \dots, s, \dots, \nu$) даёт искомое значение модуля Юнга E_2 .

Если в частном случае коэффициенты $\gamma = 1$ и $\beta = 1$, то из уравнения (42) вытекает известная формула для расчёта модуля упругости однородного материала призматического или цилиндрического стержней ($\rho = \rho_1$; $E = E_1$):

$$E = \frac{48\pi^2 l^4}{\alpha_i^4 h_1^2} \rho f_{ui}^2 \quad (i = 2, 3, \dots). \quad (44)$$

Рассмотрим теперь определение модуля Юнга E_k материалов кусочно-неоднородного цилиндрического стержня. Представляя кусочно-переменную функцию $E(r)$ в форме (1), записываем формулу для расчёта жесткости поперечного сечения на изгиб относительно оси x (рис. 2,б):

$$B_x(r) = \pi \int_{R_0}^r E(\xi) \xi^3 d\xi = \pi \left[\int_{R_{k-1}}^r E_k(\xi) \xi^3 d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} E_j(\xi) \xi^3 d\xi \right]. \quad (45)$$

Равенство формул (29) и (45) выражаем в виде интегрального уравнения Вольтерра I рода:

$$\int_{R_{k-1}}^r E_k(\xi)\xi^3 d\xi + \sum_{j=1}^{k-1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} E_j(\xi)\xi^3 d\xi - \frac{4\pi^2 l^4}{\alpha_i^4} (r^2 - R_0^2) \rho(r) f_{ui}^2(r) = 0. \quad (46)$$

После дифференцирования по переменной r и преобразований получаем формулу для определения модуля Юнга материалов кусочно-неоднородного или кусочно-однородного цилиндрического стержней:

$$E_k(r) = \frac{4\pi^2 l^4}{\alpha_i^4 r^3} f_{ui}(r) \left\{ \left[(r^2 - R_0^2) \rho'_k(r) + 2r \rho_k(r) \right] f_{ui}(r) + 2(r^2 - R_0^2) \rho_k(r) f'_{ui}(r) \right\}. \quad (47)$$

Поскольку для однородного цилиндрического стержня жёсткость поперечного сечения на изгиб

$$B_x(r) = \pi \int_{R_0}^{R_1} E_1 \xi^3 d\xi = E_1 \pi \frac{R_1^4 - R_0^4}{4}, \quad (48)$$

то из равенства выражений (29) и (48) имеем известную формулу для вычисления модуля Юнга однородного материала ($\rho = \rho_1$; $E = E_1$):

$$E = \frac{16\pi^2 l^4}{\alpha_i^4 (R_1^2 + R_0^2)} \rho f_{ui}^2. \quad (49)$$

Из уравнения (27) для форм собственных изгибных колебаний следует, что на основной форме ($i = 2$) колебаний узловые точки находятся на расстоянии $0,224l$ и $0,776l$ от левого конца, которые показаны на рис. 1,б. Поэтому крепление образцов осуществляется на тонких проволоках в этих точках. Частоты высших форм собственных изгибных колебаний отличаются от основной формы ($i = 2$) в 2,76, 5,41, 8,94, ... раз. Эти соотношения служат для опознания резонансных частот во всём частотном спектре, а также для разделения резонансных частот изгибных и крутильных колебаний при совместном определении модулей упругости E и G по схеме III на рис. 1,б.

Коэффициент Пуассона ν и модуль объёмной упругости K вычисляются по формулам:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1; \quad (50)$$

$$K = \frac{EG}{3(3G - E)} = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (51)$$

Расчет характеристик упругости и анализ результатов

В качестве примера вычислим характеристики упругости материала плазменного покрытия из иттрия толщиной $t = 3$ мм, напыленного на полый цилиндрический стержень из легированной стали с составом (%): С – 0,14; Si – 0,12; Mn – 0,52; Cr – 13,6; Ni – 0,48. Размеры стержня: длина $l = 200$ мм; радиусы $R_0 = 8$ мм; $R_1 = 10$ мм; $R_2 = 13$ мм. После каждого удаления слоя измерялись линейные размеры, вес стержня и резонансные частоты основных форм собственных продольных ($i = 1$), крутильных ($i = 1$) и изгибных ($i = 2$) колебаний. Результаты испытаний представлены в табл. 1, которые аппроксимировались аналитическими зависимостями в математической системе Mathcad 14 по методу наименьших квадратов с применением линейной и полиномиальной регрессий полиномами первой и пятой степеней.

Таблица 1. Экспериментальные данные

j	$r, \text{ м}$	$Q(r), \text{ Н}$	$f_{n1}(r), \text{ Гц}$	$f_{k1}(r), \text{ Гц}$	$f_{u2}(r), \text{ Гц}$
0	0,01000	1,736	13119	8145	2990
1	0,01050	1,998	12636	7282	2872
2	0,01089	2,210	12417	7001	2818
3	0,01105	2,304	12276	6897	2799
4	0,01130	2,443	12099	6663	2790
5	0,01165	2,653	11916	6459	2785
6	0,01215	2,954	11701	6297	2785
7	0,01240	3,117	11556	6241	2795
8	0,01270	3,309	11455	6170	2807
9	0,01300	3,505	11326	6059	2823

Результаты расчетов характеристик упругости по формулам (12), (21), (47), (50) и (51) сведены в табл. 2, где переменная толщина $a = r - R_1$.

Изменение веса по радиусу r ($R_1 \leq r \leq R_2$) или по толщине a покрытия описывается линейной регрессионной зависимостью

$$Q(r) = 1,696 + 592,737(r - R_1), \text{ Н}; Q'(r) = 592,737 \text{ Н/м.}$$

Из неё следует, что плотность легированной стали $\rho_1 = 7,82 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а плотность напыленного иттрия не изменяется по радиусу стержня и составляет:

$$\rho_2 = \frac{Q_\Sigma}{\pi(R_2^2 - R_1^2)l_g} - \frac{R_2^2 - R_0^2}{R_2^2 - R_1^2} \rho_1 = 4,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3,$$

где $Q_\Sigma = 3,505 \text{ Н}$ – суммарный вес стержня до испытаний. Это обстоятельство указывает на то, что модули упругости напыленного иттрия – постоянные величины. Характеристики упругости легированной стали $E_1 = 215,3 \text{ ГПа}$, $G_1 = 82,7 \text{ ГПа}$; $\nu_1 = 0,3$; $K_1 = 180,9 \text{ ГПа}$ соответствуют данным справочной литературы.

Таблица 2. Расчетные значения характеристик упругости напылённого иттрия

m	1	2	3	4	5	6	7
$r \cdot 10^3, \text{ м}$	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0
$a \cdot 10^3, \text{ м}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
при возбуждении собственных продольных колебаний							
$Q, \text{ Н}$	1,696	1,992	2,289	2,585	2,881	3,178	3,474
$Q', \text{ Н/м}$	592,737	592,737	592,737	592,737	592,737	592,737	592,737
$\rho \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	7,821	7,015	6,472	6,093	5,811	5,589	5,418
$\rho' \cdot 10^{-6}, \text{ кг/м}^4$	-1,955	-1,312	-0,895	-0,643	-0,497	-0,395	-0,279
$f_{n1} \cdot 10^{-4}, \text{ Гц}$	1,311	1,266	1,230	1,201	1,175	1,153	1,133
$f'_{n1} \cdot 10^{-6}, \text{ Гц/м}$	-1,013	-0,799	-0,649	-0,546	-0,475	-0,423	-0,375
$E_2, \text{ ГПа}$	58,5	55,8	57,8	58,6	57,2	55,7	58,4
$\rho_1 = 7,82 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_2 = 4,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $E_1 = 215,2 \text{ ГПа}$; $E_2 = 57,4 \pm 1,2 \text{ ГПа}$; $\Delta_E = 2,1\%$							
при возбуждении собственных крутильных колебаний							
$I \cdot 10^5, \text{ кг} \cdot \text{м}^2$	1,154	1,576	2,062	2,619	3,254	3,973	4,784
$f_{k1} \cdot 10^{-3}, \text{ Гц}$	8,130	7,350	6,873	6,573	6,363	6,199	6,075
$f'_{k1} \cdot 10^{-6}, \text{ Гц/м}$	-1,964	-1,208	-0,743	-0,488	-0,365	-0,293	-0,193
$G_2, \text{ ГПа}$	23,8	22,7	23,6	24,4	23,7	22,5	23,8
$G_1 = 82,7 \text{ ГПа}$; $\nu_1 = 0,3$; $K_1 = 180,9 \text{ ГПа}$; $G_2 = 23,5 \pm 0,6 \text{ ГПа}$; $\nu_2 = 0,22$; $\Delta_G = 2,6\%$							
при возбуждении собственных изгибных колебаний							
$f_{u2} \cdot 10^{-4}, \text{ Гц}$	2,990	2,870	2,807	2,783	2,784	2,798	2,823
$f'_{u2} \cdot 10^{-6}, \text{ Гц/м}$	-3,130	-1,760	-0,813	-0,198	0,176	0,402	0,571
$E_2, \text{ ГПа}$	57,7	56,4	57,3	58,1	58,0	57,4	56,8
$E_1 = 215,3 \text{ ГПа}$; $\nu_1 = 0,3$; $E_2 = 57,4 \pm 0,6 \text{ ГПа}$; $\nu_2 = 0,22$; $K_2 = 34,3 \text{ ГПа}$; $\Delta_E = 1,1\%$							

Расчётные значения модулей упругости материала плазменного покрытия из иттрия распределяются по толщине с небольшими отклонениями Δ_E и Δ_G порядка 1,1 – 2,6% от средних величин $\bar{E}_2 = 57,4 \text{ ГПа}$ и $\bar{G}_2 = 23,5 \text{ ГПа}$ (табл. 2), подсчитанные по формулам:

$$\bar{E}_2 = \frac{1}{v} \sum_{m=1}^v E_{2m}; s_E^2 = \frac{1}{v-1} \sum_{m=1}^v (E_{2m} - \bar{E}_2)^2; \Delta_E = \frac{s_E}{\bar{E}_2} 100;$$

$$\bar{G}_2 = \frac{1}{v} \sum_{m=1}^v G_{2m}; \quad s_G^2 = \frac{1}{v-1} \sum_{m=1}^v (G_{2m} - \bar{G}_2)^2; \quad \Delta_G = \frac{s_G}{\bar{G}_2} 100,$$

где $v = 7$; s_E и s_G – среднеквадратичные отклонения.

Наличие указанных отклонений обусловлено следующим. По своей сущности, в нелинейных формулах (11), (12), (21), (36) и (47) присутствуют два основных слагаемых, в одном из которых аппроксимированные функции частот в квадрате, а другое представляет собой произведение этих функций на их отрицательные производные. Следовательно, из-за неточностей измерений и аппроксимации экспериментальных данных возникает погрешность при вычислении истинной разности слагаемых, которая и обуславливает неизбежное появление указанных отклонений. Поэтому при испытаниях должны обеспечиваться точность измерений веса порядка 0,1%, а резонансных частот не выше 0,05%. Расчёты следует вести с точностью до четырёх знаков с предъявлением жестких требований к подбору аппроксимирующих зависимостей, применяя, например, обобщённую регрессию. Для напыленного иттрия принимаем значение модуля Юнга $E_2 = 57,4$ ГПа, а модуля сдвига – $G_2 = 23,5$ ГПа. Тогда по формулам (50) и (51) получаем величину коэффициента Пуассона $\nu_2 = 0,22$, а модуля объёмной упругости $K_2 = 34,3$ ГПа.

Значения характеристик упругости напыленного иттрия меньше, чем у металлического иттрия, полученного металлургическим путем. По данным из справочника [6] для металлического иттрия $\rho = 4,55 \cdot 10^3$ кг/м³ и $E = 63,3$ ГПа, а по сведениям из источника [7] с учётом исправлений опечаток $\rho = 4,45 \cdot 10^3$ кг/м³, $E = 66$ ГПа, $G = 26,4$ ГПа, $\nu = 0,25$. Различие значений характеристик упругости напыленного и металлического иттрия очевидно вызвано наличием в покрытии пористости. Учитывая связь модуля Юнга с пористостью [8], найдём её величину по формуле:

$$\Pi_E = \frac{(1-\lambda)(7-5\nu_2)}{15(1-\nu_2) - 2(1-\lambda)(4-5\nu_2)}, \quad (52)$$

где $\lambda = E_2 / E$. Внося в соотношение (52) усреднённые данные литературы и полученные значения $\lambda = E_2 / \bar{E} = 0,866$; $\nu_2 = 0,22$, получаем величину пористости напыленного иттрия $\Pi_E = 7,2\%$, которая несколько меньше обычной оценки, учитывающей только плотности сравниваемых материалов:

$$\Pi_\rho = \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho}\right) \cdot 100 = 8,9\%.$$

Таким образом, пористость плазменного иттриевого покрытия является основной причиной, которая приводит к снижению характеристик упругости напыленного иттрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьков Д.А. *Остаточные напряжения в неоднородных деталях*. Кишинев: Штиинца. 1992. 302 с.
2. Игнатьков Д.А. *Методы определения и регулирование остаточных напряжений в телах неоднородной структуры*. Автореферат дис. д-ра техн. наук: 01.02.04. Екатеринбург, 2005. 23 с.
3. *Металлы. Динамический метод определения характеристик упругости*: ГОСТ 25156-82. Введ. 02.03.82. М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1982. 21 с.
4. Подстригач Я.С., Ломакин В.А., Коляно Ю.М. *Термоупругость тел неоднородной структуры*. М.: Наука, 1984. 368 с.
5. *Справочник по строительной механике корабля*: в 3 т. редкол.: О. Палий (науч. ред.) и др. Л.: Судостроение, 1982. *Динамика и устойчивость корпусных конструкций*. Г. Бойцов и др., 1982. 3, 318 с.
6. *Справочник. Свойства элементов*: в 2 ч. редкол.: Г. В. Самсонов (ред.). М.: Металлургия, 1976. *Физические свойства*. Т. А. Андреева и др. 1976. ч. 1, 600 с.
7. *Химическая энциклопедия [Электронный курс]*. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/tncyklopedia/1767.html>. Дата доступа: 13.04.2010.
8. Hashin Z. Relations between Young's modulus and temperature. *J. Appl. Mech.* 1962, **29**(1), 143–147.

Поступила 08.06.10

Summary

Settlement formulas and examples of definition of characteristics of elasticity of heterogeneous multilayered materials are stated by a dynamic resonant method.

NOVEL PLATFORM FOR DIRECT ELECTRON TRANSFER TO/FROM HEMOPROTEINS BASED ON A SINGLE LAYER GRAPHITE ELECTRODE

E.V. Ivanova

*Materials and Surface Science Institute, Department of Chemical and Environmental Sciences,
University of Limerick, Plassey, Co. Limerick, Ireland
Astbury Centre for Structural Molecular Biology, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT
e.ivanova@leeds.ac.uk*

Importance of electrode material choice could be compared to that of solvent in chemical reaction. Since electron transfer rate and effectiveness of electrochemical conversion depends on electrode substrate material [1–3].

There is a scope for development of electrochemical device, with an improved sensitivity to biological samples. Direct electron transfer to/from redox proteins was observed on highly ordered pyrolytic graphite electrodes, [4–6; 7–9]. Pyrolytic graphite is a material with a highly ordered crystal structure and anisotropic properties, which electrochemical properties depend on its orientation. However, highly ordered carbon materials are expensive, which limits its area of its application in bioelectrocatalysis, where most of the samples are short living and therefore demands frequent surface regeneration.

Current study suggests design of multiple carbon layer electrodes with similar surface properties from a single piece of highly order pyrolytic graphite (HOPG).

Surface layer of the (HOPG) was stripped off by a carbon conductive selotape [10], which was connected via the silver nanowire into the standart three electrode cell as a working electrode. Resulting carbon layer electrodes (CLEs) were evaluated by cyclic voltammetry so that to evaluate its electrochemical inertness. The obtained CVs of CLEs in buffered solution showed no peaks, which indicates that there was no internal electrochemical reaction occurring within the structure of CLEs (data not shown). The next step we tested the area electro active surface of CLEs, which we compared with total surface area of CLE, obtained by another method.

There were two peaks observed on CV of 0.01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ in buffered solution measured with CLEs (fig. 1,a). The observed peaks had similar shape, which indicates a reversible reduction/oxidation process of the $K_3[Fe(CN)_6]$ (fig. 1,a). Peak separation values was 93 mV at the scan rate 20 mV, which corresponds to the quasi- reversible system and could be due to the low concentration of the supporting electrolyte in the system. The peak current values were linearly proportional to square root of the scan rate, indicating lack of side electrochemical processes in the system (fig. 1,a, inset). Electrode surface area was estimated in terms of Eq. (1) and was found 0.53 cm² respectively.

$$i_p = 0,4463nFA\sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (1)$$

where, n is the number of electrons appearing in half-reaction for the redox couple, v is the rate of potential sweeping (v / s^{-1}), F is Faraday's constant (96485 Q/ mol), A is the electrode area (cm²), R is the universal gas constant (8.314 J / mol K), T is the absolute temperature (K), and D is the $K_3[Fe(CN)_6]$ diffusion coefficient (cm²/sec). Alternatively the surface area was estimated by weighting the backpaper of the selotape and was 0.55 cm². Determined values were in a good agreement showing that all CLE's surface was electro-active.

The next step we tested the obtained CLEs in a model bioelectrocatalytic process, such as electrochemical regeneration of hemoproteins. The model proteins shown were myoglobin (Mb) and hemoglobin (Hb). As it was previously reported, Mb and Hb could be electrochemically regenerated on basal plane pyrolytic graphite electrodes while casted in didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) film, so we used DDAB film so that immobilise Mb and Hb on CLEs [11, 12].

The cyclic voltamperogramm of obtained CLE/Mb/DDAB is shown at the fig. 1B. As it could be seen, immersion of CLE/DDAB in Mb solution was accompanied by appearance of two peaks on CV, which corresponds to oxidative and reductive process of Mb. The ΔE_p was 73 mV for Mb and 150 mV for Hb, which could be due to the low ionic strength of the tested solution. However it clearly indicates the ability of a Mb and Hb to transfer electrons directly on the CLEs surface on, without any need for a mediator.

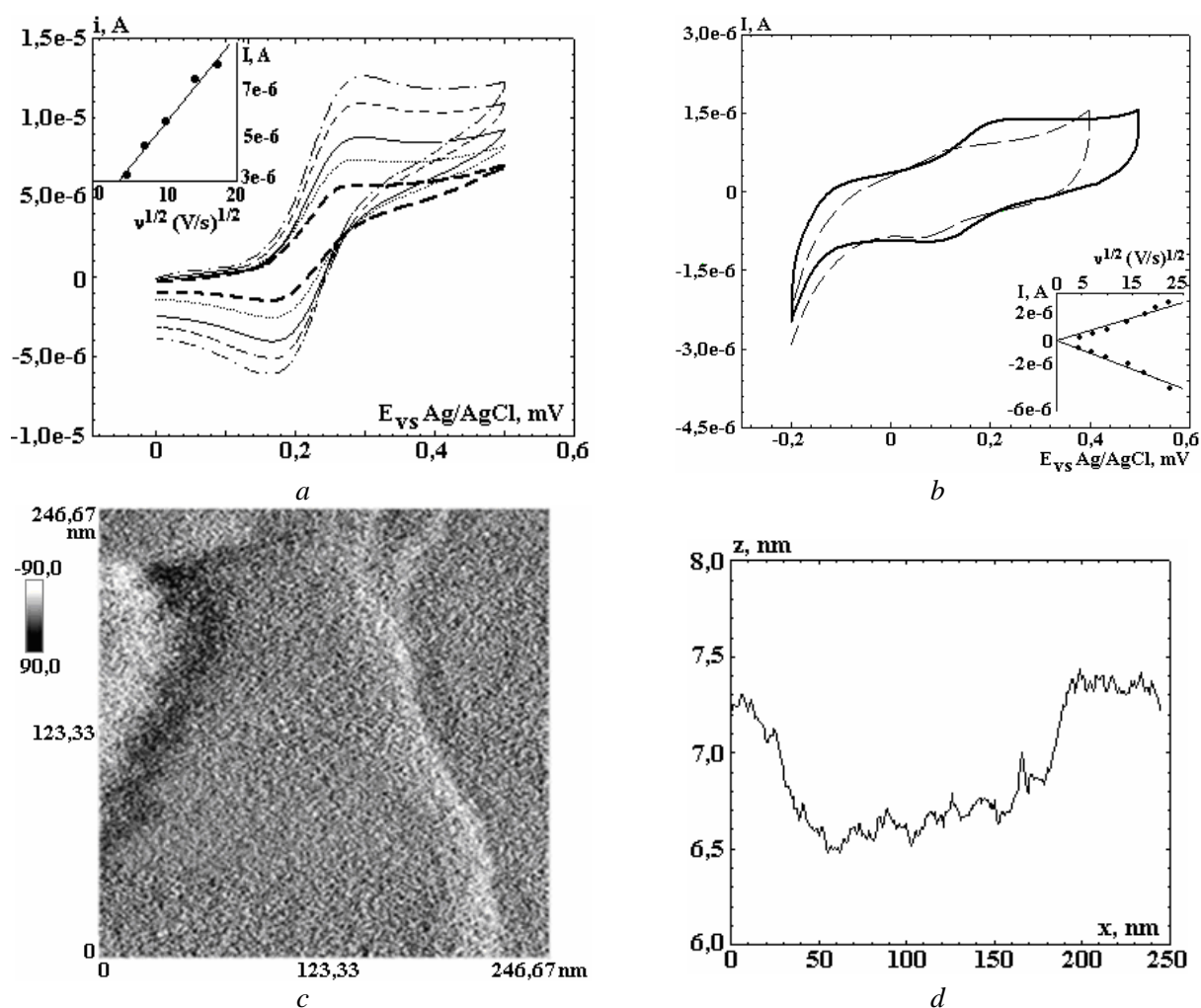


Fig. 1. a. Cyclic voltammograms of the HOPG electrode in the 0.1 KCl, 50 mM tris-HCl, 0.01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ at the scan rates 20, 50 100, 200, 300 mV/s. b. Cyclic voltammograms of the HOPG electrode immobilized of Hb-DDAB (black line) /Mb-DDAB (dashed line) scan rates 20 mV/s, 50 mM tris-HCl. c. AFM image of surface of CLE. d. Line analysis of CLE surface

Next step, we tested morphology of electrode surface by the atomic force microscopy (AFM), which is shown at (fig. 1,c,d). Overage of the surface roughness was 1 nm as it could be seen on the AFM image. Observed step was 1 nm, which matches the size of a single carbon layer. The distance between the steps were reproducible for all studied CLEs and well match quality of the original HOPG material, which suggest that defects are inherited from the precursor HOPG.

Materials and Methods

HOPG was ordered from SP and was SPI-3 grade. The carbon double layered selotape was from Nishin em. Co. ltd. The silver wire was from Goodfellow Cambridge and has 0.025 mm diameter. Myoglobin (horse skeletal muscle), haemoglobin (human), and tris[hydroxymethyl]aminomethane were obtained from Sigma. (DDAB) and potassium ferrocyanide and potassium chloride were from Aldrich. The surface of the HOPG was cleaved with the carbon conductive selotape. The carbon selotape was pressed into the flat surface and then gently pulled off. Tape invariable takes off the thin layer of HOPG. The area covered with HOPG was cut off with scissors and stick onto the non-conductive glass. The electrical contact was established via silver wire connected to the carbon selotape on the other side. The square of the electrode surface was estimated by weighting the backpaper of the carbon selotape. The electrical connection was established via the silver wire.

Immobilisation of Hb and Mb was performed as it was described¹² Didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) vesicles were prepared by sonication of the 1 mM solution of the DDAB film in water. Formed vesicles were mixed with 1 μ M solution of protein (Hb or Mb) and filtered through the 0.22 μ so that the reformed vesicles would occlude protein molecules. CIE's surface was immersed in to the solution and let dry on air.

The AFM images reported in this study were obtained using an Explorer™, Scanning Probe Microscope, (TopoMetrix-ThermoMicroscope-VEECO). Non-contact mode was used throughout. The tips used were high resonance frequency silicon tips (frequency range 354–409 KHz), with a 120 micron long cantilever and tip of 3–6 micron base, 10–20 micron in length and with a 20 nm tip radius. The raw data collected were processed by the TopoMetrix SPMLab NT Version 5.0, using left shadowing.

Therefore, current study is suggesting novel cheap and easy way of producing highly ordered CLEs, which could be used for bioelectrochemical application. Low production cost allows to generate multiple disposable CLE, which highly ordered structure maintain the properties of original piece of HOPG.

Acknowledgements: Authors are thankful to MSSJ for the making the AFM and electrochemical facilities available for the study and IRCET for the funding.

REFERENCES

1. Brookes B., Davies T., Fisher A., Evans R., Willkins S., Yunus K., Wadhawan J., Compton R. Computational and Experimental study of the Cyclic Voltammetry Response of Partially Blocked Electrodes. Part 1. Nonoverlapping, Uniformly Distributed Blocking System. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**, 1616–1627.
2. Davies T., Brookes B., Fisher A., Yunus K., Willkins S., Greene P., Wadhawan J., Compton R. Computational and Experimental study of the Cyclic Voltammetry Response of Partially Blocked Electrodes. Part 2. Randomly Distributed and overlapping Blocking System. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**, 6431–6444.
3. Davies T., Moore R., Banks C., Compton R. The cyclic voltammetric response of electrochemically heterogeneous surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **574**, 123–152.
4. Armstrong F., Bond A., Hill A., Oliver B., Psalti I. Electrochemistry of Cytochrome c, Plastocyanin, and Ferridoxin at Edge and Basal-Plane Graphite Electrodes Interpreted via a Model Based on Electron Transfer at Electroactive Sites of Microscopic Dimensions in Size. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 9185–9189.
5. Armstrong F., Bond A., Hill A., Psalti I., Zoski C. A Microscopic Model of Electron Transfer at Electroactive Sites of Molecular Dimensions for Reduction of Cytochrome c at Basal- and Edge-Plane Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6485–6493.
6. Armstrong F.A. Recent developments in dynamic electrochemical studies of adsorbed enzymes and their active sites. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2005, **9**, 110–117.
7. Armstrong F.A., Bond A.M., Bunchi F.N., Hamnett A., Hill H.A.O., Lannon A.M., Lettington O.C., Zoski C.G. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at a stationary pyrolytic graphite electrode surface in the presence of cytochrome c peroxidase: a description based on a microelectrode array model for adsorbed enzyme molecules. *Analyst*, 1993, **118**, 973–978.
8. Armstrong F.A., Camba R., Heering H.A., Hirst J., Jeuken L.J.C., Jones A.K., Leger C., McEvoy J.P. Fast voltammetric studies of the kinetics and energetics of coupled electron-transfer reactions in proteins. *Faraday Discuss.*, 2001, **116**, 191–203.
9. Yaropolov A.I., Karyakin A.A., Varfolomeev S.D., Berezin I.V. Mechanism of hydrogen electrooxidation with immobilized hydrogenase. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1984, **12**, 267–277.
10. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, **306**, 666–669.
11. Lu Z., Huang Q., Rusling J. Films of haemoglobin and didodecyldimethylammonium bromide with enhanced electron transfer rates. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **423**, 59–66.
12. Rusling J., Nassar A. Enhanced Electron Transfer for Myoglobin in Surfactant Films on electrodes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11891–11897.
13. Ivanova E., Magner E. Direct electron transfer of haemoglobin and myoglobin in methanol and ethanol at didodecyldimethylammonium bromide modified pyrolytic graphite electrodes. *Echem. Comm.*, 2005, **7**, 323–327.

Received 21.07.10

Summary

A novel cheap and easy way of producing carbon electrodes from single layer graphite is proposed. Low production cost allows to generate multiple disposable carbon layer electrodes. The electrodes were tested in a model bioelectrocatalytic process, such as electrochemical regeneration of hemoproteins, and positive results were obtained.

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРА ПРОТЕКАНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА В МАССИВНОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ПРОВОДНИКЕ ПРИ ЭЛЕКТРОТОКОВОЙ ОБРАБОТКЕ РАСПЛАВА

В.Н. Цуркин, А.В. Мельник, А.В. Иванов

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

Введение

Повышение качества литой металлопродукции как основная научно-техническая проблема литейного производства решается совокупностью различных приемов и способов, в том числе обработкой жидкого и кристаллизующегося металла физико-техническими методами, основанными на разных физических принципах воздействия. Функциональные возможности этих методов многопараметрические и многоцелевые, но единого универсального метода, способного одинаково эффективно воздействовать на качественные показатели литого металла, в настоящее время не существует. В настоящее время этот вопрос изучается как в направлении совершенствования традиционных методов, так и в сфере поиска альтернативных технологических приемов обработки. Одним из новых методов является обработка жидкого и кристаллизующегося металла импульсно-периодическим электрическим током. К сожалению, работы по данной тематике, в связи с недостаточной изученностью процессов электроимпульсной обработки жидкометаллических сред, не получили своего инновационного развития, хотя некоторыми авторами выдвинуты гипотезы о возможных механизмах импульсно-периодической электротокковой обработки [1–3].

Процессы обработки металлических расплавов переменным и импульсно-периодическим электрическим током сопряжены с генерированием в проводнике вихревого электрического поля самоиндукции, которое при увеличении частоты тока приводит к появлению скин-эффекта, то есть вытеснению тока к поверхности проводника. Вихревое электрическое поле самоиндукции, возникающее в проводнике при прохождении в нем переменного тока, противодействует изменению тока внутри проводника и способствует его изменению вблизи поверхности, т.е. плотность переменного тока максимальна на поверхности проводника и минимальна на его оси. В случае же высокочастотных токов плотность тока отлична от нуля только в тонком слое вблизи поверхности проводника, что накладывает свои особенности на механизмы электротокковой обработки материалов, причем для массивных проводников скин-эффект проявляется при меньших значениях частоты [4].

Для синусоидального переменного тока распределение электромагнитного поля и тока по сечению проводника, соотношения активной и реактивной мощностей, толщины скин-слоя δ и некоторого эффективного сопротивления проводника, превосходящего по величине сопротивление постоянному току, в зависимости от частоты и отношения δ/r (где r – радиус проводника), достаточно изучены [5]. Для импульсно-периодического тока, зависимость которого $I = I(t)$ при установившемся режиме отлична от синусоиды, вопрос о характере и распределении тока, импульсного электромагнитного поля, величине и наличии скин-слоя в массивных проводниках остается открытым [6]. Решение этих задач для каждого конкретного случая весьма сложная и актуальная проблема.

В данной статье предлагается использовать метод спектрального анализа [7] для исследования характера протекания импульсного тока.

Цель работы – на примере массивного цилиндрического жидкометаллического проводника методом спектрального анализа исследовать характерные особенности протекания импульсного тока для различных режимов разряда емкостного накопителя при электротокковой обработке расплава.

Спектральный анализ

Рассмотрим экспериментальные кривые $I=I(t)$ для трех характерных режимов разряда емкостного накопителя (рис. 1) – колебательного ($\eta=0,37$), согласованного ($\eta=0,79$) и аперриодического ($\eta=1$). Здесь η – доля энергии, выделившейся в первый полупериод разрядного тока.

При импульсно-периодическом режиме в одном импульсе ток имеет характер затухающей синусоиды, то есть его спектральная характеристика будет занимать широкую область частот, в отличие от переменного тока, для которого вся энергия (теоретически) выделяется на одной частоте.

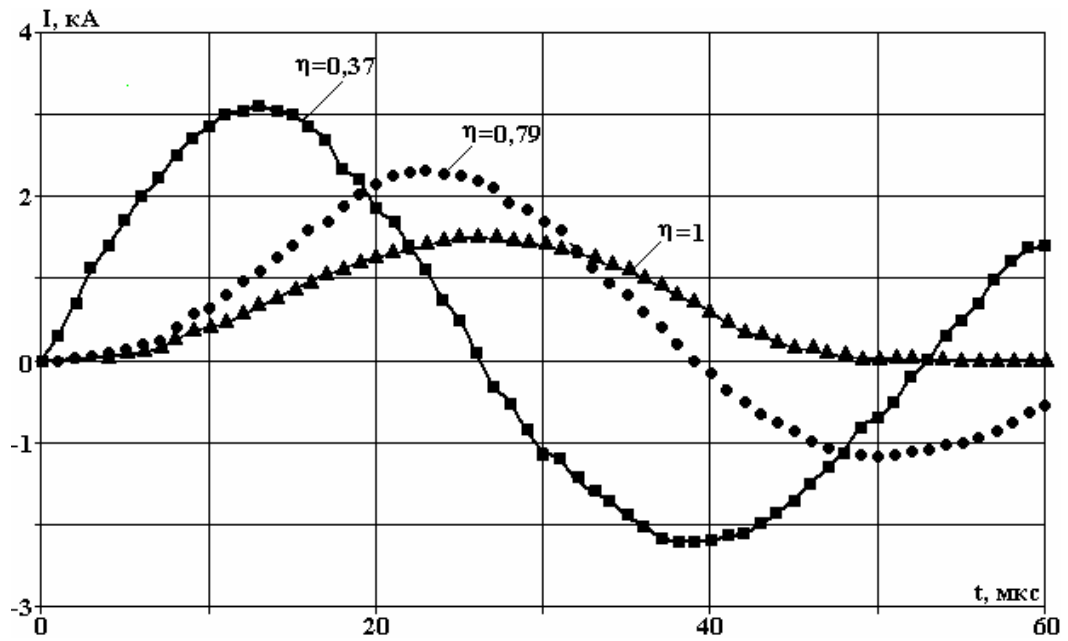


Рис. 1. Экспериментальные осциллограммы тока при различных режимах разряда

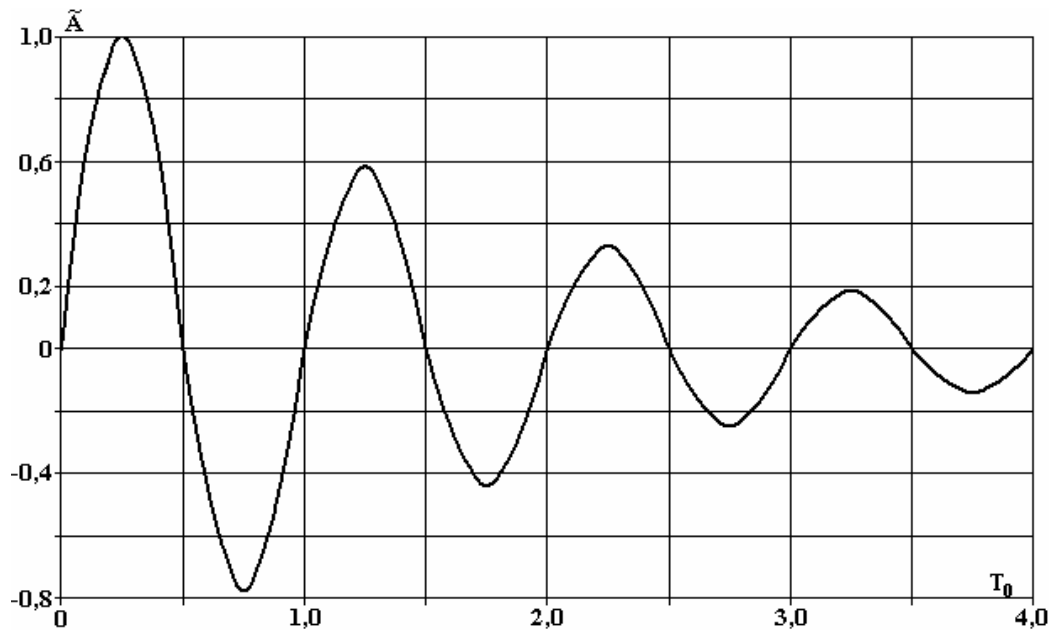


Рис. 2. Характерная осциллограмма тока при электротокковой обработке расплава

Характерная осциллограмма импульсного тока при электротокковой обработке расплава представлена на рис. 2. Данные приведены в относительных единицах. По оси ординат расположена относительная амплитуда тока $\tilde{A} = A/A_{max}$, а по оси абсцисс – относительное время $T_0 = t/\tau$ (τ – период колебаний тока). Продолжительность импульса составляет 4τ .

Спектральный анализ таких функций, полностью определенных на отрезке времени от 0 до T , заключается в вычислении составляющих их комплексной спектральной плотности $S(\omega)$ [7]:

$$S(\omega) = S_c(\omega) + iS_s(\omega),$$

где ω – угловая частота.
$$S_c(\omega) = \int_0^T I(t) \cos \omega t dt; S_s(\omega) = \int_0^T I(t) \sin \omega t dt.$$

Модуль спектральной плотности
$$\Phi(\omega) = \sqrt{[S_c(\omega)]^2 + [S_s(\omega)]^2}.$$

Обсуждение результатов

Спектры кривых тока для исследуемых режимов разряда приведены на рис. 3. Как видно из графиков, спектральная плотность тока выше для колебательного режима, когда первый максимум соответствует области частот 15–20 кГц, а второй наблюдается вблизи 44 кГц. Практически на всем частотном диапазоне имеют место периодические максимумы, но со значительно меньшими значениями спектральной плотности. Аperiodическому режиму соответствует наименьшая спектральная плотность, первый максимум расположен в диапазоне 0–5 кГц, второму соответствует область 50 кГц. Для согласованного режима разряда спектральная плотность занимает промежуточное положение, первый максимум находится в частотном диапазоне 12–16 кГц, а второй – в области 45 кГц. Следовательно, для электротокерной обработки расплавов энергетически более выгодно применять колебательный режим разряда, при котором параметры воздействия будут максимальны. Отметим, что наиболее предпочтительным для практического использования при электрогидроимпульсной обработке также является колебательный режим разряда, обеспечивающий максимальные уровни давлений в расплаве и ширину акустического спектра [8]. Сравнивая плотности спектральных характеристик разрядного тока для разных значений η на одних и тех же частотах, можно заключить, что функциональные возможности обработки на какой-либо конкретной частоте для каждого из режимов будут различны. С учетом того, что эффективность процессов, протекающих в расплаве и оказывающих благоприятное воздействие на структуру литого металла (джоулев нагрев, воздействие электромагнитной силы, электроперенос, изменение кинематики включений и т.д.), в случае непосредственного пропускания тока через обрабатываемый расплав определяется величиной I , колебательный режим имеет существенные преимущества.

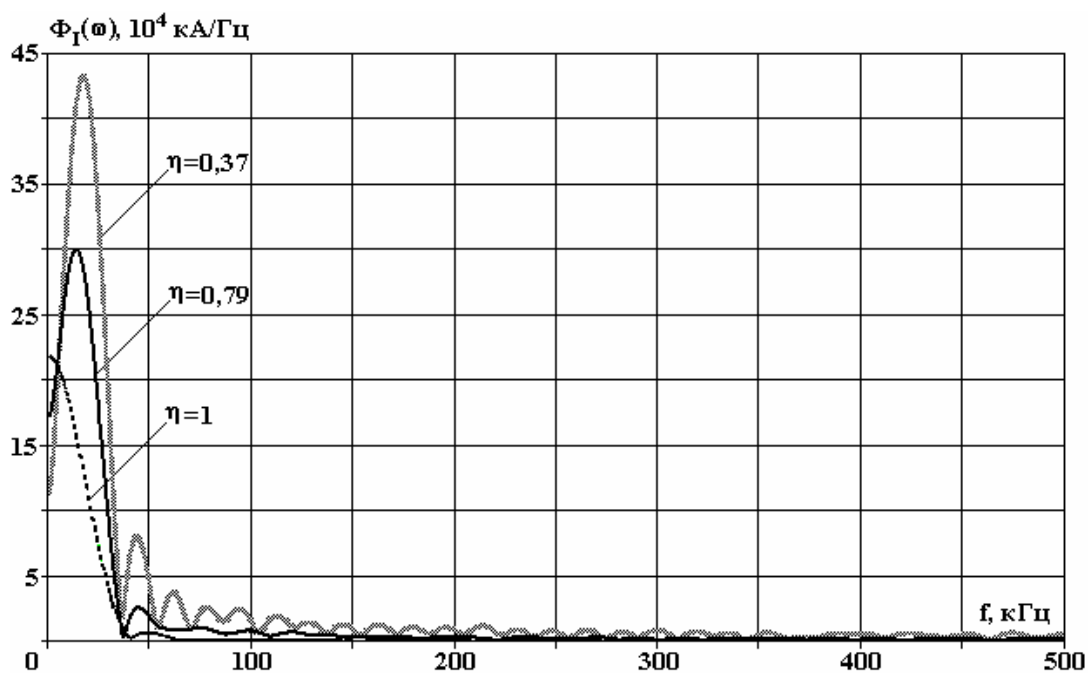


Рис. 3. Спектры тока при различных режимах разряда

Таким образом, использование колебательного режима электрического разряда позволяет наиболее эффективно обрабатывать расплавы, оказывая воздействие на различные структурные уровни металла [9].

Основные механизмы влияния электротокерной обработки на состояние расплава следует связывать с воздействием на скорость зародышеобразования, зависящую от изменения разности свободных энергий между жидкостью и твердым состоянием и изменения межфазной поверхностной энергии [10]. Степень воздействия данного механизма на обрабатываемый металл определяется процессами, на которые существенно влияет неравномерность распределения тока и импульсного электромагнитного поля в жидкометаллическом проводнике: джоулев нагрев, способствующий уменьшению температурного градиента на границе «расплав-стенка ковша» (благодаря нагреванию скин-слоя тормозится гетерогенное зародышеобразование на стенках формы); пинч-эффект – сжимающая расплав электромагнитная сила, направленная от боковой поверхности к центру проводника (препятст-

вует зародышеобразованию на стенках формы). Согласно рис. 3 для колебательного режима при относительно малой толщине скин-слоя плотность тока в нем будет максимальна (максимум спектральной плотности тока соответствует большей частоте) по сравнению с другими режимами. Это свидетельствует о существенном влиянии режима разряда емкостного накопителя на процессы и механизмы импульсной электротокковой обработки расплавов, максимальные эффекты воздействия которых соответствуют колебательному режиму.

Проанализируем спектры импульсного тока (рис. 2) при различных соотношениях его периода и амплитуды. На рис. 4 представлены спектры при относительной амплитуде тока \tilde{A} , $10\tilde{A}$ и $0,1\tilde{A}$, а также для случаев, когда его периоды составляют $0,1\cdot T_0$ и $10\cdot T_0$. По оси абсцисс отложена относительная частота f/f_0 , где f_0 – несущая частота импульсного тока. Качественная картина спектров практически одинакова, а количественная отличается на порядки. Следует отметить идентичность спектров при $0,1\tilde{A}$ и $0,1\cdot T_0$, а также при $10\tilde{A}$ и $10\cdot T_0$. Таким образом, при электротокковой обработке расплава для получения необходимых параметров воздействия нужно варьировать либо амплитудным значением импульсного тока, либо продолжительностью импульса. Так как повышение амплитуды тока нецелесообразно по энергетическим затратам и ограничено эксплуатационными характеристиками применяемого оборудования, то увеличение продолжительности импульсов тока является более выгодным и конструктивно реализуемым способом управления параметрами обработки.

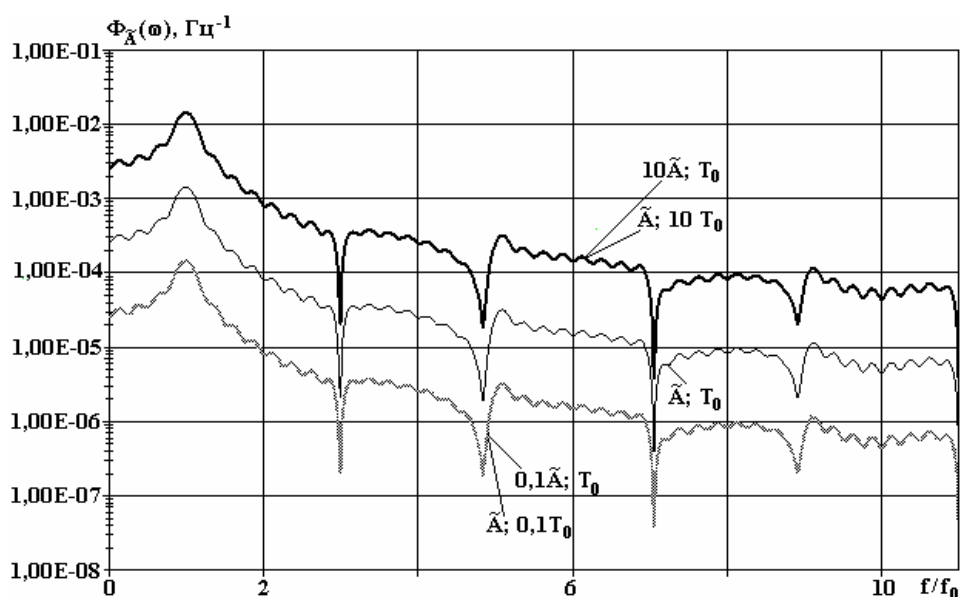


Рис. 4. Спектры тока при различных значениях относительных амплитуды и времени

Кроме того, были проанализированы спектры временной зависимости тока (рис. 2) при усечении кривой до 3τ , 2τ , τ , $\tau/2$, $\tau/4$ и $\tau/8$. С уменьшением времени колебаний тока спектральная плотность снижается (наиболее интенсивно на участке от τ до $\tau/8$), но при этом значительно расширяется частотный диапазон воздействия.

Выводы

Таким образом, на основании спектрального анализа временных зависимостей импульсного тока можно заключить, что наиболее эффективным для импульсной электротокковой обработки расплава является колебательный режим разряда емкостного накопителя (спектральная плотность на порядок выше, чем у согласованного, и на два порядка – чем у аperiodического).

Определены приемы управления параметрами импульсного воздействия – амплитудой и продолжительностью импульса тока. Показано, что наиболее предпочтительным по энергетическим затратам является метод управления продолжительности импульсов тока, что соизмеримо по эффекту воздействия с повышением его амплитудного значения на тот же порядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильский Г.Б., Фарнасов Г.А. Импульсное пондеромоторное воздействие на кристаллизующийся металл. *Электрический разряд в жидкости и его применение в технологии машиностроения и ме-*

- таллообработки. Тез. докл. I Всес. научно-техн. конф. (Николаев, сентябрь 1976). Киев: Наук. думка, 1976. 78–79.
2. Вернидуб А.Г., Волков Г.В., Грабовый В.М., Семенченко А.И., Федченко Н.А. и др. Обработка сплава АК7 импульсным электрическим током. *Процессы литья*. 2005, (1), 64–67.
 3. Rongshan Qin. Solidification under electropulsing /Rongshan Qin/. *International Journal of Cast Metal Research*. 2007, **25**(7), 92–98.
 4. Компан Я.Ю., Щербинин Э.В. *Электрошлаковая сварка и плавка с управляемыми МГД-процессами*. М.: Машиностроение, 1989. 272 с.
 5. Бессонов Л.А. *Теоретические основы электротехники. Электромагнитное поле: Учебник для электротехн., энерг., приборостроит. спец. вузов*. М.: Высшая школа, 1986. 263 с.
 6. Шнейерсон Г.А. *Поля и переходные процессы в аппаратуре сверхсильных токов*. Л.: Энергоиздат. 1981. 200 с.
 7. Харкевич А.А. *Спектры и анализ*. М.: Физматиз. 1962. 236 с.
 8. Tsurkin V.N., Sinchuk A.V., Ivanov A.V. A computational technique for determining the influence of the parameters of a discharge on the characteristics of an acoustic field in a melt subjected to electrohydropulse treatment. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2004, **40**(2), 84–90.
 9. Tsurkin V.N., Sinchuk A.V., Ivanov A.V. Influence of electric discharge regime on the quality of the metal that is subjected to electrohydroimpulsive processing in the liquid state. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2005, **41**(1), 96–102.
 10. Флемингс М. *Процессы затвердевания*. Пер. с англ.; под ред. А.А.Жукова, Б.В. Рабиновича. М.: Мир, 1977. 423 с.

Поступила 15.07.10

Summary

The paper demonstrates the results of spectral analysis of time dependencies of the current at melt treatment by electric current. It is established that the most favorable conditions for treatment are achieved at an oscillating mode of a discharge. The possibility is shown of control over the parameters of influence due to current pulses time.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА РАЗЛИЧНЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ГРАФИТОВЫХ ПРОВОДНИКОВ

В.Ю. Бакларь

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

Введение

Известные физические методы получения углеродных наноматериалов, основанные на испарении и конденсации углеродсодержащих веществ (электродуговой, лазерный, детонационный, электронные пучки, каталитический пиролиз и др.), позволяют получать только один, реже – два конкретных класса аллотропных модификаций наноуглерода [1, 2]. К тому же каждый из этих методов имеет ряд существенных недостатков, таких как трудоёмкость, многостадийность и малый выход фуллеренов для электродугового и лазерного методов; обеспечение соответствующей дорогостоящей инфраструктуры и необходимость создания специальных условий для использования взрывчатых веществ при детонационном методе [3, 4].

Прогнозирование результатов воздействия мощных источников импульсного воздействия на углеродсодержащее вещество – важная научно-техническая проблема, решение которой позволяет определить оптимальные условия и разработать новые методы синтеза разных аллотропных форм наноуглерода.

Одним из методов электроразрядного воздействия на вещество является электрический взрыв (ЭВ) проводников. Электровзрыв как процесс быстрого превращения энергии электрического поля во внутреннюю энергию вещества проводников по своим удельным характеристикам служит одним из мощнейших источников импульсного воздействия на материалы. Нагрев графитового проводника мощным импульсом тока приводит к ряду фазовых превращений углерода (сублимации или плавлению и испарению). При этом электровзрывной метод позволяет получать весь спектр углеродных наноматериалов (УНМ) [5, 6].

Проведенные ранее экспериментальные исследования электровзрыва графитовых проводников и фазового состава продуктов электровзрыва показали, что существует корреляция между величинами введенной в проводник удельной энергии w и удельной энергии сублимации графита w_s ($w_s = 59,7$ МДж/кг) [6, 7]. При низкоэнергетических режимах электровзрыва ($w < w_s$) УНМ содержат фуллереноподобные кластеры (10 МДж/кг $< w < 20$ МДж/кг) и нанотрубки (8 МДж/кг $< w < 10$ МДж/кг), а при высокоэнергетических ($w > 60$ МДж/кг) – алмазную фазу [8]. Однако использования только одного «энергетического» соотношения недостаточно для определения параметров электрической цепи (зарядного напряжения U_0 , ёмкости конденсаторной батареи C и индуктивности L), а также размеров проводника, необходимых для синтеза той или иной аллотропной формы углерода.

Цель работы – получить аналитические соотношения для прогнозирования структурно-фазовых превращений углерода при воздействии мощных импульсов тока на цилиндрические графитовые проводники, определить параметры электрической цепи и размеры проводника для реализации синтеза фуллеренов и наноалмазов, а также проверить экспериментально полученные результаты.

Теоретические исследования

Первой стадией получения фуллеренов и нанотрубок в процессе электровзрыва, вероятнее всего, является разрушение вследствие омического нагрева слоистой структуры графитового проводника на отдельные графеновые слои, которые могут содержать различные дефекты, в том числе и оборванные ковалентные связи между атомами углерода. Поэтому введённая в проводник удельная энергия w должна быть в несколько раз меньше энергии сублимации графита w_s . Условия частичной сублимации графита – на графеновые слои и кластеры – с точки зрения термодинамического состояния углерода, определяемого фазовой диаграммой, достигаются при величинах давления и температуры, не превышающих соответствующих значений в первой тройной точке: графит – жидкий

углерод – газ ($P < 10^7$ Па, $T < 5 \cdot 10^3$ К). Такие давления и температуры реализуются при низкоэнергетических режимах нагрева проводника, если $(dP/dT)_1 < 2 \cdot 10^3$ Па/К.

На второй стадии электровзрыва в быстро расширяющейся парогазовой полости при давлении $P \approx 1$ кПа и температуре $T \approx 2000$ К, в зависимости от размера кластера (чем больше w , тем меньше размер), предположительно происходит сборка разных кластеров в молекулу фуллерена или сворачивание графитовых слоёв в нанотрубку.

Получение алмаза при высокоэнергетических режимах электровзрыва также связано с двумя стадиями. На первой стадии предположительно происходят быстрое сжатие графита за счёт пинч-эффекта, плавление центральной части проводника и образование жидкого углерода. Для «алмазных режимов» давление и температура должны превышать соответствующие значения второй тройной точки фазовой диаграммы углерода: графит – жидкий углерод – алмаз ($P > 10^{10}$ Па, $T > 5$ кК) [8]. В этом случае для фазовой траектории углерода в процессе нагрева должно выполняться условие $(dP/dT)_2 > 2 \cdot 10^6$ Па/К [4], а введённая в проводник энергия должна быть больше энергии плавления. На второй стадии при быстром остывании (закалке) предположительно происходит кристаллизация жидкого углерода в алмаз.

Приведенные ограничения (сверху и снизу) для скорости изменения давления dP/dT позволили найти зависимость фазового состава получаемых УНМ от скорости нарастания и плотности тока в проводнике [9]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu \sigma \rho c}{2\pi j} \frac{dI}{dt}, \quad (1)$$

где μ – магнитная проницаемость; I – ток; j – плотность тока; σ – удельная электрическая проводимость; ρ – плотность; c – удельная теплоёмкость.

Исходя из приведенных (P , T) условий синтеза новых углеродных фаз и выражения (1), получаем необходимые для синтеза алмаза (2) и фуллеренов (3) соотношения между плотностями и скоростями нарастания тока:

$$j < k_1 \sigma \rho c \mu (dI / dt), \quad (2)$$

$$j > k_2 \sigma \rho c \mu (dI / dt), \quad (3)$$

где $k_{1,2} = [2\pi(dP/dT)_{1,2}]^{-1}$.

Так как синтез алмазной фазы из графита обусловлен высокими давлениями, то, как видно из (2), определяющую роль играет скорость нарастания тока в проводнике, тогда как с ростом величины плотности тока (в тонких проводниках) увеличивается интенсивность конкурирующего процесса – нагрева проводника, приводящего при низких давлениях к сублимации графита.

Из выражений (2) и (3) можно получить также приближённые соотношения между радиусом проводника a и электрическими параметрами (C и L). На основании анализа ранее полученных осциллограмм ЭВ, где на начальном этапе кривая тока ЭВ совпадает с кривой тока КЗ, для нахождения параметров можно использовать следующее выражение для временной зависимости тока (которое выполняется до начала фазового перехода):

$$I \approx U_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC}). \quad (4)$$

Из выражения (4) получаем:

$$j \approx U_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC}) / \pi a^2; \quad (5)$$

$$dI/dt \approx (U_0/L) \cos(t/\sqrt{LC}); \quad (6)$$

$$\frac{j}{dI/dt} = \frac{\sqrt{LC}}{\pi a^2} \operatorname{tg} \frac{t}{\sqrt{LC}}. \quad (7)$$

Выберем режимы электровзрыва для реализации структурно-фазовых превращений углерода такими, что плавление или сублимация начинаются при $t/\sqrt{LC} \approx \pi/4$, то значение $\text{tg}(t/\sqrt{LC}) \approx 1$. Тогда имеют место условия синтеза:

для алмаза (при $W_{\text{уд}} = \frac{CU_0^2}{2m} > 60$ МДж/кг):

$$\sqrt{LC} < k_1 \sigma_{\text{рс}} \pi a^2 ; \quad (8)$$

для фуллеренов (при $W_{\text{уд}} = \frac{CU_0^2}{2m} < 20$ МДж/кг):

$$\sqrt{LC} > k_2 \sigma_{\text{рс}} \pi a^2 , \quad (9)$$

где m – масса проводника, позволяющие выбрать проводник необходимого диаметра, не прибегая к осциллографированию процесса электровзрыва.

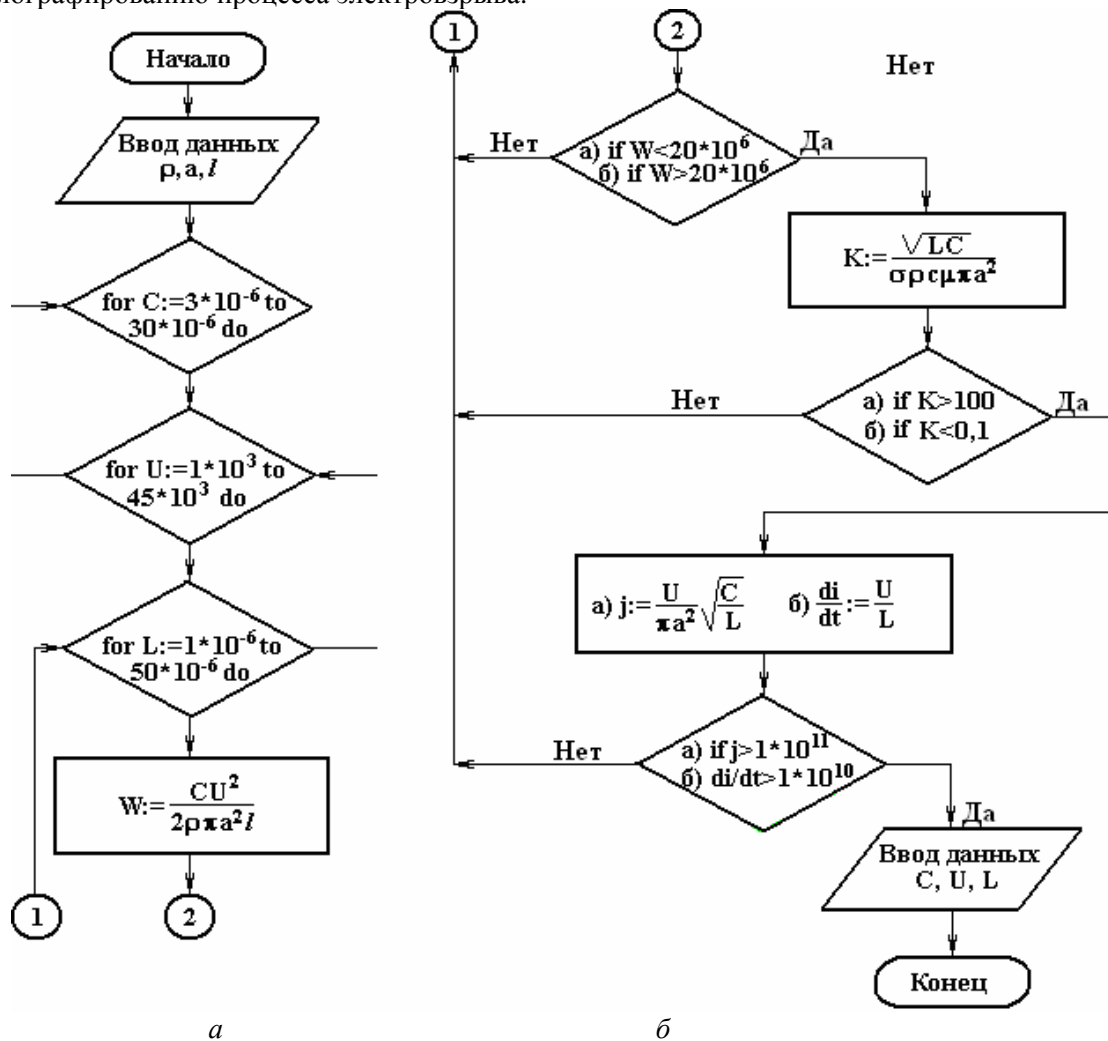


Рис. 1. Алгоритм выбора комбинаций параметров электрической цепи и проводника для реализации различных режимов ЭВ графитового проводника (а – «фуллеренового», б – «алмазного»)

Таким образом, используя вышеприведенные условия синтеза алмазов (8) и фуллеренов (9) при условии соблюдения энергетических характеристик, можно рассчитать параметры электрического контура и графитового проводника для реализации необходимого («алмазного» или «фуллеренового») режима электрического взрыва проводника.

На основе полученных аналитических выражений (2)–(9) был создан алгоритм выбора комбинаций параметров электрической цепи и проводника, представленный на рис. 1, который был реализован в программной среде MathCad.

Созданный алгоритм позволил рассчитать необходимые для получения фуллеренов и наноалмазов режимы электровзрыва графитовых проводников заданных размеров (радиуса и длины l).

Методика эксперимента

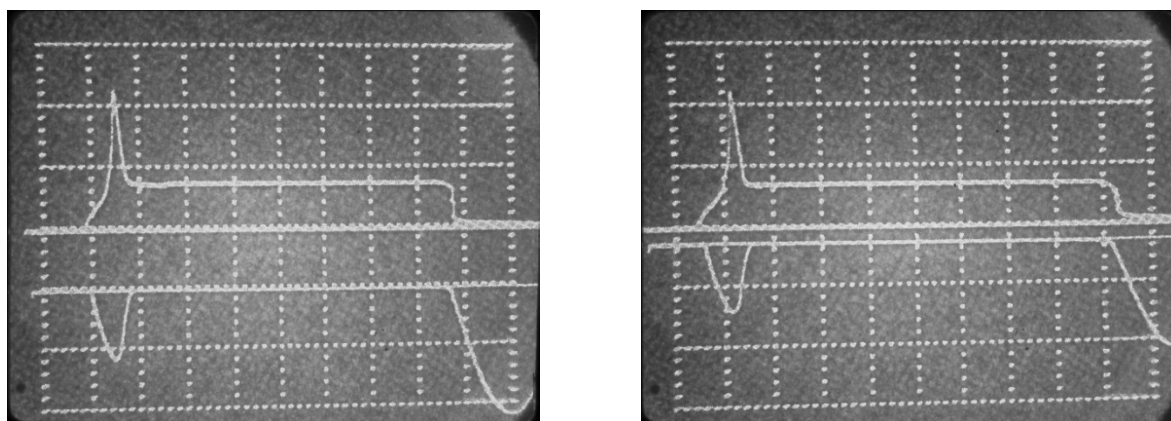
По теоретически рассчитанным режимам синтеза УНМ были проведены экспериментальные исследования с целью получения углеродных наноматериалов с заданными свойствами и сравнения экспериментальных параметров электровзрывного процесса с теоретическими.

В ходе выполнения работы производился электрический взрыв графитовых проводников в углеродсодержащих жидкостях. Благодаря подпружиненным контактам электродов обеспечивается надёжный электрический контакт и снижается уровень помех при измерениях. На дне камеры имеется слив, через который извлекалась жидкость с продуктами взрыва образцов. Электрическими датчиками были коаксиальный низкоомный шунт $R_{ш}$ и ёмкостный экранированный делитель $Z_{д1}/Z_{д2}$. Регистрация электрических сигналов осуществлялась запоминающим двухлучевым осциллографом С8-17.

Оцифровка полученных в ходе эксперимента осциллограмм тока и напряжения проводилась с использованием программного пакета "Grafdigitizer" с дальнейшей обработкой с помощью программного пакета "MathCad".

Результаты экспериментальных исследований и их анализ

На рис. 2 изображены характерные осциллограммы тока и напряжения для электрического взрыва графитового проводника при реализации одного из «фуллереновых» режимов, параметры которого были рассчитаны по вышеприведенному алгоритму. Для исследования влияния рабочей среды на характер электрического разряда в экспериментах использовали два типа углеродсодержащих жидкостей – гексан и этанол. Анализируя вид кривых тока и напряжения, можно судить, что электрический разряд носит взрывной характер, так как амплитуда пика перенапряжения более чем в два раза превышает начальное напряжение. Следовательно, процесс сопровождается сублимацией графитового проводника. Также можно отметить, что электроразрядный процесс носит паузный характер, причем амплитуда тока вторичного пробоя значительно выше амплитуды тока самого электровзрыва и соизмерима с током короткого замыкания.



а

б

Рис. 2. Осциллограммы электрического взрыва графитового проводника в гексане (а) и этаноле (б) при реализации «фуллеренового» режима. Верхняя кривая – напряжение, нижняя – ток. $m_t=10$ мкс/дел, $m_u=10$ кВ/дел, $m_i=2,38$ кА/дел; $U_0=10$ кВ, $C=6$ мкФ, $L=10,5$ мкГн, $a=0,3$ мм, $l=50$ мм

При замене рабочей жидкости (гексана на этиловый спирт) происходит удлинение паузы тока на 20%, что скорее всего связано с характеристиками жидкостей, но в целом характер ЭВ остается аналогичным. Таким образом, это свидетельствует о том, что рабочая среда влияет не на сам электровзрыв проводников, а только лишь на дуговую стадию электроразряда и скорость охлаждения продуктов ЭВ в расширяющейся газовой полости.

Исследование продуктов электровзрыва, реализованного при полученных теоретически параметрах цепи, проведенное в Институте металлофизики НАН Украины, показало наличие в них фуллеренов [9].

На рис. 3 представлена характерная осциллограмма электрического взрыва графитовых проводников в гексане при реализации «алмазного» режима. Как видно из осциллограммы, электровзрыв носит беспузный характер, при этом пробой происходит по испаряемой поверхности проводника, что приводит к сжатию центральной части и соответственно создает необходимое для синтеза алмаза давление в сердцевине проводника.

Исследование продуктов электровзрыва, реализованного при рассчитанных параметрах цепи, проведенное в Институте металлофизики НАН Украины, показало наличие в них алмазной фазы [9].

Обработка и анализ осциллограмм каждого ЭВ на предмет определения фактического максимума скорости нарастания тока и максимума его плотности показали, что эти максимумы достигаются в разные моменты времени, а их значения составляют $dI/dt=4,6 \cdot 10^8$ А/с и $j=4 \cdot 10^{10}$ А/м². Соответственно соотношение $j/(dI/dt)=86,9$ с/м². При теоретическом расчете величины соотношения плотности тока к его скорости нарастания использовались идеальные значения параметров графитовых проводников (то есть для чистого углерода). Поэтому экспериментальные значения $j/(dI/dt)$ отличаются от теоретических на 15%. Это является хорошим результатом, поскольку как погрешности, формируемые в процессе цифровой обработки аналоговых сигналов, так и погрешности, связанные с классом точности измерительного комплекса, имеют такие же значения. Такой же вывод можно сделать и для «алмазного» режима, где фактическая скорость нарастания тока и его плотность составляют $dI/dt=3,7 \cdot 10^{10}$ А/с и $j=3,9 \cdot 10^9$ А/м², а их соотношение $j/(dI/dt)=0,11$ с/м², что отличается от теоретических на 10%.

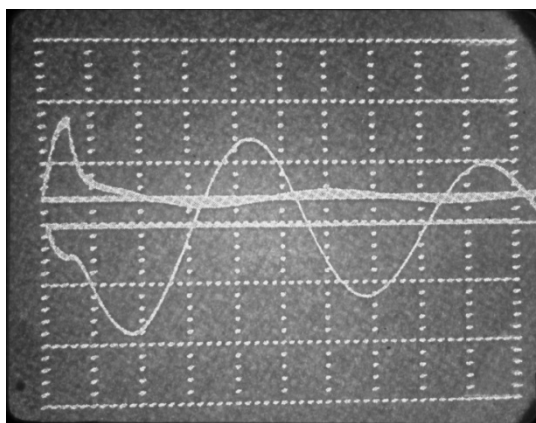


Рис. 3. Осциллограммы электрического взрыва графитового проводника в гексане при реализации «алмазного» режима. Верхняя кривая – напряжение, нижняя – ток. $t_i = 5$ мкс/дел, $t_u = 25$ кВ/дел, $t_i = 23,8$ кА/дел; $U_0 = 37$ кВ, $C = 6$ мкФ, $L = 2,639$ мкГн; $a = 2$ мм, $l = 25$ мм

Таким образом, оптимизированы процессы синтеза различных форм углерода при ЭВ графитовых проводниках.

Заключение

Теоретически получены выражения, определяющие условия синтеза фуллеренов и наноалмаза в процессе электровзрыва цилиндрических графитовых проводников.

На основании этих теоретических соотношений разработан алгоритм выбора комбинаций параметров электрической цепи и проводника, которые обеспечивают электровзрывной синтез фуллеренов или наноалмазов.

Экспериментально проверена и подтверждена адекватность полученных теоретических соотношений, удовлетворяющих условиям синтеза разных аллотропных форм углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова В.С., Фолманис Г.Э. От наноматериалов – к интеллектуальным нанотехнологиям. *Металлургия машиностроения*. 2007, (1), 2–10.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. *УФН*. 1995, **165**(9), 977–985.
3. Ходорковский М.А. Исследование состава высших фуллеренов при абляции углеродсодержащих материалов. *Журн. технич. физики*. 2005, **75**(10), 51–54.

4. Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Суцев В.Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов. *Физика твёрдого тела*. 2004, **46**(4), 600–605.
5. Rud A.D., Perekos A.E., Ogenko V.M., Shpak A.P., Uvarov V.N., Chuistov K.V., Lakhnik A.M., Voinash V.Z., Ivaschuk L.I. Different states of carbon produced by high-energy plasmachemistry synthesis. *J. Non-Crystalline Solids*. 2007, **353**, 3650–3654.
6. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.
7. Pierson O.H. *Hand book of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Application.*, 2003. Park Ride, New Jersey, USA: NoesPublications, 419 p.
8. Кускова Н.И. Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока. *Письма в журн. технич. физики*. 2005, **31**(17), 28–34.
9. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Бакларь В.Ю., Иващук Л.И. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(9), 57–62.

Поступила 15.07.10

Analytical correlations for prognostication of structurally-phase transformations of carbon under the influence of powerful impulses of current on cylindrical graphite conductors are received theoretically. The parameters of electric chain and sizes of conductor for realization of fullerenes and nano-diamond synthesis are definite. Adequacy of the offered algorithm, what determines combinations of electric chain and conductor's parameters is experimentally confirmed.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Е.Г. Спринчан, М.К. Болога, Т.Г. Степурина, Ал.М. Болога, А.А. Поликарпов

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vrabie657@yahoo.com*

Обоснование новых направлений переработки как вторичного молочного сырья, так и биологических жидкостей становится все более актуальным, привлекает внимание широкого круга исследователей и практиков, озадаченных возможностями разработки эффективных экологических технологий. Глубокая переработка молочного сырья позволяет получать продукты для функционального питания, в том числе лечебно-профилактического назначения. Перспективной является электрофизико-химическая активация (ЭФХА), которая предусматривает получение новых продуктов и препаратов в метастабильном состоянии в водных растворах различных соединений при существенном сокращении и даже исключении химических реагентов.

Электрофизико-химическая активация – это совокупность осуществляемых в области пространственного заряда, у поверхности электродов, электрофизико-химических воздействий на среду с содержащимися в ней ионами и молекулами растворенных веществ при неравновесном переносе заряда через границу «электрод-электролит» в условиях минимального выделения тепла. Главные структурные преобразования молекул воды происходят у поверхности электрода, где электрическое напряжение выше на несколько порядков [1]. С помощью электролизеров различного типа выделены три группы факторов, обуславливающих физико-химическую активность католита и анолита: 1 – стабильные продукты электрохимических реакций, стабильные основания и т.д.; 2 – высокоактивные неустойчивые продукты с периодом существования до десятков часов (в том числе свободные радикалы); 3 – долгоживущие квазиустойчивые структуры, сформированные в области объемного заряда у поверхности электродов, как в виде свободных структурных комплексов, так и гидратированных оболочек ионов, молекул, радикалов, атомов [2]. Факторы первой группы определяют в основном щелочные свойства сред, обуславливающие значения pH; второй – усиливают восстановительные (электронодонорные, противокислительные) свойства католита, определяющие аномальные характеристики окислительно-восстановительного потенциала (ОВП); третьей – придают средам каталитические (в том числе биокаталитические) свойства. Продукты 2-й и 3-й групп могут быть получены только в уникальных условиях электрофизико-химического синтеза. Они вызывают модификацию активационных энергетических барьеров между взаимодействующими атомно-молекулярными компонентами, осуществляя активацию обработанной среды по показателям каталитической активности. В упрощенной форме основные процессы, происходящие в электролизере, можно представить следующим образом: окисление воды на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$; восстановление воды на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; образование на аноде газообразного хлора: $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$; образование в анодной камере высокоактивных окислителей: Cl_2 , O , ClO_2 , ClO^- , HClO , Cl^* , O_2^* , O_3 , HO_2 , OH^* ; образование в катодной камере высокоактивных восстановителей: OH^- , H_3O_2^- , H_2 , HO_2^* , HO_2^- , O_2^- .

Католит, насыщенный восстановителями, приобретает высокую адсорбционно-химическую активность [3]. Образцы анолита и католита водных сред с различными уровнями минерализации характеризуются резкими сдвигами pH и ОВП относительно исходных значений: в анолите – pH снижен, ОВП увеличен до крайних положительных (окислительных) значений, в католите – pH увеличен и ОВП уменьшен до крайних отрицательных (восстановительных) значений.

При растворении в воде электролита происходит ионизация, степень которой определяется электронодонорными и электроноакцепторными свойствами растворенного вещества и воды. В водном растворе ионы находятся в виде гидратов. Энергия гидратации настолько велика, что образуются аквакомплексы (в которых лигандами служат молекулы воды). Образующиеся комплексные катионы и анионы в свою очередь гидратируются с образованием аквакомплексов [4],

которые ведут себя, как кислоты. Их кислотные свойства выражены тем сильнее, чем выше степень окисления атома-комплексообразователя. Они диссоциируют и переходят в гидрокомплексы (содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы (OH^-)), минуя промежуточную форму аквагидрокомплексов. Равновесие их взаимоперехода смещено в сторону аквакомплексов в кислой среде и гидрокомплексов – в щелочной [5].

Вода с модифицированной структурой легко образует аквакомплексы, усиливающие реакционную и каталитическую активность водно-минеральной среды. Это и есть одно из наиболее существенных проявлений ЭФХА.

Аквакомплексы в составе концентрированных электрохимически обработанных растворов в силу их малой устойчивости не оказывают существенного влияния на электронный статус. В разбавленных растворах концентрация стабильных ионов ниже, чем в минерализованных. В связи с этим электронное равновесие в электрохимически обработанных разбавленных растворах преимущественно определяется аквакомплексами (образовавшимися вследствие гидратации высокоактивных метастабильных заряженных частиц, активность которых выходит на первый план).

Суперактивные частицы, возникающие при электрохимическом синтезе, в силу их метастабильности подвержены самопроизвольному распаду в процессе релаксации растворов. Соответственно значения ОВП обработанных, разбавленных водно-минеральных сред также релаксируют. Релаксации подвергаются и значения рН.

Растворы активированы только в период существования аномальных свойств, по завершении которого эти признаки исчезают и устанавливается термодинамическое равновесие рН и ОВП, характерное для обычных растворов.

В отличие от известных электрохимических процессов для ЭФХА используются разбавленные водно-солевые растворы, пресная или слабоминерализованная вода, то есть жидкости низкой электропроводности [6].

Существуют конструктивные (и технологические) приёмы, позволяющие производить униполярную (анодную и/или катодную) ЭФХА воды с низким уровнем минерализации – 0,01–0,02 г/л. При таких условиях обработки пресной, ультрапресной и даже дистиллированной воды получаются анолит или католит, тождественные по физико-химическим свойствам (характеристикам рН и ОВП) концентрированным (неактивированным) растворам кислот и щелочей. Анолит или католит, полученные при униполярной ЭФХА, проявляют свойства и сочетания рН и ОВП, которые не могут быть смоделированы в обычных химических растворах, не подвергавшихся электрохимическим воздействиям, что, безусловно, является наиболее ярким проявлением процесса ЭФХА [7].

Целью ЭФХА являются уменьшение или полное исключение расхода химических реагентов, снижение загрязненности растворов, повышение качества целевых продуктов, сокращение продолжительности обработки, повышение эффективности и упрощение различных технологических процессов. Иными словами, ЭФХА используется для создания высокоэффективных и экологически чистых технологий переработки водных сред.

Особый интерес для ЭФХА представляет молочная сыворотка (МС). Имея относительно высокое содержание минеральных веществ (0,05 г/л), она обладает необходимыми свойствами для быстрого и эффективного накопления активных заряженных частиц [8].

Поскольку известно, что изменение основных физико-химических параметров, среди которых и рН, а главное, их релаксация, наблюдаемая после процесса электрофизической обработки, свидетельствует о наличии явления ЭФХА, представляется интересным исследовать изменения активной кислотности и выявить основные факторы, определяющие их при обработке МС, а также установление факта её релаксации по окончании процесса.

Опыты проводились в двухкамерном электролизере проточного типа. Подача сыворотки в обе камеры постоянна – 5 мл/мин. Обработку осуществляли при разных плотностях тока в интервале 12–20 mA/cm^2 . Значения рН определяли в образцах обработанной сыворотки (ОС), получаемых из катодной камеры каждые 5 минут. Белково-минеральный концентрат (БМК) отделяли в поле массовых сил. Оставшаяся частично депротенинизированная и деминерализованная ОС может быть использована для дальнейшей обработки.

В процессе обработки сыворотки и исследовании рН при разных плотностях тока (12–20 mA/cm^2) можно выделить три этапа его изменений, характер которых сохраняется во всех изученных вариантах (рис. 1). Незначительное изменение рН на первом этапе обработки демонстрирует высокую буферность системы, что способствует устойчивости аквакомплексов.

На втором (20–40 мин) – наблюдается резкое увеличение рН, обусловленное прежде всего миграцией ионов (как положительных к катоду, так и отрицательных к аноду), а также метастабильных радикалов, образующихся в результате электролиза воды. При этом, очевидно, происходит переход аквакомплексов в гидрокомплексы, и чем выше плотность тока, тем быстрее происходит преобразование аквакомплексов в гидро. Одновременно регистрируется интенсификация выделения белковых фракций и изомеризации лактозы в лактулозу. Наблюдается прямая зависимость перехода белка в концентрат от плотности тока [9, 10]. Затем рост активной кислотности замедляется и при продолжении процесса останавливается. Ко времени снижения скорости роста рН завершаются основные процессы выделения белковых фракций в БМК и изомеризации лактозы в лактулозу. Поэтому обработку МС завершали по достижении рН 11,0–11,5. Дальнейшее его увеличение может привести к щелочному гидролизу белков, а также к образованию нежелательных окрашенных побочных продуктов реакции изомеризации лактозы, обладающих кислыми свойствами [11, 12]. Кроме того, сильное нагревание сыворотки при дальнейшей обработке может привести к термической денатурации белковых фракций.

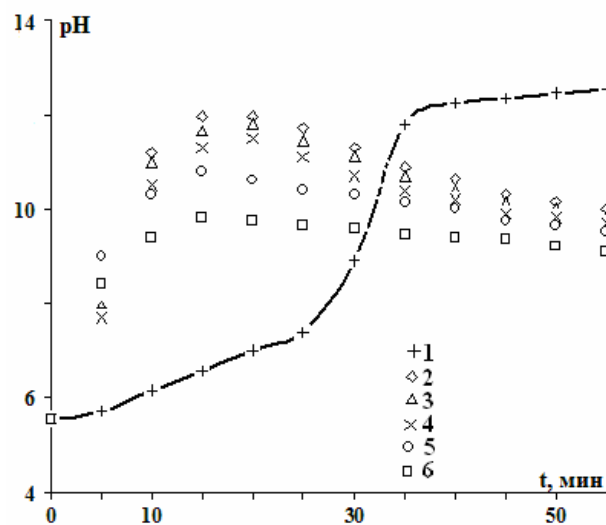
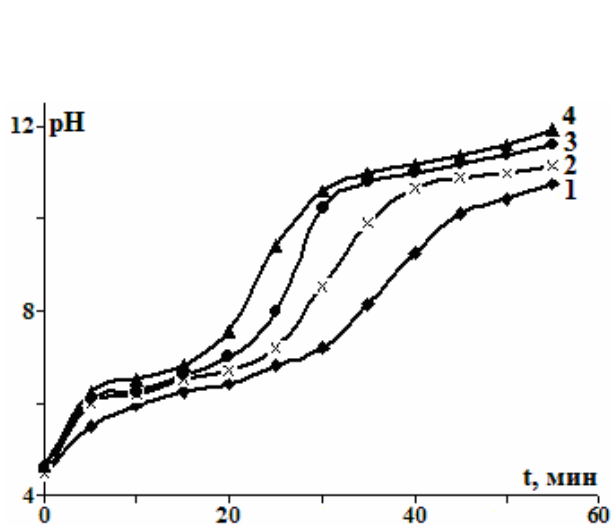


Рис. 1. Изменение рН остаточной сыворотки (ОС) при разных плотностях тока, мА/см²: 1 – 12; 2 – 14; 3 – 18; 4 – 20. Брезентовая мембрана

Рис. 2. Изменение рН в остаточной сыворотке при обработке (t, мин) и по окончании процесса: 1 – 5 мин; 2 – 2, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 24, 6 – 30 часов хранения

Изменение рН по окончании процесса обработки наблюдали в образцах ОС (после отделения БМК), полученных (в проточном режиме) при использовании в качестве анодной жидкости 1% хлористого кальция в ОС и плотности тока 20 мА/см². Проточный режим в обеих камерах – 5 мл/мин. Отобранные образцы ОС хранились (при +10°С) в течение 30 часов. Активную кислотность измеряли через определенные периоды времени после обработки (рис. 2).

В образцах, отобранных в первые 10–30 минут обработки, по прошествии двух часов наблюдается максимальное увеличение рН – до сильнощелочных значений. В образце, отобранном через 5 мин, наибольшее изменение кислотности достигается только по истечении 24 часов после обработки. Вероятно, за это время в ОС продолжается переход аква- в гидрокомплексы благодаря наличию в ней избыточных количеств как аквакомплексов щелочных и щелочно-земельных металлов, так и высокоактивных восстановителей, образовавшихся в результате ЭФХА. Наибольшие изменения происходят в образцах, имеющих изначально кислый или нейтральный рН. При дальнейшем их хранении активная кислотность снижается. По-видимому, происходит самораспад метастабильных веществ, образовавшихся в результате электрохимического синтеза. В сыворотке, отобранной после 30 минут обработки, исходная активная кислотность в пределах 11,8–12,5, изменение рН первоначально имеет противоположную направленность – медленное снижение. Следует отметить, что подкислению среды могут способствовать продукты окисления, разложения лактозы при хранении ОС, имеющей сильнощелочной рН [13].

Очевидно, за время обработки сыворотка переходит в метастабильное состояние, стремление которого к равновесию наблюдалось на протяжении периода хранения. Такое поведение обрабаты-

ваемой сыворотки, по-видимому, обусловлено наличием в течение определенного времени после окончания электрохимического воздействия химических и физических возбужденных состояний.

Из проведенных опытов по электроактивации молочной сыворотки и исследованию параметра активной кислотности непосредственно по окончании ЭФХА и во времени можно заключить, что: после прекращения активирующего воздействия электрического тока обработанная сыворотка пребывает в метастабильном состоянии, которое может сохраниться в течение определенного времени; ОС, находящаяся в метастабильном состоянии, является неравновесной системой и со временем вступает в период медленной стадии электрохимической релаксации; в реакциях с участием электроактивированного вещества происходят необратимые физико-химические изменения, позволяющие достичь оптимального выделения белковых фракций в БМК с одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. *Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы*. М.: ВНИИИМТ, 1999. 256 с.
2. Бахир В.М. *Электрохимическая активация*. М.: ВНИИИ мед. техники, 1992. 2 ч. 657 с.
3. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. *Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды*. М.: ВНИИИМТ, 1999. 244 с.
4. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. *Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия*. М.: ВНИИИМТ, 1997. 228 с.
5. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. *Химия комплексных соединений*. М.: Просвещение, 1982; Кукушкин Ю.Н. *Соединения высшего порядка*. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991.
6. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. *Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов*. М.: ВНИИИМТ, 2001. 176 с.
7. Бахир В.М., Цикоридзе Н.Г., Спектор Л.Е. и др. *Электрохимическая активация водных растворов и ее технологическое применение в пищевой промышленности. Серия "Пищевая промышленность"*. Тбилиси: ГрузНИИ науч.-техн. информ., 1988. (3), 81 с.
8. Храмцов А. Г. *Молочная сыворотка*. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
9. Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Суюнчева Б.О. Исследование процесса изомеризации лактозы в лактулозу при электроактивации молочной сыворотки. *Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие»*, 2004, (7), 20–27.
10. Спринчан Е.Г., Болога М.К. Солевой состав белково-сывороточного концентрата, полученного электроконтактным способом. *Электронная обработка материалов*. 2006, (6), 50–55.
11. Sprinchan E. G. Optimization of technological regimes for obtaining protein-mineral concentrated products from secondary milk raw materials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1). 63–70.
12. Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Журба Л.Н. Закономерности процесса изомеризации лактозы в лактулозу в подсырной сыворотке. *Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие»*, 2003, (6), 16–20.
13. Bologa M. K., Stepurina T. G., Bologa A. M., Polikarpov A. A. and Sprinchan E. G. Optimization of lactose isomerization into lactulose by the electrophysical method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(5), 415–419.

Поступила 26.03.10

Summary

The main peculiarities of the electrophysico-chemical activation of whey are described; the parameters of activation of whey and its behavior in the relaxation process are analyzed. The variations of the main parameters under the action of the electrical activation were rationalized. The results are presented of the investigations of pH values of the activated whey immediately after the process and during its storage. These pH values are one of the most significant conditions of the protein-mineral concentrate recovery and lactose – lactulose isomerisation.

ВЛИЯНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ РАСТЕНИЙ. 3. ИЗМЕНЕНИЕ МЕТАБОЛИЗМА СЕМЯН ПРИ ОПОСРЕДОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ФАКТОРА

С.Н. Маслоброд, Л.Б. Корлэтяну, А.И. Ганя, С.А. Бурцева*

*Институт генетики и физиологии растений АН Молдовы,
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова,
maslobrod37@mail.ru*

**Институт микробиологии и биотехнологии АН Молдовы,
ул. Академией, 1, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что сухие и замоченные семена реагируют на миллиметровое излучение (ММИ) практически сходным образом. Вместе с тем эффект стимуляции метаболизма у облучённых замоченных семян выражен более чётко, чем у облучённых сухих семян. Разные результаты, по-видимому, можно объяснить тем, что в сухих семенах содержится только связанная вода, а в замоченных дополнительно – свободная, поглощённая семенами вода, которая прежде всего становится первичным рецептором ММИ.

Для развития этой точки зрения, известной в отношении объектов животного происхождения [3], было решено проверить, как действует на семена непосредственно вода, обработанная ММИ. Такая вода выступает в качестве самостоятельного фактора воздействия на семена, но несёт в себе признаки как чистого ММИ (генератора поля), так и субстрата, комплементарного воде семян. Таким путём возникает возможность получить более чёткие данные о воде как о приёмнике, индукторе и переносчике информации о ММИ в семенах. В этой связи заслуживает внимание исследование эффекта «памяти» воды, подвергнутой воздействию ММИ [3, 4], если её оценивать по физиологическим параметрам семян [5]. Интересный аспект опосредованного действия ММИ на семена открывают эксперименты, где ММИ подаётся сначала на микроорганизмы [6]. Из них выделяются экзометаболиты. Далее готовятся растворы экзометаболитов, которыми уже действуют на семена [6, 7]. Строго говоря, штамм микроорганизма, выросший на агаре, уже есть сложно организованный водный раствор, и здесь ММИ также воздействует вначале на воду.

1. Воздействие через воду

1.1. Сравнение эффектов от воздействия на воду, сухие и замоченные семена

Сравнивалась всхожесть семян томата при действии ММИ на дистиллированную воду (ДВ), сухие семена и семена, набухающие в ДВ в течение трех часов. Всхожесть семян существенно повысилась по сравнению с контролем (рис. 1).

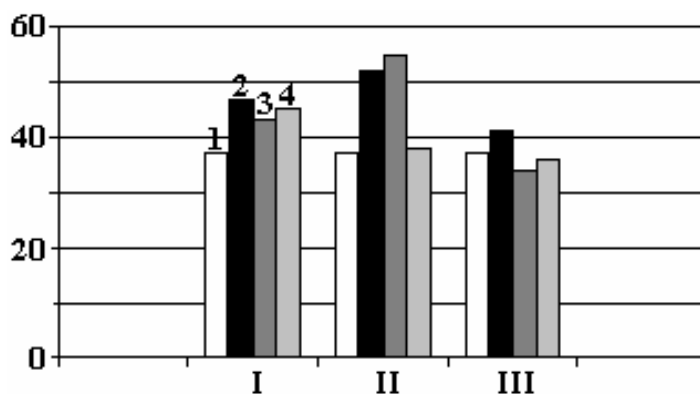


Рис. 1. Всхожесть семян (%) томата (сорт Муромский) на 6-й день проращивания в зависимости от способа подачи ММИ на семена (прямой и через воду). I – вода, II – сухие семена, III – семена, замоченные в течение 3 ч; 2, 4 и 10 мин – экспозиции воздействия ММИ

Стимуляционными оказались экспозиции облучения воды 2, 4 и 10 мин и семян – 2 и 4 мин. Эффект стимуляции при облучении воды был не менее значимым, чем при облучении семян.

В другом опыте применялись одни и те же экспозиции – 8 и 30 мин: 1) при действии ММИ на семена и дистиллированную воду и 2) при замачивании семян в облучённой воде. Облучённая вода как бы имитировала ММИ как фактор воздействия на семена. Использовались сухие и набухшие семена в течение 12 ч. Таким образом, учитывали период самого активного поглощения семенами воды и период, когда это поглощение уже отсутствовало. В качестве критерия оценки влияния фактора на объект служили энергия прорастания семян (на второй день замачивания) и знак биоизомерии проростков (левизна-правизна) [1].

Как видно из табл. 1, при прямой подаче ММИ на сухие семена биоэффект по энергии прорастания семян и числу правых (D) проростков отсутствует. Это несколько неожиданно, так как в других опытах на этих экспозициях наблюдалась стимуляция. Тем более показательно влияние облучённой воды на параметры объекта. Замачивание сухих семян в облучённой воде привело к повышению энергии прорастания на двух экспозициях.

В случае с набухшими семенами повышение энергии прорастания и числа D проростков обнаружено как при прямой подаче ММИ на семена (экспозиция – 30 мин), так и при опосредованной, через воду (экспозиции – 8 и 30 мин).

Таким образом: 1) опосредованное, через воду, действие ММИ на семена более эффективно, чем прямое; 2) набухшие семена более отзывчивы на прямое и опосредованное действие ММИ, чем сухие семена. Полученные данные, на наш взгляд, свидетельствуют о ведущей роли воды в индукции с помощью ММИ физиологических и морфологических изменений у объектов. Как известно, под влиянием ММИ дистиллированная вода становится электропроводящей и менее вязкой [4]. Поэтому она быстрее проникает в сухие семена, создавая непрерывность водной среды вне и внутри последних. А в случае с набухшими семенами ММИ сразу действует на воду, находящуюся в них. Вода – генератор слабого поля с набором неких частот, в том числе и в КВЧ диапазоне [4, 8, 9]. Слабое поле облучённой воды более комплементарно слабому полю воды семян, чем ММИ. Поэтому поле облучённой воды действует на семена эффективнее, чем ММИ.

Таблица 1. Энергия прорастания семян и число правых (D) проростков пшеницы (сорт НЗ35) при действии на семена ММИ (прямое действие) и воды, обработанной ММИ (опосредованное действие), %

Тип действия ММИ на семена	Экспозиции	Сухие семена		Набухшие семена	
		Энергия прорастания	Число правых проростков	Энергия прорастания	Число правых проростков
Прямой	8	33,3 ± 2,08	46,8 ± 4,62	64,0 ± 4,08	40,1 ± 1,18
	30	36,0 ± 6,11	43,0 ± 3,09	76,8 ± 4,06*	45,9 ± 1,41**
Опосредованный через воду	8	53,3 ± 6,74*	39,8 ± 5,71	72,7 ± 7,68	52,6 ± 0,28***
	30	62,0 ± 1,15***	49,2 ± 8,90	76,0 ± 2,00*	51,1 ± 2,81***
Контроль		32,0 ± 2,31	50,2 ± 2,29	56,0 ± 6,11	36,9 ± 1,89

* ** *** – различия по сравнению с контролем существенны соответственно при $p=0,1$; $0,01$; $0,001$.

1.2. «Память» воды на воздействие ММИ

1.2.1. Влияние низкой температуры на продолжительность «памяти»

Семена томата замачивались в дистиллированной воде, облученной ММИ. Облученную воду предварительно выдерживали в течение 0, 3, 6 и 24 ч при температурах +25°С и +5°С. Облучение проводили с экспозицией 2 мин, которая является стимуляционной для семян томата. При +25°С «память» воды с эффектом стимуляции всхожести семян сохранилась до 3 ч выдержки, при +5°С «память» сохранилась по всем срокам выдержки с постепенным убыванием (табл.2). Эффект может быть связан с индукцией с помощью ММИ структурных изменений в воде [4].

Всхожесть семян томата (сорт Санта Мария) на 6-й день проращивания при воздействии на семена облученной ММИ дистиллированной воды с разными сроками выдержки и при разной температуре хранения воды.

Таблица 2

Сроки выдержки, ч	+25° С	+5° С
Контроль	27	17
0	42*	-
3	33*	37*
6	19	26*
24	26	23*

* – различия существенны.

1.2.2. Влияние типа воды на продолжительность «памяти» воды при воздействии ММИ при низкотемпературном хранении воды

В варианте облучения водопроводной воды обнаружен неожиданный эффект постепенного повышения ее «памяти» в процессе длительного хранения. Всхожесть семян существенно возрастает при воздействии на них облученной воды 3-суточного хранения, а при использовании облученной дистиллированной воды эффект «памяти» отсутствует (табл. 3). По-видимому, при длительном низкотемпературном хранении водопроводной воды происходит внутреннее дооблучение опытной партии воды, при этом стабильные структурные изменения воды, индуцированные ММИ, выходят на новый информационный уровень [4].

Таким образом, вода, обработанная ММИ, стимулирует всхожесть семян (на примере томата); эта вода приобретает «память» о воздействии ММИ, продолжительность «памяти» повышается при низкотемпературном хранении семян; при длительном низкотемпературном хранении воды «память» на воздействие ММИ у водопроводной воды более продолжительна, чем у дистиллированной.

Таблица 3. Всхожесть семян томата (сорт Нота) на 7-й день проращивания при воздействии на семена ВВ и ДВ, облученной ММИ и хранящейся в течение 24, 48 и 72 ч при +5 °С

Сроки хранения воды, ч	Водопроводная вода		Дистиллированная вода	
	Опыт	Контроль	Опыт	Контроль
24	74,0 ± 3,6	70,7 ± 1,4	74,7 ± 2,9	71,3 ± 3,7
48	82,7 ± 3,5	76,0 ± 2,3*	76,0 ± 3,1	75,3 ± 2,7
72	81,3 ± 0,7	68,7 ± 2,4***	74,0 ± 5,3	76,0 ± 0,7

2. Воздействие через экзометаболиты стрептомицетов, обработанных ММИ

Физиологическую активность культуральной жидкости (КЖ) микроорганизмов, обработанных ММИ, оценивали по всхожести семян, замачиваемых в этой жидкости. Использовали два штамма стрептомицетов – коллекционный *Streptomyces canosus* CNMN-71 и выделенный из почвы Молдовы *Streptomyces massaporeus* CNMN-36. Они отличаются от других штаммов коллекции способностью синтезировать ряд биологически активных веществ, в том числе и веществ с фитогормональной активностью [7]. После облучения культуру переносили в колбы с жидкой питательной средой. Культивирование проводили на вибростоле в течение 5 суток. Затем биомассу отделяли от КЖ центрифугированием. Семена замачивали в течение 24 ч в КЖ с концентрацией 1:100, которая считается стимуляционной для семян [6, 7].

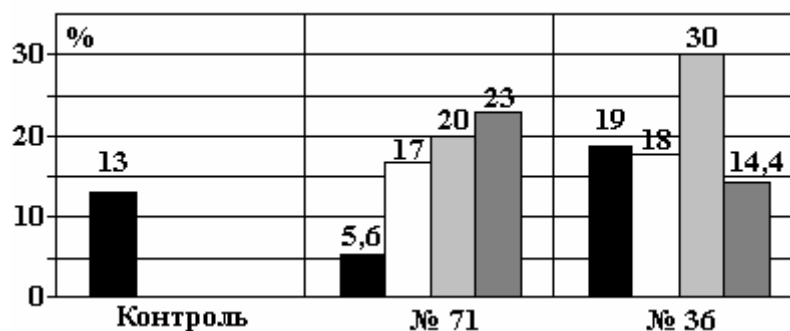


Рис. 2. Всхожесть семян табака (сорт Барлей) при воздействии на семена экзометаболитами стрептомицетов, обработанных ММИ. № 36 и 71 – штаммы стрептомицетов; столбики в опыте – соответственно экспозиции воздействия ММИ 0, 1, 3, 5 мин

2.1. Влияние экспозиций облучения

При замачивании семян табака в растворе экзометаболитов стрептомицетов без обработки ММИ всхожесть семян по сравнению с контролем (замачивание в дистиллированной воде) оказалась ниже у штамма № 71 и выше у штамма № 36. Обработка стрептомицетов ММИ привела к тому, что раствор их экзометаболитов оказал стимуляционное действие на всхожесть семян табака по всем вариантам обработки (рис. 2). Лучшие результаты получены при экспозиции 5 мин для формы № 71 (23%) и экспозиции 3 мин для формы № 36 (30%).

Таким образом, обработка стрептомицетов ММИ приводит к существенному повышению физиологической активности их экзометаболитов, оцениваемой по всхожести семян.

2.2. Влияние плотности мощности облучения

Экспериментально показано существенное увеличение по сравнению с контролем биомассы штамма S.c.CNMN-71 в вариантах плотности мощности (МП) 6,22 мВт/см² и уменьшение ее количества в варианте ПМ 10,4 мВт/см² (рис. 3). Как видно из рисунка, наблюдается нелинейный характер кривой «биомасса - плотность мощности».

В последующем были использованы растворы экзометаболитов (ЭМ) стрептомицета, обработанных ММИ с ПМ 4,7 и 10,4 мВт/см² для проверки физиологической активности ЭМ стрептомицетов по тесту прорастания семян гаплоидной формы кукурузы 245 x rf. Получено существенное по сравнению с контролем увеличение длины coleoptилей 5-дневных проростков и существенное увеличение длины основного корня в варианте ПМ 10,4 мВт/см² (табл. 4). По числу боковых корней, а также по сухому весу coleoptилей и корней различий не обнаружено. Вместе с тем обращает на себя внимание, что стимуляционный вариант облучения микроорганизмов (по выходу биомассы) оказался стимуляционным и для семян, замачиваемых в растворах ЭМ стрептомицетов этого же варианта.

Можно предположить, что обработка стрептомицетов ММИ с ПМ 10,4 мВт/см² способствует увеличению синтеза этим штаммом веществ с фитогормональной активностью (ауксины, гиббереллины и др.), а также протеиногенных и незаменимых аминокислот, что было установлено нами ранее в стимуляционном варианте обработки этого же штамма гамма- и УФ-лучами [7].

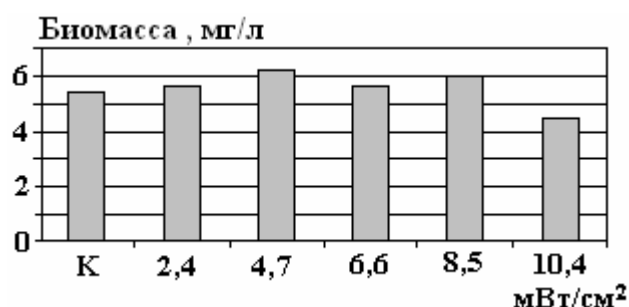


Рис. 3. Биомасса штамма стрептомицетов после обработки ММИ с различной плотностью мощности

Таблица 4. Физиологические параметры проростков гаплоидов кукурузы после обработки семян экзометаболитами (ЭМ) стрептомицета (*Streptomyces canosus* CNMN-71), подвергнутого воздействию ММИ различной плотности мощности

№ варианта	Наименование варианта	Длина, мм		Число боковых корней	Сухой вес, мг	
		coleoptилей	основного корня		coleoptилей	корневой системы
1	H ₂ O (контр.)	16,0	56,3	2,09	433,0	538,0
2	ЭМ (контр.)	15,9	61,6	2,34	406,0	523,0
3	4,7 мВт/см ²	21,8*	59,2	1,96	400,0	521,0
4	10,4 мВт/см ²	17,8	59,2*	2,31	431,0	539,0

* – различия существенны.

В последующем была проведена проверка – сохраняют ли свою биологическую эффективность эти экзометаболиты после длительного хранения (6 месяцев при +5°C). Критерий оценки – изменение под их влиянием длины coleoptилей и корешков у проростков кукурузы (гибрид Де-

бют). Предварительно экзометаболиты оставляли в нативном состоянии (вариант 1) и пастеризовали (вариант 2). Обнаружено, что после длительного хранения в варианте 1 сохраняется нелинейный характер кривой «рост проростка – плотность мощности облучения стрептомицета», что было свойственно исходному состоянию экзометаболитов (до хранения). Стимуляция по длине колеоптиля наблюдалась при 8,5 мВт/см² и четкое ингибирование длины корешка – при 4,7 и 10,4 мВт/см². В то же время в варианте 2 (пастеризованные экзометаболиты) нелинейность дозовой кривой отсутствовала, причем наблюдалось ингибирование, усиливающееся с ростом плотности мощности облучения стрептомицета (рис. 4).

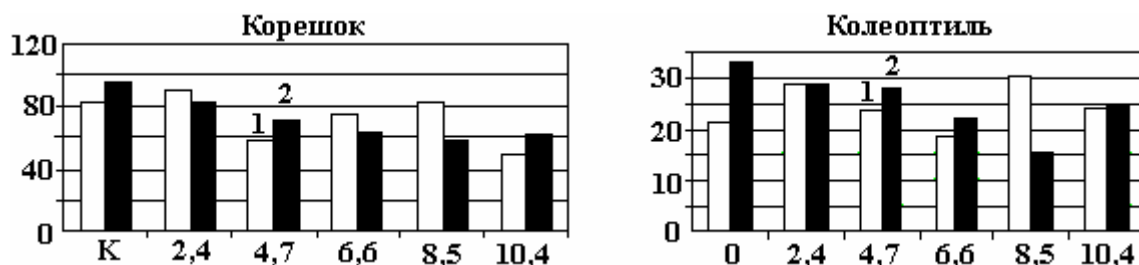


Рис. 4. Длина колеоптилей и корешков 4-дневных проростков кукурузы (гибрид Дебют) при опосредованном воздействии ММИ на семена через экзометаболиты стрептомицета. Семена замачивались в растворе экзометаболита стрептомицета в течение 24 ч. Предварительно стрептомицет обрабатывали ММИ 5,6 мм в течение 5 мин плотностями мощности 0 (контроль): 2,4; 4,7; 6,6; 8,5 и 10,4 мВт/см². 1, 2 – экзометаболиты, соответственно нативные и пастеризованные

Выводы

1. Опосредованное, через воду, действие ММИ на семена пшеницы более эффективно, чем прямое действие.
2. Набухшие семена пшеницы более отзывчивы на прямое и опосредованное действие ММИ, чем сухие семена.
3. Вода, облученная ММИ, стимулирует всхожесть семян томата. Эффекты сопоставимы с результатами влияния ММИ на сухие и замоченные семена.
4. Вода способна приобретать «память» о воздействии ММИ (оцениваемой по всхожести семян томата, которые замачиваются в этой воде). Продолжительность «памяти» повышается при низкотемпературном хранении семян. При длительном низкотемпературном хранении воды «память» на воздействие ММИ у водопроводной воды более продолжительна, чем у дистиллированной.
5. При воздействии ММИ на микроорганизмы рода стрептомицетов *Streptomyces canosus* CNMN (№ 71 и 36) получено изменение физиологической активности растворов их экзометаболитов (оцениваемой по всхожести семян, замачиваемых в этом растворе). Эффект зависит от экспозиции и плотности мощности воздействия. Так, всхожесть семян табака, замачиваемых в растворе экзометаболитов штамма № 71, увеличилась в 1,8 раза при 5-минутной экспозиции, штамма № 36 – в 2,3 раза при 3-минутной экспозиции. При обработке штамма № 71 ММИ с различными плотностями мощности при экспозиции 5 мин получена стимуляция в вариантах 4,7 и 8,5 мВт/см² как роста биомассы штамма, так и всхожести семян кукурузы, замачиваемых в растворе экзометаболитов этого штамма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслоброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И. Влияние миллиметрового излучения на жизнеспособность растений. 1. Изменение метаболизма семян при воздействии фактора на сухие семена. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(5), 93–105.
2. Маслоброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И. Влияние миллиметрового излучения на жизнеспособность растений. 2. Изменение метаболизма семян при воздействии фактора на замоченные семена. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(6), 88–90.
3. Бецкий О.В., Лебедева Н.Н., Котровская Т.И. Необычные свойства воды в слабых электромагнитных полях. *Биомедицинские технологии и радиоэлектроника*. 2003, (1), 37–41.
4. Зенин С.В. Развитие информационных представлений о структурном состоянии воды. *ЭКВА-ТЭК-2006. Сборник докладов конгресса*. М., 2006, Ч. 2, 1052–1054.

5. Маслоброд С.Н., Корлэтяну Л.Б., Ганя А.И., Гайдей Н.А. Память воды на воздействие миллиметрового излучения по критерию всхожести семян. *ЭКВАТЭК-2006. Сборник докладов конгресса*. М., 2006. Ч. 2, 1049–1050.
6. Маслоброд С.Н., Бурцева С.А. Каранфил В.Г. и др. Сравнительная оценка влияния поля мысли, низкоинтенсивного электромагнитного поля и химических биогенных регуляторов на первичные процессы метаболизма растений. *Матер. Первой Международной научно-практич. конференции «Нетрадиционные методы в медицине, биологии и растениеводстве. Эниология. Экология и здоровье»*. Кишинёв, 2005, 313–322.
7. Бурцева С.А., Апостолюк Н.В. Рябчук Н.С., Растимешина И.О. *Fiziologie si biochimie vegetale*, Chisinau, 201, 114–117.
8. Савельев С.В., Кузнецов И.В. Линия дальнедействующей межклеточной связи интерфейса межклеточного информационного взаимодействия. *Миллиметровые волны в биологии и медицине*. 2005, 3(39), 36–41.
9. Слесарев В.И., Шабров А.В. Дистанционное взаимодействие водосодержащих систем. *ЭКВАТЭК-2006. Сборник докладов конгресса*. М., 2006, Ч.2. 1030.

Поступила 16.06.10

Summary

At direct and mediated influence of millimetric radiation with wavelength of 5,6 mm, density of stream of capacity of 6–10 mwt/sm² and several minutes' expositions on seeds of tomato, tobacco, wheat and maize we observed a stimulation of sprouting energy and seeds germinating power and an increase in number of right sprouts. The mediated influence is more effective than the direct one. The mediated influence consisted in the following: we processed with millimetric radiation 1) water in which afterwards seeds were presoaked, 2) microorganisms from which were exuded exometabolites in order to soak seeds in their solutions. It was found out the effect of water "memory" for an influence. This effect is better expressed with tap water in comparison with distilled one and is better maintained at low temperature than at room. It has been drawn the conclusion about the fact that water is the receiver, inductor and carrier of information and about the influence of a physical factor.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРАХ И РАЗРАБОТКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДА МАТРИЧНЫХ НАНО- И МИКРОПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Н. Татардар, А.А. Мехтили,
И.С. Султанахмедова, Г.Г. Алиев, Ф.Ф. Яхьяев, У.В. Юсифова

*Институт физики национальной Академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Республика Азербайджан, mKurbanov@physics.ab.az*

Введение

Известно, что одна из главных задач получения нанокомпозитов – предотвращение мобилизации наночастиц и равномерное распределение их в объеме полимерной фазы [1–3]. Существуют физические и химические методы иммобилизации наночастиц в растворе полимеров при создании полимерных нанокомпозитов [1]. Необходимо отметить, что применение указанных методов предотвращения мобилизации наночастиц существенно зависит от свойства полимеров и наночастиц. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что активные центры стабилизации, существующие в полимере, могут быть областями зародышеобразования (областей кластерообразования) и мобилизации наночастиц. Однако нельзя допустить развития процесса крупнокластерообразования наночастиц, так как при размерах кластеров больше 300 нм полученный композит преобразуется в макрокомпозит, то есть теряет наносвойства [1].

Если исходить из фундаментального понятия о том, что физико-механические и, следовательно, электромеханические свойства матричных композитов зависят от подвижности макромолекул полимерной фазы и межфазного взаимодействия, то вариацией указанных факторов можно целенаправленно регулировать пьезоэлектрические и электромеханические характеристики композитов и делать их эффективными при создании энергоемких источников энергии и акустических волн. Успехи нанотехнологии позволяют решить эту задачу, если совместить матричные полимерные композиты с наноразмерными диэлектрическими и микроразмерными пьезокерамическими частицами. Нами впервые предлагается технология создания нового класса пьезоэлектрических композитов, сочетающих нано- и микрокомпозиты с единой полимерной матрицей (гибридная система). Принцип разработки гибридных нано- и микрокомпозитов основан на различии в температурах растворения и плавления областей полимерной фазы композита, структура которых сформирована под влиянием и не под влиянием поверхности микропьезоэлектрических частиц. Известно, что в матричных пьезокомпозитах, используемых в качестве пьезоэлектрических преобразователей, источником потерь механической и электрической энергии в основном служит приэлектродная (или приповерхностная) область композитного элемента. Заметное уменьшение механической податливости (S_{11}^E), механических (Q_M^{-1}) и электрических ($\text{tg}\delta$) потерь и увеличение модуля Юнга (Y_{11}^E) приэлектродной области композита путем применения нанотехнологии является актуальной задачей. Возможность «гибридизации» различных по полимерной матрице и наночастиц композитов с целью получения материалов с новыми свойствами – актуальная проблема, возникновение которой непосредственно связано с достижениями нанотехнологии [4, 5].

Цели работы следующие:

- 1) разработать более эффективную технологию иммобилизации наночастиц в полимерной среде нанокомпозитов путем применения плазмы электрического разряда;
- 2) выявить физико-технологические особенности создания нового класса высокоэффективных пьезоэлектрических материалов на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов.

Для их достижения решались следующие задачи:

- создание в полимерной фазе композита активных центров локализации наночастиц путем кристаллизации композита в условиях действия плазмы электрического разряда, то есть создание зародышей для субмелких кластеров;
- осуществление технологии иммобилизации наночастиц в растворах полимера воздействием локальных электрических разрядов различных энергий;
- разработка технологии получения пьезоэлектриков на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов;
- разработка метода контроля процесса иммобилизации наночастиц в полимерной матрице.

Методика эксперимента

Рассмотрены матричные композиты (тип 0–3) на основе пьезокерамики семейства цирконата–титаната–свинца типа ПКР–3М (ромбоэдрическая, PZT-5A), термопластичного полимера поливинилденфторида (ПВДФ) производства ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург) и наночастицы BaTiO_3 диаметром 50 нм. Выбор карбоцепного полимера ПВДФ обусловлен тем, что он характеризуется высокой воспроизводимостью по составу, строению и физико–химическим свойствам. Выбор пьезокерамики ПКР–3М (PZT–5A) связан с тем, что она имеет достаточно высокий пьезомодуль ($d_{33}=110 \cdot 10^{-12}$ C/N), модуль Юнга ($Y_{11}^E = 0,57 \cdot 10^{11}$ Па) и диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{33}/\epsilon_0=450$). Плазменная кристаллизация композита способствует возникновению активных центров физической и химической природы в полимерной фазе [6–8]. Длительность воздействия разряда изменялась в пределе от 5 до 30 минут в зависимости от свойства и объемного содержания полимера и пьезокерамики в композите, толщины газового зазора, где инициированы микроразряды, и амплитуды приложенного к системе диэлектрик–газ–композит напряжения [7–10].

Выбранные наночастицы BaTiO_3 обладают значительной поверхностной и достаточно высокой химической активностью. Это обусловлено большой долей поверхности атомов по сравнению с общим числом в объеме частицы. Высокая поверхностная энергия нанообъектов приводит к возникновению необычных поверхностных свойств и реакций. Поэтому одной из проблем разработки полимерных нанокомпозитов являются эффективное диспергирование, стабилизация наночастиц и предотвращение их мобилизации в полимерной матрице композита. Указанные задачи решены применением предложенной нами технологии модификации полимерной фазы, заключающейся в кристаллизации, начинающейся с температуры плавления в условиях действия плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе – электротермоплазменная кристаллизация [7, 8].

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в условиях действия плазмы электрического разряда в полимерной фазе композита активных центров окисления и субмикроразмерных областей сшивания макромолекул для локализации диэлектрической наночастицы. Это приводит к образованию прочной структуры из частиц BaTiO_3 и окисленных и сшитых локальных областей макромолекул полимера. При этом наночастицы диэлектрика занимают активные участки в полимерной матрице. Необходимо отметить, что усиление полимеров дисперсными нанонаполнителями - это фундаментальный вопрос для создания полимерных материалов различных назначений [1–5]. Предполагается, что двумя главными факторами усиления являются размер частиц или удельная поверхность наполнителя и связь полимер–наполнитель [1, 2]. Отметим, что среди всего обширного класса полимерных композитов новым типом наполненных материалов являются полимерные нанокомпозиты (НК), в которых по крайней мере один из размеров дисперсной фазы (длина, ширина и высота) не превышает 100 нм [1, 4]. Из–за ультрадисперсности неорганического диспергатора (наполнителя) такие системы могут обладать необычными электрическими [1, 2], механическими [1, 5], теплофизическими [1] свойствами, которые не имеют микрокомпозиты. Композиты указанного типа получены из гомогенной порошковой смеси компонентов. Температура и давление прессования композитов выбраны в пределе 437–463 К и 30 МПа соответственно. Толщина пьезокомпозита выбрана $250 \cdot 10^{-6}$ м, а диаметр пьезочастиц – $(160–200) \cdot 10^{-6}$ м. Пьезоэлектрический модуль композитов определен в квазистатическом режиме с точностью 10%.

Отметим, что процесс горячего прессования приводит к дополнительному очищению композита от молекулы растворителя и ликвидации микрофазного разделения нано- и микрокомпозитов на их границе. Таким образом, создается квазимонолитная структура, на основе которой получают пьезоэлектрические преобразователи различных назначений с высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими характеристиками. Объемное содержание нанофазы варьировано в пределе от 0,1 до 3%.

Результаты и их обсуждение

Сначала рассмотрим технологию создания активных центров кластерообразования наночастиц в полимерной фазе композитов путем осуществления их кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда. Метод кристаллизации композитов при воздействии плазмы электрического разряда и температуры заключается в нагревании изделия до температуры плавления, выдержке его при этой температуре в течение 5–30 минут (и, не снимая действие разряда) с последующим охлаждением до температуры кристаллизации полимерной фазы со скоростью $0,5 \div 4$ К/мин с целью направленного изменения химической (окисление) и физической (надмолекулярная) структур полимерной матрицы. Температура плавления композита определялась по температуре третьего пика спектра тока термодеполяризации (рис. 1, кривая 2). Нижний предел температурного интервала кристаллизации определяется по первому пику спектра тока термодеполяризации (рис. 1, кривая 2). Продолжительность кристаллизации $t_{кр}$ ограничивалась насыщением оптической плотности кислородсодержащих групп (например, OH и C=O), появившихся в ИК-спектре композита полимер – пьезокерамика в результате действия электрического разряда, и изменялась в пределах от 5 до 30 минут.

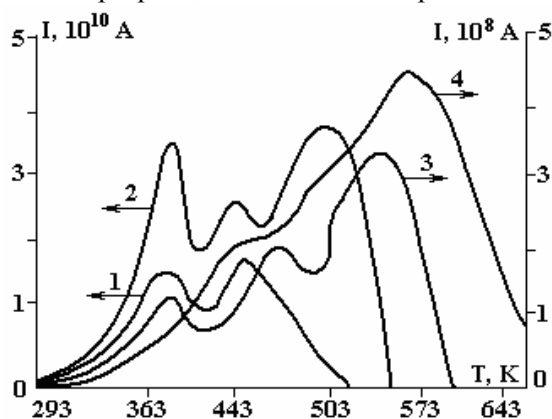


Рис. 1. Спектры термостимулированного деполяризационного тока ПВДФ и композитов на его основе. 1 – ПВДФ; 2 – ПВДФ+50% об. PZT-5A; 3 – ПВДФ+1% об. BaTiO₃+49% об. PZT-5A; W= $26,3 \cdot 10^{-6}$ Дж; 4 – ПВДФ+1% об. BaTiO₃+49% об. PZT-5A; W= $335 \cdot 10^{-6}$ Дж; Условия поляризации: электрическое поле поляризации $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м, температура $T_n = 413$ К и время поляризации $t_n = 0,5$ ч

Экспериментальные результаты показывают, что в ИК-спектре полимерной матрицы (ПВДФ) композита после его кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда появляются новые сильно полярные кислородсодержащие группы: C=O, OH. На рис. 2 приведено изменение оптической плотности D ИК-спектра вышеуказанных групп в полимерной матрице, кристаллизованной в условиях действия плазмы электрического разрядов. Видно, что изменение оптической плотности D в пределах времени кристаллизации до 15 минут имеет линейный характер. Центры окисления могут являться зародышами для кластерообразования наночастиц. Следующим этапом процесса иммобилизации является растворение полимера в толуоле. Затем в этот раствор вводятся наночастицы BaTiO₃ (≤ 50 нм) в пределах от 0,5÷3,0 объемных процентов.

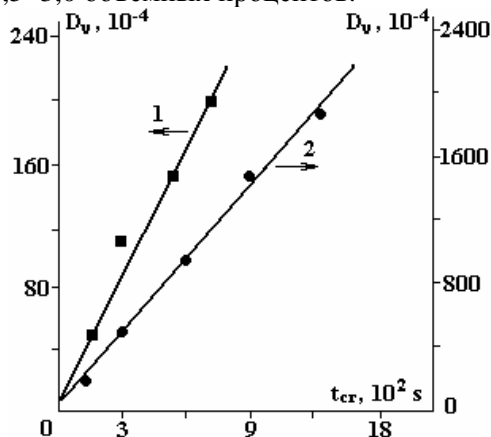


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита ПВДФ+50% об. PZT-5A при электротерморазрядах кристаллизации. Скорость охлаждения – 2 К/мин, $U_p = 11,8$ кВ, W= $1,4 \cdot 10^{-6}$ Дж. 1 – $\nu = 3380$ (OH) см^{-1} , 2 – $\nu = 1735$ (C-O) см^{-1} , 3 – $\nu = 1280$ (C-O-C) см^{-1}

Рассмотрим процессы, обеспечивающие иммобилизацию наночастиц в полимерном растворе. Иммобилизация наночастиц в растворенной полимерной фазе композита осуществлялась следующим образом:

- введение диэлектрических наночастиц BaTiO_3 в растворитель (толуол);
- растворение используемого полимера в толуоле при температуре, определяемой из спектра термостимулированного деполяризационного тока (рис. 1, первый максимум, кривая 2) композита;
- получение смеси растворов толуол - полимер и толуол - наночастица;
- осуществление химического осаждения наноструктурированного частицами BaTiO_3 полимера на пьезокомпозит в условиях действия плазмы электрического разряда.

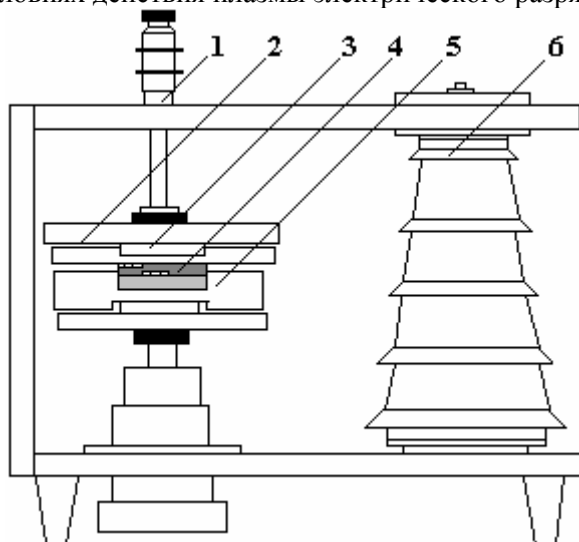


Рис. 3. Экспериментальная ячейка осуществления иммобилизации диэлектрических частиц BaTiO_3 в полимерном растворе действием мощных каналов электрического разряда: 1 – микровинт; 2 – диэлектрическая пластина; 3 – электрод; 4 – газовая и жидкостная среда; 5 – диэлектрическая чашка; 6 – изолятор

Теперь рассмотрим процесс иммобилизации наночастиц BaTiO_3 в полимере при химическом осаждении. На рис. 3 представлена ячейка, где осуществляется процесс иммобилизации диэлектрических частиц BaTiO_3 в полимерном растворе в процессе химического осаждения. Диэлектрическая структура, состоящая из металла – диэлектрика – газовой среды – полимерного раствора – диэлектрика и металлического электрода, находится под действием синусоидального напряжения амплитудой $35 \cdot 10^3$ В и частотой 50 Гц. При определенном значении приложенного напряжения в указанной системе возникает электрический разряд в газовой среде между верхним диэлектрическим барьером и раствором полимера с наночастицами.

Электронно-оптическим преобразователем зарегистрирована структура разрядов в газовой среде между диэлектриком и полимерным раствором с наночастицами BaTiO_3 (рис. 4). Как видно, разряд возникает в различных местах поверхности диэлектрика и полимерного раствора. Раствор находится под влиянием интенсивных ударов мощных микроударов. Изменением расстояния между диэлектриком, закрепленным к высоковольтному электроду, и поверхностью раствора, или же толщины воздушного зазора между диэлектрическим анодом и поверхностью полимерного раствора можно регулировать энергетические параметры разрядов в широких пределах. Подбирая режимы обработки и энергетические параметры разряда, можно препятствовать формированию крупных кластеров. Под действием интенсивных ударов плазменных каналов разряда происходит расчленение крупных кластеров на субмелкие и обеспечиваются условия для захвата их центрами зародышеобразования и создаются условия для равномерного распределения наноразмерных частиц по всему объему полимерного раствора. Энергию W и перенесенный заряд Q микроударов в газовой среде (прослойке) системы диэлектрик – воздушная среда – раствор полимера – диэлектрик можно рассчитать как

$$W = \frac{1}{2} \frac{\Delta S}{S} (C_0 + C_2) \cdot (U_n^2 - U_{noz}^2), \quad (1)$$

$$Q = \frac{\Delta S}{S} (C_d + C_g) \cdot (U_n - U_{ног}), \quad (2)$$

если экспериментально определить следующие параметры, входящие в указанные выражения: U_n , $U_{ног}$, ΔS [11, 12]. Здесь C_d и C_g – емкость диэлектрика и газовой среды; U_n , $U_{ног}$ – напряжения начала развития и погасания микроразряда соответственно; ΔS – площадь поверхности композита (диэлектрика), разряжаемой микроразрядом.

Нами было показано, что энергию микроразряда можно определить путем синхронной регистрации оптической картины развития микроразряда (рис. 4) и соответствующего импульса напряжения или тока [11, 12]. После определения U_n и $U_{ног}$, а также значения ΔS (по ЭОП-граммам) были рассчитаны значения W и заряда Q для различных значений толщины газовой фазы разрядной ячейки при постоянстве величины приложенного к ячейке высокого синусоидального напряжения (табл. 1).

Экспериментально обнаружено, что процесс иммобилизации наночастиц ВаТiО₃ в полимерном растворе существенно зависит от структуры (рис. 4) и энергии (табл. 1) отдельных микроразрядов. Под действием микроразрядов с энергией $W = 8,2 \cdot 10^{-6}$ Дж, развивающихся в воздушной среде толщиной 4 мм между диэлектриком и поверхностью полимерного раствора (рис. 4,а), практически не осуществляется иммобилизация наночастиц. Четко регистрируются первый и второй максимумы, как в спектре исходного ПВДФ, то есть не происходит наноструктурирования полимерной фазы (рис. 1, спектры 2 и 3). Под действием микроразрядов с энергией $W = 26,3 \cdot 10^{-6}$ Дж, развивающихся в воздушной среде толщиной 6 мм между диэлектриком и поверхностью полимерного раствора (рис. 4,б), начинается развитие процесса иммобилизации наночастиц: наблюдается сдвиг второго и третьего максимумов в сторону высоких температур (спектр 3, рис. 1). Под действием микроразрядов с энергией $W = 335,2 \cdot 10^{-6}$ Дж, развивающихся в воздушной среде толщиной $d = 10$ мм между диэлектриком и поверхностью полимерного раствора (рис. 4,в), происходит иммобилизация наночастиц и их равномерное распределение по всему объему полимерного раствора: не наблюдаются первый и второй максимумы, которые относятся к исходному ПВДФ и композитам на его основе (рис. 1, спектр 4).

Для композитов с иммобилизованными наночастицами амплитуда максимумов, относящихся к полимерной фазе, сильно уменьшается и нагрев до 473 К не приводит к появлению первого и второго максимумов.

Исходя из величин энергии активации максимумов (0,57; 0,69; 1,23 эВ соответственно), можно предположить, что первые два максимума связаны с релаксацией заряда в полимере. Переход спектра термодеполяризационного тока из сложной структуры (три максимума) в простую (один максимум, рис. 1) показывает, что при определенной энергии ($W \geq 335 \cdot 10^{-6}$ Дж) локальных разрядов происходит иммобилизация наночастиц в полимерной фазе.

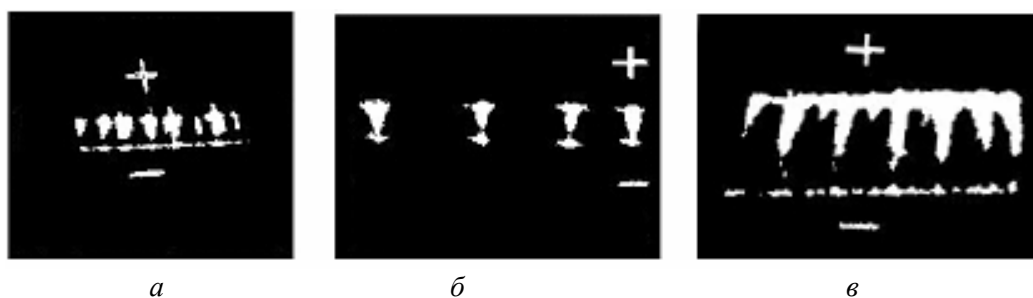


Рис. 4. Оптическая картина развития микроразрядов в воздушной среде между диэлектриком (политетрафторэтилен толщиной $d = 2$ мм) и поверхностью полимерного раствора. а – $d=4$ мм; б – $d=6$ мм; в – $d=10$ мм; $U = 35 \cdot 10^3$ В

По мере химического осаждения изменяются энергетические параметры локальных разрядов из-за изменения толщины воздушного зазора. При завершении процесса химического осаждения плазменные каналы разряда имеют непосредственный контакт с поверхностью гибридного пьезокомпозита. Этим завершается процесс плазменной обработки и иммобилизации наночастиц ВаТiО₃ в полимерной фазе. Таким образом, осуществляются процесс иммобилизации и равномерное распределение наночастиц в полимерной фазе, осажденной на поверхность пьезокомпозитного элемента.

Таблица 1. Параметры микроразряда в зависимости от толщины d газовой фазы между диэлектриками

$d, 10^{-3}\text{м}$	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q, 10^{-9}$ Кл	0,46	0,93	1,48	2,11	3,15	5,0	8,4	16,4
$W, 10^{-6}$ Дж	3,2	8,18	15,7	26,3	47,3	89,4	166,2	335,2

Таблица 2. Параметры микропьезокомпозита ПВДФ –50% об. PZT-5A и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПВДФ–0,4% об. ВаTiO₃–49,6% об. PZT-5A

Параметры	Пьезокомпозиты	
	Микропьезокомпозит ПВДФ –50%об.PZT-5A	Гибридный пьезокомпозит ПВДФ – 0,4% об. ВаTiO ₃ –49,6% об. PZT-5A
ϵ_{33}/ϵ_0	95	134
Коэффициент электромеханической связи при растяжении K_{31}	0,17	0,28
Коэффициент электромеханической связи при сжатии K_{33}	0,34	0,55
Пьезомодуль при растяжении – $d_{31} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	57	90
Пьезомодуль при сжатии - $d_{33} \cdot 10^{12}$, Кл /Н	120	185
Q_m	28	126
$Y \cdot 10^{-10}$, Па	2,5	10,34
$\text{tg}\delta \cdot 10^2$; $E=5 \cdot 10^3$ В/м	0,16	0,06
Удельная акустическая мощность $(d_{31}Y)^2$, (Кл/м ²) ²	2,04	86,5
Пьезоэлектрическая добротность $K_{31}^2 \cdot Q_m$	0,81	9,88
Электромеханический коэффициент полезного действия $K_{33}^2/\text{tg}\delta$	72,25	504
Показатель акустической мощности $K_{31}^2 \cdot Q_m \cdot \epsilon_{33}/\epsilon_0$	76,9	1324
Диаметр пьезоэлемента, 10^{-3}м	20	20
Толщина пьезоэлемента, 10^{-6}м	250	250
Диаметр пьезочастиц, 10^{-6}м	160–200	160–200
Диаметр наночастиц, 10^{-9}м	–	50–70
Структура пьезофазы	Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая
Структура наночастиц ВаTiO ₃	–	Тетрагональная

Главной трудностью оказываются подбор экспериментального метода контроля процесса иммобилизации и исследование его влияния на свойства композитов. Контроль процесса иммобилизации наночастиц в гибридном композите осуществляется путем анализа спектра термостимулированного деполяризационного тока [13, 14]. Спектр термостимулированного деполяризационного тока композитов только с микропьезоэлектрическими частицами, то есть не гибридных композитов, имеет три максимума: первый и второй максимумы соответствуют полимерной фазе, не имеющей непосредственного контакта с микропьезочастицами; а третий максимум – полимерной фазе, имеющей непосредственный контакт с микропьезочастицами. Спектр термодеполяризационного тока гибридных композитов имеет один широкий максимум, причем он заметно сдвинут в сторону высоких температур. Отсутствие первого и второго максимумов в спектре свидетельствует о наноструктурировании полимерной матрицы. Действительно, внедрение в полимерной фазе наночастиц ограничивает тепловые колебания полимерных цепей и затрудняет терморелаксацию зарядов. Таким образом, ис-

пользуя спектр термостимулированного деполаризационного тока, можно прогнозировать наноструктурирование полимерной фазы композита.

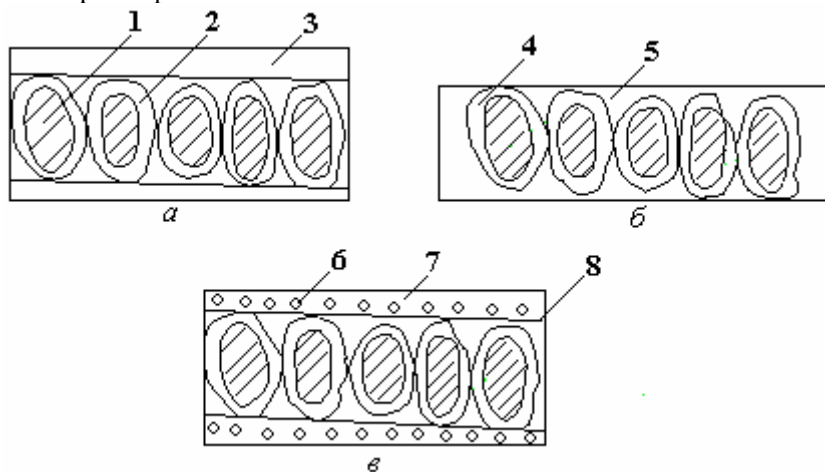


Рис. 5. Схема структурного формирования гибрида нано- и микропьезоэлектрических композитов ПВДФ-наночастица и BaTiO_3 – пьезокерамика PZT-5A. а) – микропьезоэлектрический композит ПВДФ-PZT-5A б) – микропьезоэлектрический композит в случае растворенного приповерхностного полимерного слоя; в) – гибридный нано- и микропьезокомпозит ПВДФ- BaTiO_3 -PZT-5A: 1 – пьезочастица; 2 – межфазный полимерный слой; 3 – приповерхностная полимерная область (фаза); 4 – межфазный слой в случае отсутствия приповерхностной полимерной области; 5 – пьезокомпозитная структура (подложка) (б, 5); 6 – наночастица BaTiO_3 ; 7 – наноструктурированный полимерный поверхностный слой; 8 – нано- и пьезогибридный композит

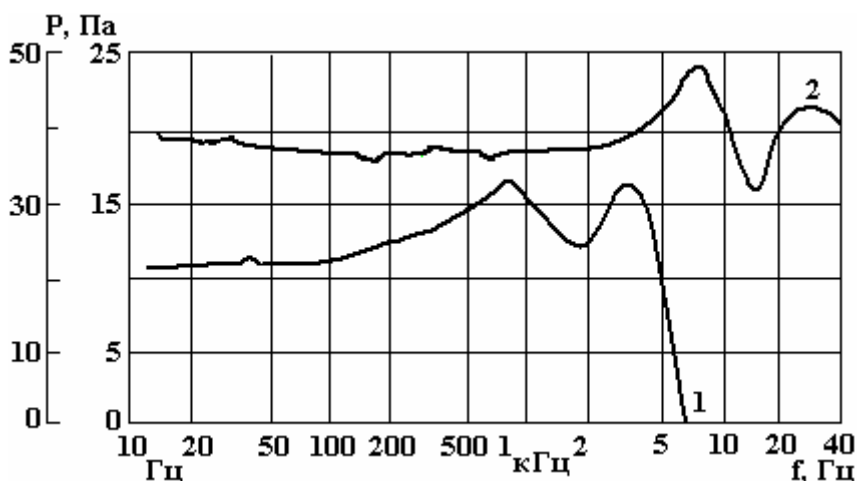


Рис. 6. Амплитудно-частотные характеристики выходного акустического сигнала электроакустических преобразователей на основе микропьезокомпозита ПВДФ+50 % об. PZT-5A и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПВДФ +0,4% об. BaTiO_3 +49,6 % об. – PZT-5A. 1 – для микропьезокомпозита (шкала – 1, напряжение возбуждения $U=25$ В); 2 – для гибридного нано- и микропьезокомпозита (шкала – 2, напряжение возбуждения $U=5$ В). Условия поляризации пьезокомпозитных элементов: $E_n=3,6$ МВ/м; $T_n=383$ К $t_n=0,5$ ч

Рассмотрим возможный механизм этого интересного и достаточно сложного эффекта иммобилизации наночастиц в полимерном растворе. Тепловое движение макромолекул в растворе определяет не только их поступательное, но и вращательное движение. Если к раствору приложено какое-либо силовое поле, например электрический разряд, то на беспорядочно ориентированные макромолекулы действуют одновременно электрическое, гидродинамическое, акустическое, тепловое, световое поля и момент вращения, так что равномерное распределение наночастиц BaTiO_3 без образования больших кластеров становится более вероятным. Сравнение спектров термостимулированных деполаризационных токов показывает, что введение в ПВДФ диэлектрических наночастиц BaTiO_3 приводит к заметному изменению (уменьшению) молекулярной подвижности и уплотнению макромолекул вокруг наночастиц. Изменяются условия протекания релаксационных процессов: чем больше число молекул полимера участвуют во взаимодействии с поверхностью наночастиц BaTiO_3 , тем в большей

степени ограничена подвижность полимерных цепей и тем в большей степени это оказывает влияние на свойства и структуры полимерной фазы и всей композиции в целом.

Рассмотрим технологию получения гибрида, состоящего из нано- и микропьезоэлектрических композитов. Нами впервые использован эффект наноструктурирования полимеров для создания нового класса пьезоэлектрических композитов. Общая модель и схема отдельной стадии предложенной технологии приведены на рис. 5. Технология состоит из следующих основных стадий: получение пьезокомпозита, состоящего из микропьезокерамической частицы, межфазного полимерного слоя и приповерхностной полимерной области (рис. 5,а); растворение приповерхностной полимерной фазы (области) и получение пьезокомпозитной структуры (подложки), состоящей из пьезокерамических частиц и межфазного полимерного слоя, имеющего непосредственный контакт с пьезочастицами (рис. 5,б); наноструктурирование растворенной полимерной фазы (рис. 5,а, элемент 3) диэлектрической наночастицей BaTiO_3 ; химическое осаждение наноструктурированного растворенного полимера на поверхность пьезокомпозитной подложки и получение гибрида (рис. 5,в) из матричных систем полимер–наночастица BaTiO_3 и полимер–микропьезокерамическая частица.

Для осуществления указанных технологических процессов важным фактором является выбор величины температуры растворения приповерхностной полимерной фазы композита. Эта температура должна быть заметно меньше, чем температура плавления межфазного полимерного слоя с целью сохранения цельности (монолитности) пьезокомпозитной подложки (рис. 5,б). В табл. 2 приведены электромеханические параметры пьезокомпозитного материала и наноструктурированного гибридного пьезоэлектрического композита. Результаты исследования показали, что электрофизические, механические и электромеханические параметры гибридных пьезокомпозитов заметно больше, чем аналогичные параметры композитов полимер–пьезокерамика. На рис. 6 приведены амплитудно-частотные характеристики выходного акустического сигнала в паскалях электроакустических преобразователей на основе микропьезокомпозита ПВДФ+50% об. PZT-5A и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПВДФ+0,4% об. BaTiO_3 + 49,6% об. PZT-5A. Видно, что гибридные пьезоэлектрические элементы имеют широкий частотный диапазон и больший по величине выходной сигнал.

Заключение

Таким образом, можно считать достаточно обоснованным способ получения и контроля имобилизации наночастиц в полимерных матрицах путем использования плазмы электрического разряда (воздействующий фактор) и метода термодеполяризационного анализа (способ контроля). Становится возможным получение нового класса пьезокомпозитных материалов с высокими пьезоэлектрическими и электромеханическими характеристиками на основе гибрида матричных нано- и микропьезокерамических композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Петров Ю.И. *Кластеры и малые частицы*. М.: Наука, 1986. 427 с.
3. *Новые материалы*. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. М.: Миссис, 2002. 736 с.
4. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* М.: Ком-Книга. 2006. 592 с.
5. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*. Под редакцией академика Берлина А.А. Санкт-Петербург: «Профессия», 2008. 560 с.
6. Курбанов М.А., Керимов М.К., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Влияние кристаллохимических параметров пьезофазы на пьезо- и пироэлектрические свойства композита полимер–пьезокерамика. *ВМС. Б*, 2006, **48**(10), 1892–1897.
7. Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Г., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда. *ФТТ*. 2005, **47**(4), 686–690.
8. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер – пироэлектрическая керамика. *ФТТ*. 2007, **49**(5), 877–880.
9. Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Керимов Э.А., Алиев Х.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. Плазменная кристаллизация композитов полимер – сегнетопьезоэлектрическая керамика и их пьезоэлектрические свойства. *ФТТ*. 2009, **51**(6), 1154–1160.

10. Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. Пьезоэлектрические свойства композитов полимер – пьезоэлектрическая керамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда. *ЖТФ*. 2009, **79**(7), 63.
11. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. Исследование электрического разряда в воздухе между электродами, покрытыми диэлектриками. *ЖТФ*. 1971, **16**(6), 1287–1292.
12. Багиров М.А., Бурзиев К.С., Курбанов М.А. Исследование энергетических характеристик разряда, возникающего в воздухе между диэлектриками при пониженных давлениях. *ЖТФ*. 1979, **49**(2), 339–344.
13. Гороховатский Ю.А. *Основы термодеполяризационного анализа*. М.: Наука, 1981. 152 с.
14. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. *Электретные пластмассы: физика и материаловедение*. Минск: Наука и техника. 1987. 231 с..

*Поступила 06.08.10
После доработки 30.09.10*

Summary

Given the initial idea of the rapidly developing areas of physical and chemical sciences – physics and chemistry of a new class of piezoelectric materials on the basis of the hybrid matrix nano- and mikropezo-electric composites. For this goal, developed the following technologies of hybrid composites and method of controlling their nanostructure of the polymer phase: 1) immobilization of nano-sized dielectric particles in a polymer solution using the energy of the plasma channels of powerful electric discharges in air, bounded dielectrics, and 2) the creation of active centers in the composites origins of clasterization by crystallization them in terms of the plasma electric discharge in an electronegative gas environment, and 3) control of the polymer phase of the composite by spectrum analysis of termodepolarized current. The technology of obtaining the matrix of hybrid piezoelectric-based nano-composites and mikropezo-electric is proposed. We propose possible mechanisms for the effects of immobilization and formation of active origins of clasterization centers nanoparticles in the polymer phase of the composite.

DESIGN AND MAKE A TRIANGULAR WAVE OSCILLATOR WITH APPLICATION TO EXTRACT THE V-I CHARACTERISTICS OF ZN-O VARISTORS

F. Harirchi, S.M. Hasanli*

Islamic Azad University, Tehran South Branch (IRAN), harirchi@gmail.com

*Institute of physics, National Academy of sciences of Azerbaijan,
H. Javid pr., 33, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, hasanli_sh@rambler.ru

I. Introduction

Varistors (variable resistors) are polycrystalline ceramic devices exhibiting highly nonlinear (non-ohmic) electrical behavior and greater energy absorption capabilities. Several conduction mechanisms for the varistor have been proposed based on this ceramic microstructure, which has led to varistor behavior being widely interpreted as resulting from the series-parallel network formed by the zinc-oxide intergranular-phase junctions. Capacitance measurements as a function of voltage have supported the model of Schottky barriers at grain boundaries. Electrically, the varistors show highly nonlinear (I-V) characteristics similar to the back-to-back Zener diode, but with much higher voltage, current and energy handling capabilities [1]. As a result, they are widely used as surge absorbers in electronic circuits and core elements of surge arresters in electric power systems.

The fabrication of zinc-oxide varistors is done by mixing semiconducting zinc-oxide powder with other oxide powders such as Bi, Co, Mn, and Pr, and subjecting the powder mixture to conventional ceramic pressing and liquid-phase sintering techniques [2]. A simple equivalent circuit for varistor is shown in fig. 1,a. The sintering results in a polycrystalline ceramic with a singular grain boundary property which produces the nonlinear current-voltage (I-V) characteristic of the device. A typical (I-V) characteristic of a varistor is shown in fig. 1,b.

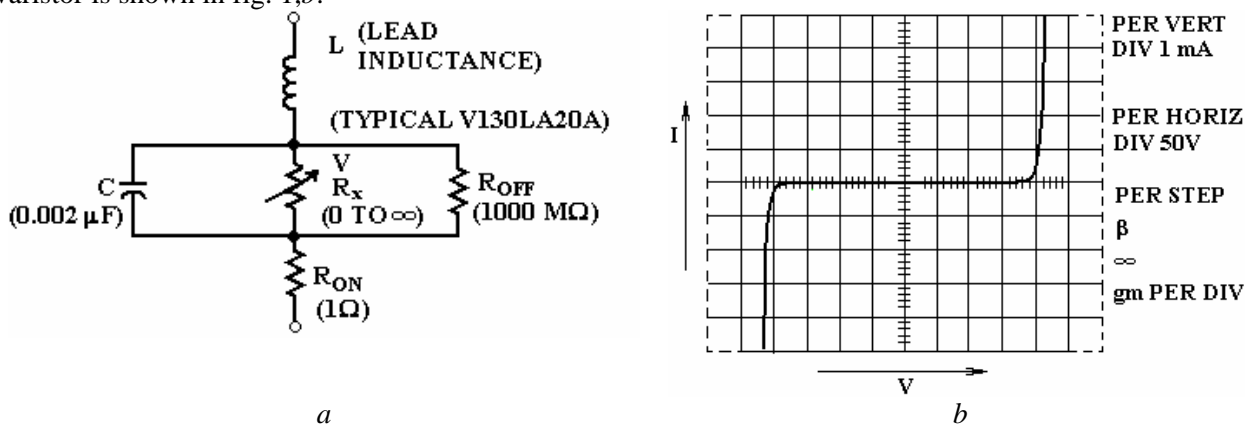


Fig. 1. a: Varistor equivalent circuit model, b: Typical Varistor's (V-I) Characteristics

Microstructurally, the zinc-oxide varistors are comprised of semiconducting n-type zinc-oxide grains, surrounded by very thin ($1-10^{-3}$ μm) insulating intergranular layers.

Testing new fabricated varistors in recent years is done using old methods. These old methods are based on an operator, who measures voltage and current of varistor point by point, and using measured values, he estimates the I-V characteristic plot. This procedure is time consuming, operator based and not accurate [3]. Moreover in the quality control (QC) systems, we need an automatic system in order to test varistors.

In many cases hysteresis occurs in specific frequencies in the I-V characteristic of varistors. For finding these hystereses and to illustrate them, we can use the proposed device in this paper.

In this paper we proposed a device, which can test new fabricated varistors automatically. This device is produced for the first time and it is independent from operator. We can illustrate I-V characteristic of varistors in the forward and backward case, so we can see hysteresis in the illustrated figures. Proposed device can work in the frequency range of 0.001Hz to 100 Hz and amplitude range of 0v to 600v.

II. Circuit Block Diagram

Device consists of five main parts:

1. Power Supply
2. Main Oscillator
3. Power Amplifier
4. Personal Computer
5. Oscilloscope Card

The connection of various Blocks of the device is shown in fig. 2.

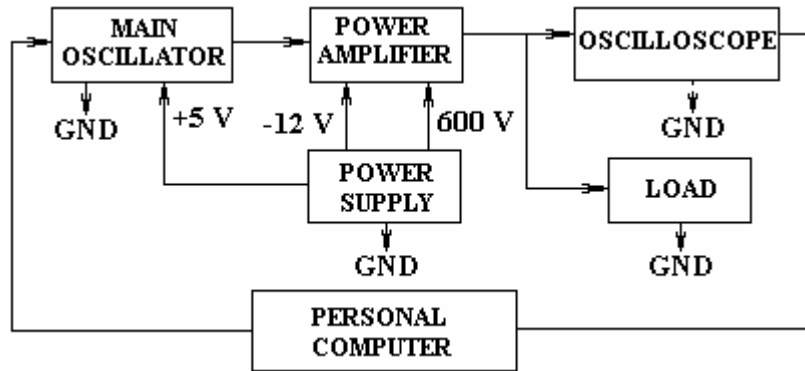


Fig. 2. Block Diagram of the Proposed Oscillator

III. Power Supply

The block diagram of the power supply is shown in fig. 3. To reduce the noise of main supply we put on RF-filter in the input of circuit, output of filter pass through a rectifier and a low pass filter to become DC. The next step is a switching element which makes a square wave from the DC input. Amplitude of the square wave reduces via an isolated transformer and after rectifying and filtering goes to an Optocoupler to have a constant voltage in output. The PWM controller supplies the pulses which should apply to the switching element which is a power Mosfet here. These two blocks as shown in fig. 10 are named power switch. If we look at the feedback loop of the diagram we can see the optically isolated error amplifier, which consists of two parts. The first part is the voltage reference block which takes a reference from output and the second part is the Optocoupler which compare and isolate the reference voltage and send a control signal to the PWM block to fix the output voltage of power supply. The efficiency of this circuit is more than 70% and the peak to peak ripple voltage in maximum load is less than 20 mv. The 20% variations in main supply (180–260 volt) in maximum load make 15% changes in the DC output of the power supply.

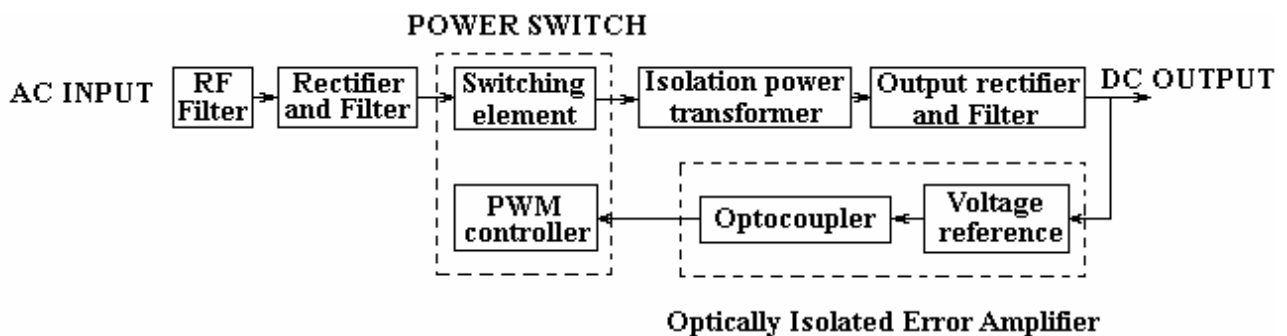


Fig. 3. Power supply Block Diagram

IV. Main Oscillator

The main part of this circuit is an 8051 Microcontroller which is connected to PC via a RS232 connection. A program is written in C# Language which gives user friendly interface to select the output frequency. The schematic of this software is shown in fig. 4. As shown in the Figure there are 46 Buttons, each one for selecting a frequency. When the user click on one of the Buttons, The frequency goes to the microcontroller via serial port and the frequency of output signal will be selected. The structure of circuit to make a symmetric Triangular wave as shown in fig. 5 includes of a Microcontroller and some Latches and the resistors which put in the circuit in a Ladder form.

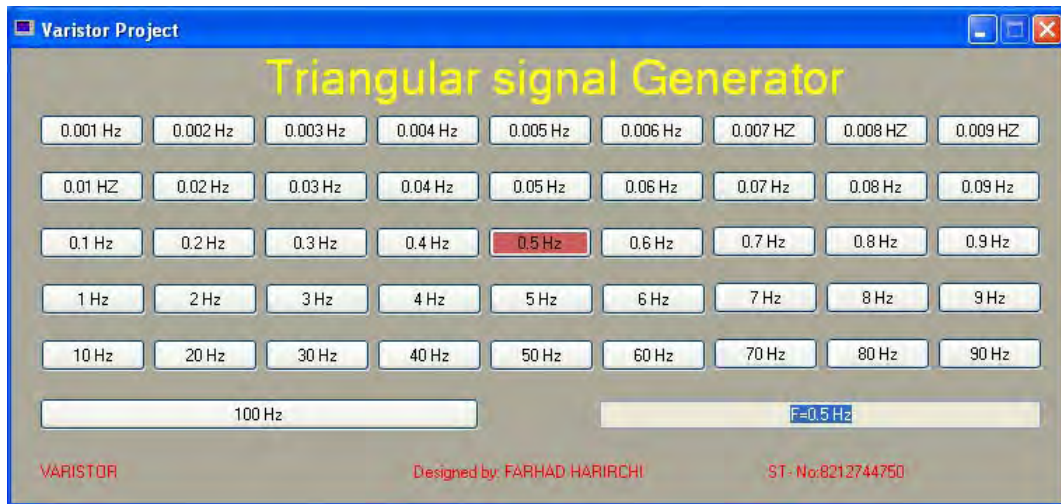


Fig. 4. Software Scheme

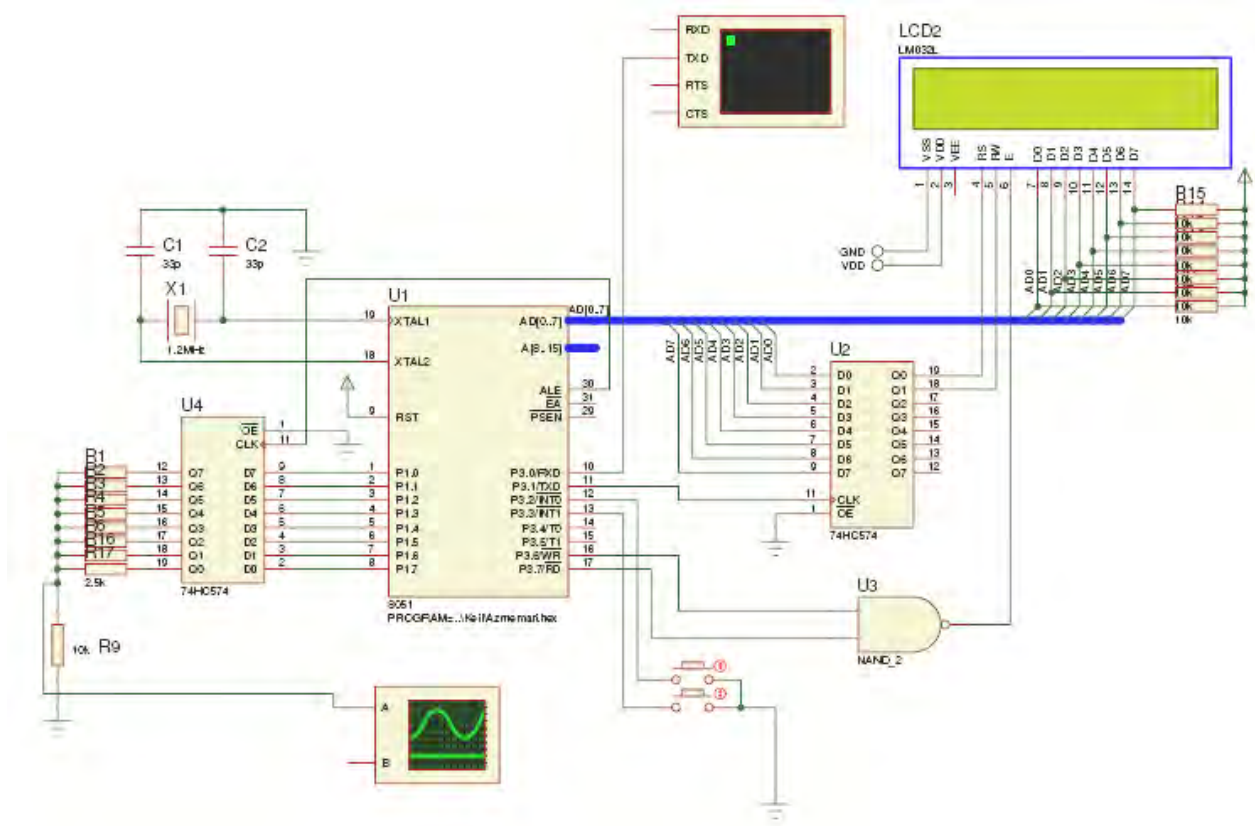


Fig. 5. Main Oscillator Schematic

V. Power Amplifier

In this project, we need an op-amp with the working voltage of 620 volts, but according to our best knowledge, we don't have such an op-amp in market. Instead of using an op-amp, we make a differential amplifier, which its output is consisting of a buffer and a Darlington amplifier. A differential amplifier, make a relation among its output, input and the current of current source. This relation is shown in Eq.1.

$$\Delta I = I_{c2} - I_{c1} = \dot{K}I(v_{i+} - v_{i-}). \quad (1)$$

Where (v_2-v_1) is the differential input, I is the current of the current source and \dot{K} is a constant.

A typical differential amplifier is shown in fig. 6. In this figure, transistors Q5 and Q6 are connected in the differential form. The amplification factor of this circuit is proportional to I .

Using the internal circuit of an op-amp and adjusting the parameters of it, we could make an op-amp which could act on the 0-620 volts range. The schematic diagram of this circuit and the frequency response

of it are shown in fig. 7. Like all of the amplifiers we should discuss on important parameters to understand the efficiency of circuit. The input impedance of the circuit, which is derived from a simulation, is about 800 kΩ and the output impedance is less than 50Ω. The voltage gain of this circuit is derived from the following equation:

$$A_v = \frac{R_2}{R_1} \quad (2)$$

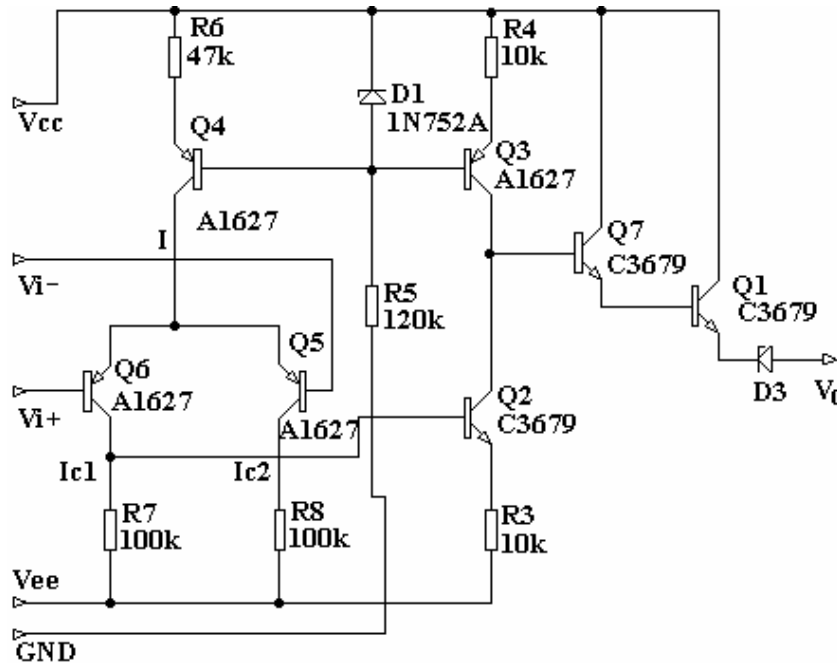
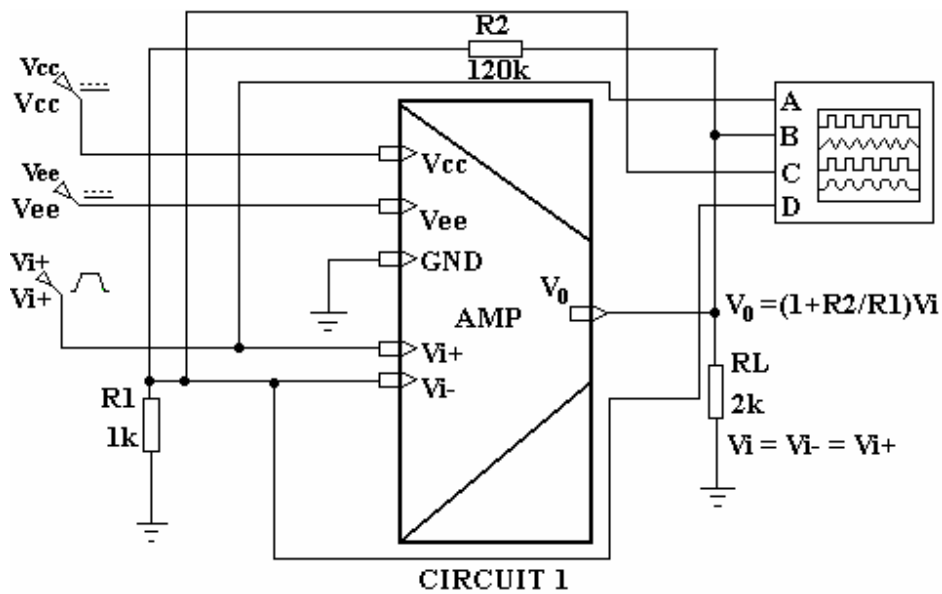


Fig. 6. A typical differential amplifier



a

If we consider That R is a 1 kΩ resistor then we will calculate A_v according to the following equation

$$A_v = R_2 (k\Omega). \quad (3)$$

If the maximum of peak to peak input voltage is 5 V, and we want to have 600 V in output, so we need to use a 120 kΩ resistor instead of R_2 . We use Pspice simulator this circuit in Transient, DC and AC Analysis Fig.6 shows the frequency response , input and output wave forms.

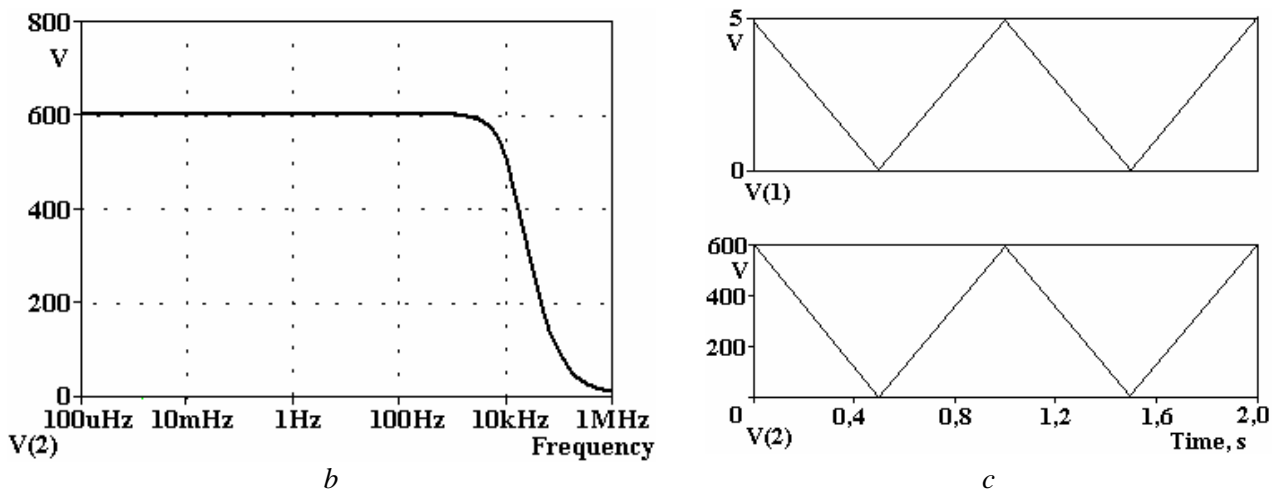


Fig. 7. a – schematic Diagram of Power Amplifier; b – the frequency response; c – top figure shows triangular wave, which is the input of the circuit and the bottom one shows the output voltage

VI. Conclusion

In this paper we discussed a device which can be used to achieve the (I–V) characteristics of varistors and even for many other power components in different frequencies and in an automatic way. Previously testing new fabricated varistors was a time consuming and operator based procedure, which could estimate I–V characteristics after finding some discrete points. With our proposed device this procedure will be done automatically and can accurately estimate the I–V characteristics of new fabricated varistors. In the prepared device we can make some changes to be more effective to multipurpose analysis, for example we can change the discrete frequency range to a continuous one with changing the microcontroller's and C# program, and another change which can be occurred is to replace the symmetric triangular wave with a square wave to achieve to other aims.

REFERENCES

1. Matsuoka M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide. *Jpn. J. Appl. Phys*, 1971, (10), 736–741.
2. Lou L.F. Current- Voltage Characteristics of ZNO-Bi2O3 Heterojunction. *Journal of Applied Physics*, 1979, **50**, 555.
3. Hasanli Sh.M., Harirchi F. Influence of impurities on electrophysical characteristics of the ZnO-base varistors. *Power Engineering Problems*, 2008. p.92–95.
4. Milman J., Halkias C.C. *Integrated Electronics: Analog and Digital Circuits and Systems*. McGraw-Hill, 1972.
5. Sedra A.S., Smith K.C. *Microelectronic Circuits*. Oxford Universitypress, 1998.
6. Mazidi M.A., Mazidi J., Mckinlay R. *The 8051 Microcontroller and Embedded Systems using Assembly and C. 2nd Edition*. Prentice Hall.

Received 19.07.10

Summary

To determine the (current-voltage) characteristics for the fabricated Disks of varistors, we need to design a circuit, which can generate voltages with different Amplitudes and frequencies. This device can change the voltage and frequency automatically and linearly. We can use this device to study characteristics of the fabricated components or in QC procedures. Device gets the frequency of output voltage from 46 quantized values between 0.001 HZ to 100HZ in the computer software. The peak to peak Amplitude of symmetric triangular voltage can change from 0 V to 600 V.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПРОДУКТИВНОГО ПЛАСТА

В.Г. Жекул, С.Г. Поклонов, А.П. Смирнов

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

Введение

В процессе многолетней эксплуатации дебит действующих нефтяных, газовых, нагнетательных и водяных скважин падает из-за снижения проницаемости призабойной зоны (ПЗ) вследствие ее колматации различного рода отложениями. Для восстановления производительности скважины применяются различные методы деколматации, одним из которых является электроразрядный способ [1].

Основным действующим фактором электроразрядного воздействия принято считать волну давления, вызванную электрическим разрядом в жидкости, амплитуда которой зависит от длины межэлектродного промежутка (МЭП). Максимальное значение амплитуды волны давления достигается при электрическом разряде на оптимальном межэлектродном промежутке [2]. При электроразрядной обработке скважины происходит неконтролируемое изменение электропроводности внутрискважинной жидкости. В случае применения электродных систем открытого типа (ОЭС) это приводит к необходимости осуществлять электрические разряды на коротком межэлектродном промежутке, чтобы обеспечить стабильный его пробой. Это негативно сказывается как на работе оборудования (значительно снижается его ресурс), так и на эффективности электроразрядной обработки (значительно снижается амплитуда волны давления). Для решения данной проблемы была разработана электродная система закрытого типа (ЗЭС) [3]. Главное ее отличие от ОЭС – наличие непроницаемого акустически прозрачного экрана, отделяющего жидкость в зоне разряда от скважинной жидкости и не допускающего их смешения. Применение ЗЭС позволяет постоянно осуществлять электрический разряд на оптимальном межэлектродном промежутке, что значительно снижает предпробивные потери энергии, стабилизирует электрический разряд и позволяет работать при максимальной амплитуде волны давления. В то же время возникает вопрос о влиянии оболочки закрытой электродной системы на преобразование параметров волны давления, вызванного электрическим разрядом в жидкости, и целесообразности ее применения.

Ранее был выполнен целый ряд экспериментальных и теоретических работ по исследованию ЗЭС [4–8]. Так, проведено экспериментальное сравнение эффективности электродных систем открытого и закрытого типов и преобразование импульса волны давления при прохождении через оболочку при различных гидростатических давлениях в скважине с использованием волноводных датчиков давления [4, 5]. В работе [6] для исследования трансформации импульса давления при его прохождении сквозь оболочку применялась методика измерения удельного импульса, сообщаемого разрядом трубе, по отклонению маятника от своего вертикального положения. Также было установлено, что наибольшей эффективностью обладают электродные системы, работающие на оптимальном межэлектродном промежутке [7]. Математическому моделированию влияния оболочки камеры электроразрядного устройства на гидроимпульсную нагрузку в скважине посвящена работа [8].

Однако окончательный ответ на поставленный выше вопрос может дать только экспериментальное исследование на физической модели призабойной зоны продуктивного пласта, которое должно включать:

- исследование влияния длины межэлектродного промежутка на эффективность электроразрядного воздействия;
- экспериментальное сравнение эффективности электродных систем различного типа.

Поэтому **цель данной работы** – проведение экспериментальных исследований на физической модели по определению целесообразности применения ЗЭС для электроразрядного воздействия на призабойную зону продуктивного пласта.

Для этого необходимо было решить следующие **задачи**:

- разработать методику определения эффективности электроразрядного воздействия на физической модели призабойной зоны продуктивного пласта;
- выполнить экспериментальные исследования по определению влияния длины межэлектродного промежутка на эффективность электроразрядного воздействия;
- выполнить экспериментальные исследования по сравнению эффективности электродных систем открытого и закрытого типов.

Методика выполнения экспериментальных исследований

Методика была разработана с целью определения эффективности электроразрядного воздействия в процессе декольматации. Данная методика позволила провести экспериментальные исследования по сравнению эффективности электродных систем открытого и закрытого типов на физических моделях цементного кольца обсадной колонны скважины при атмосферном давлении и по влиянию длины межэлектродного промежутка на эффективность электроразрядного воздействия. Она осуществлялась согласно следующему алгоритму:

1. Испытания проводились по исследовательской схеме, которая приведена на рис. 1. Схема состоит из модели ПЗ скважины, состоящей из стальной трубы 1 с отверстиями 2, равномерно распределенными по поверхности трубы на расстоянии 55 мм друг от друга. По наружному диаметру труба 1 охвачена цилиндром из сетки «рабица» 10×10 мм (на рисунке не показано) для удержания цементной обмазки 3 толщиной от 10 до 15 мм. Внутри модели помещалась открытая электродная система 4 от электроразрядной погружной установки «Скиф-100». Для моделирования условий закрытой электродной системы на нее надевался акустически прозрачный экран 5.

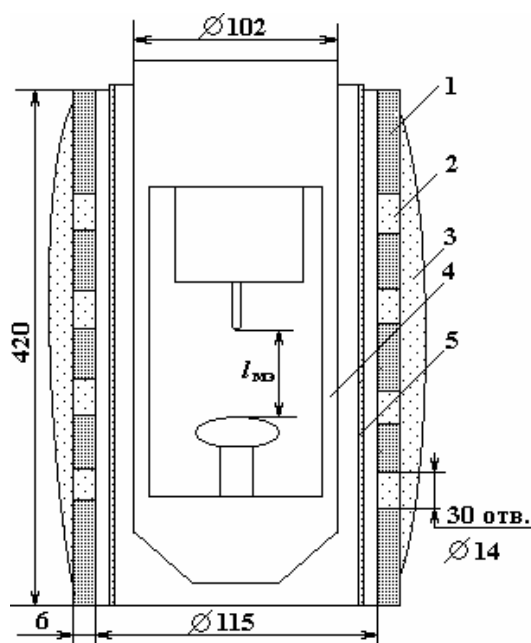


Рис. 1. Исследовательская схема: 1 – труба; 2 – отверстие; 3 – цементная обмазка; 4 – электродная система; 5 – акустически прозрачные экраны

2. Эксперименты проводились в стальном баке 670×700×520 мм с окнами, заполненном рабочей средой – водопроводной водой с удельной электропроводностью $\sigma_0 = 0,06$ См/м, в который помещалась модель с электродной системой. Параметры экспериментальной установки соответствовали параметрам электроразрядной установки для обработки скважин типа «Скиф»: зарядное напряжение конденсаторной батареи $U_0 = 30$ кВ; емкость конденсаторной батареи $C = 1$ мкФ; частота следования импульсов – 0,25 Гц; количество импульсов – 15.

3. Подготовка модели производилась путем нанесения на поверхность трубы 1 цементного раствора. Раствор получали из цемента марки 400 и песка в пропорции 1:4. На одну модель готовили

раствор из 4 дм³ песка, 1 дм³ цемента марки 400 и 750 мл воды. После подготовки модели она просушивалась в течение двух суток.

4. Электродная система открытого типа испытывалась на модели цементного кольца при следующих межэлектродных расстояниях $l_{МЭ}$, мм: 5, 10, 15, 22, 35. Где 22 мм – оптимальное значение межэлектродного расстояния для данных параметров установки, рассчитанное по формуле [2]:

$$l_{opt} = \sqrt[4]{r^2 \sqrt{\frac{L}{C}} 0,5 \frac{U_0^2 C}{A}}, \quad (1)$$

где r – расстояние до объекта обработки, м; L – индуктивность, Гн; A – искровая постоянная, В²·с·м⁻² (для искрового разряда $A=10^5$ В²·с·м⁻²).

5. Электродная система закрытого типа испытывалась на модели цементного кольца (при оптимальном межэлектродном расстоянии $l_{МЭ}=22$ мм) с двумя типами акустически прозрачных экранов: труба резиновая напорная с нитяными усилениями и труба полиэтиленовая.

6. Процесс воздействия на макет в динамическом режиме фиксировался с помощью видеокамеры, при этом отмечался момент наступления первого разрушения цементного кольца в зоне отверстия.

7. Интегральное воздействие на макет фиксировалось по числу отверстий, очищенных от цементной обмазки в результате действия волны давления после 15 разрядов.

Следует отметить, что данная методика при небольшой переработке объекта воздействия использовалась и для оценки эффективности электроразрядного воздействия на вязкие отложения [9].

Результаты экспериментального исследования

Для сравнения эффективности электродных систем открытого и закрытого типов и определения влияния длины межэлектродного промежутка на эффективность электроразрядного воздействия на модель призабойной зоны в эксперименте определялись:

- момент наступления первого разрушения цементного кольца в зоне отверстия;
- интегральное воздействие на макет, определяемое по числу очищенных от цемента отверстий в модели после 15 разрядов.

При оценке интегральной характеристики эффективности обработки использовался безразмерный коэффициент эффективности ($K_{эф}$), который вычислялся согласно выражению

$$K_{эф} = \frac{N_i}{N_{opt}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где N_i – количество очищенных отверстий в ходе i -го эксперимента, шт.; N_{opt} – количество очищенных отверстий в ходе контрольного эксперимента (открытая электродная система, МЭП – оптимальный для данного режима).

Была выполнена серия экспериментов, в которой исследовались:

- зависимость эффективности обработки от длины МЭП в случае открытой электродной системы;
- сравнение эффективности открытых и закрытых электродных систем.

Получены следующие результаты.

На рис. 2. показан внешний вид модели призабойной зоны продуктивного пласта до (а) и после (б) обработки.

Варьирование длиной межэлектродного промежутка показало, что она значительно влияет на эффективность обработки модели призабойной зоны скважины (рис. 3), что находится в полном соответствии с представлениями об оптимальной длине МЭП и связью ее с амплитудой волны давления [2].

Аналогичная тенденция наблюдается и при анализе момента наступления первого разрушения (N_p) цементного кольца в зоне отверстий (рис. 4).

Эти результаты позволяют сделать вывод, что главным фактором электроразрядного воздействия на хрупкие отложения в процессе декольматации скважины является амплитуда волны давления. Следовательно, при обработке надо стремиться к максимально возможной амплитуде волны давления, что при заданных параметрах генератора (электроразрядного устройства) можно достигнуть при установке оптимальной длины МЭП. Электроразрядная обработка на малом межэлектродном промежутке (5 и 10 мм) характеризуется малой эффективностью электроразрядного воздействия. Так, при межэлектродном промежутке 10 мм $K_{эф}$ составляет 68% при 100% на оптимальном межэлектродном промежутке, а при межэлектродном промежутке 5 мм в модели не было зафиксировано очищенных от цемента отверстий.

Для моделирования условий работы закрытой электродной системы в пространство между зоной электрического разряда и объектом обработки помещался сплошной акустически проницаемый экран, который при проходе сквозь него дает минимальное изменение амплитуды волны давления. В качестве материала оболочки согласно [4, 5] были выбраны полиэтилен (как наиболее акустически прозрачный материал с импедансом, близким к импедансу воды) и рукав резиновый напорный (как наиболее технологичный материал). Полученные результаты (см. рис. 5) показали, что установка оболочки из полиэтилена практически не оказывает влияние на эффективность обработки. При использовании в качестве оболочки для закрытой электродной системы рукава резинового напорного эффективность несколько снижается, что согласуется с ранее полученными данными [4, 5].



Рис. 2. Внешний вид модели призабойной зоны продуктивного пласта до (а) и после (б) обработки

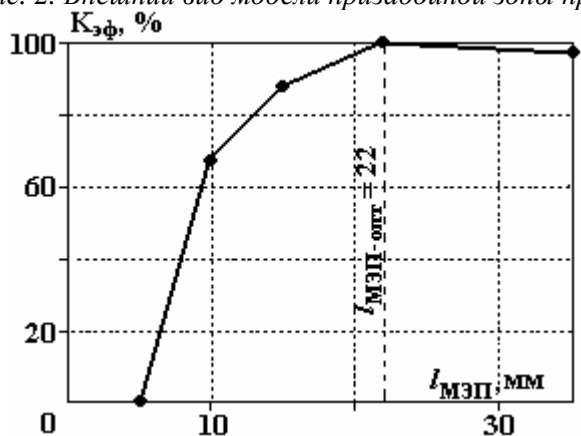


Рис. 3. Зависимость коэффициента эффективности обработки от длины МЭП

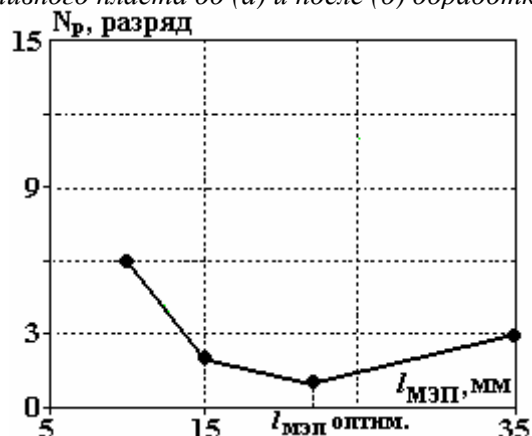


Рис. 4. Зависимость начала разрушения цементного кольца модели от длины МЭП

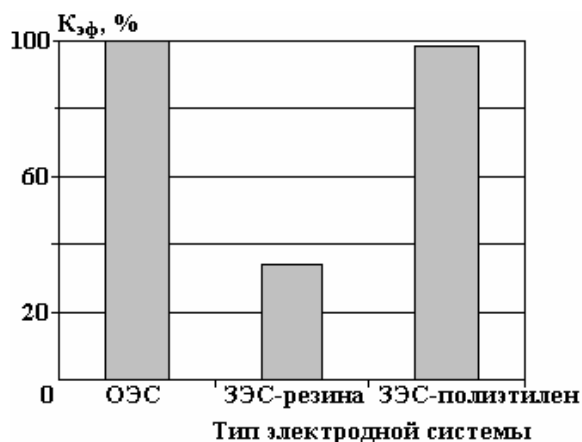


Рис. 5. Зависимость коэффициента эффективности обработки от типа электродной системы и материала оболочки

Выводы

Электроразрядную обработку скважины с целью ее декольматации рекомендуется проводить на оптимальном межэлектродном промежутке, который обеспечивает максимальную амплитуду волны давления. Электроразрядное воздействие при малых значениях межэлектродного промежутка характеризуется малой эффективностью воздействия на хрупкие отложения: при работе на межэлектродном промежутке 10 мм $K_{эф}$ уменьшается на 32% по сравнению с работой на оптимальном промежутке, а при межэлектродном промежутке 5 мм в модели не было зафиксировано очищенных от цемента отверстий. В силу специфических особенностей в скважине постоянную работу на оптимальном межэлектродном промежутке может обеспечить только закрытая электродная система.

В качестве материала оболочки ЗЭС лучше всего использовать материал с импедансом, близким к импедансу воды, например полиэтилен, который обеспечивает минимальное снижение амплитуды волны давления при ее прохождении сквозь оболочку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Основы разрядноимпульсных технологий*. Киев: Наукова думка, 1990, 208 с.
2. Шамко В.В., Кучеренко В.В. *Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда*. Николаев: ИИПТ НАН Украины, 1991, 52 с. (Препринт/НАН Украины, Институт импульсных процессов и технологий; №20).
3. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Швец И.С. Электроразрядные погружные установки со стабилизированными рабочими параметрами. *Нефтяное хозяйство*. 2006, (2), 89–91.
4. Poklonov S. G., Zhekul V. G. and Smirnov A. P. Technique and results of experimental investigations of the influence of the elastic barrier on pressure wave parameters in electric discharge in water. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(5), 350–353.
5. Софийский К.К., Жекул В.Г., Смирнов А.П., Поклонов С.Г. Влияние упругой преграды на параметры волны давления, возбуждаемой разрядом в жидкости. *Геотехнічна механіка*. 2005, (5), 123–129.
6. Ковязин Н.И., Ипполитов В.В., Уросов С.А., Сорокин В.Ф., Косенков В.М., Жекул В.Г., Поклонов С.Г. Методика определения и экспериментальное исследование удельного импульса, сообщаемого возмущениями от источника электроразрядного типа. *Известия вузов: Нефть и газ*. 2000, (1), 25–30.
7. Ковязин Н.И., Уросов С.А., Шишков Д.А., Поклонов С.Г., Жекул В.Г., Трофимова Л.П. Экспериментальное исследование эффективности электродных систем электрогидроимпульсных скважинных устройств. *Известия вузов: Нефть и газ*. 2001, (2), 32–35.
8. Барбашова Г.А., Жекул В.Г., Смирнов А.П., Косенков В.М., Софийский К.К. Влияние оболочки камеры электроразрядного устройства на гидроимпульсную нагрузку в скважине. *Геотехнічна механіка*. 2004, (49), 106–114.
9. Софийский К.К., Жекул В.Г., Смирнов А.П., Поклонов С.Г. Экспериментальное тестирование математической модели электроразрядного воздействия на вязкие отложения. *Геотехнічна механіка*. 2010, (85), 133–139.

Поступила 25.06.10

Summary

In work the experimental technique has been developed and experimental researches in comparison of efficiency of various technological modes of electrodischarge influence on physical model well bottom zone of a productive layer are executed. A result of research has shown necessity of use at well treatment of the closed electrode system.

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПВХ–СИСТЕМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ОБЛАСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Т.Г. Ляшук, Б.Б. Колупаев

Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, nightquesttg@rambler.ru

Введение

Широкое использование полимерных материалов в электронной промышленности требует поиска новых высокодиэлектрических материалов, исходя из результатов исследования их поведения в сильных электрических полях [1]. В таких условиях эксплуатации одной из основных причин выхода из строя полимерной изоляции является пробой [2]. Поэтому изучение его причин, как и следственных результатов, представляет известный интерес [3]. Следует отметить, что кинетика и причины, приводящие к разрушению электрической прочности полимеров, как и их стадии, рассмотрены в сравнительно большом количестве работ [4]. Однако дальнейшее поведение полимерного материала, который после пробоя находящегося в нем проводника переходит в гетерогенную систему (ГС), в температурных полях исследовано недостаточно.

В связи с вышесказанным, цель работы – изучить поведение в электрическом поле гетерогенной системы и ее топологии, образованной в результате взрыва проводника в полимерной матрице, при последующем нагревании – охлаждении композита с различным содержанием нанодисперсного металла. При этом характерно, что вслед за нарушением диэлектрической прочности кабеля, когда возникает резкое возрастание тока без увеличения приложенного напряжения, следует вторая стадия пробоя – термическое и/или механическое разрушение, приводящее к появлению проводящего канала. Возникающий при этом переход материала в гетерогенную систему требует исследования процессов, связанных с возможным дальнейшим направленным изменением ее электрической прочности, обусловленной структурными факторами материала. Однако изучение микроструктуры (топологии) ГС и ее влияния на электрофизические свойства материала, который испытал электрический пробой, также требуют дальнейшего рассмотрения. Установлено [1], что в результате взрыва проводника в диэлектрике образуются высокодисперсные частицы металла, окруженные полимерной матрицей. При этом частицы дисперсной фазы могут различным образом распределяться в матрице полимера [5]. Для упрощения считаем, что в результате взрыва проводника образовалась система со статистической топологией [6], для которой фазы с диэлектрической проницаемостью ε_1 и ε_2 занимают соответствующие объемы V_1 и V_2 ($V_0 = V_1 + V_2$ – полный объем). Такой подход позволяет получить усредненные значения диэлектрических характеристик материала:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + f_2 \theta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1), \quad (1)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость;

$$f_2 = V_2/V_0; \quad \theta_2 = E_2/E_1; \quad E_1 = \frac{1}{V_0} \int_{V_1} E dV; \quad E_2 = \frac{1}{V_0} \int_{V_2} E dV.$$

Учитывая, что высокодисперсные частицы металла в виде системы малых сфер (фаза 2), которые распределены в матрице (фаза 1), находятся во внешнем электрическом поле E , согласно [7], имеем

$$\theta_2 = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}, \quad (2)$$

и тогда

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + 3f_2\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}. \quad (3)$$

Поскольку электрическое поле, которое индуцируется такой металлической сферой на расстоянии r от нее, составляет величину порядка $\frac{R^3}{r^3} E_0 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$ [2], где R – радиус сферы, E_0 – напряженность внешнего поля, r_0 – расстояние, на котором можно пренебречь этим индуцированным полем, получим:

$$r_0 \gg R \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Таким образом, при $f_2 \leq R^3 / r_0^3$ имеем:

$$f_2 \ll \left| \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \right|, \quad (5)$$

что соответствует области рассмотренных содержаний ингредиента $|f_2 \leq 0,1 \text{ об\%}|$. Учитывая, что для исследуемых систем $\epsilon_2 > \epsilon_1$, величины $\bar{\epsilon}$ для верхней и нижней границ соответственно равны:

$$\bar{\epsilon}_g = \epsilon_2 + \frac{f_1}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1} + f_2 \epsilon_2 / 3}, \quad (6)$$

и

$$\bar{\epsilon}_n = \epsilon_1 + \frac{f_2}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^{-1} + f_1 \epsilon_1 / 3}. \quad (7)$$

Используя аналитическое представление [8], удалось отделить зависимость $\bar{\epsilon}$ от топологии структуры композита. Суть в том, что введение функций

$$F = 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_1}, \quad (8)$$

а не отдельно ϵ_1 и ϵ_2 для ГС, а также

$$L = (1 - \epsilon_2 / \epsilon_1)^{-1} \quad (9)$$

позволяет рассмотреть $F(L)$ как аналитическую функцию комплексной переменной L . Поскольку композит должен рассеивать энергию, если ее рассеивает хотя бы одна из фаз (1, 2), тогда $Im \bar{\epsilon} > 0$ там, где $Im \epsilon_1 > 0$. В нашем случае $Im L \neq 0$, тогда $Im F(L) / Im L < 0$ для $0 \leq L \leq 1$.

Таким образом, в ГС имеют место диэлектрические потери энергии, при этом, с учетом однородности электрического поля, свободная энергия единицы объема ГС составляет величину [2]:

$$dW = -SdT + \xi d\rho + \frac{1}{4\pi} EdD, \quad (10)$$

где S – энтропия; ξ – химический потенциал; ρ – масса единицы объема вещества. Соответственно при действии на композит температурным полем происходит изменение характеристик на величину при нагревании:

$$dW_n = -S_n dT + \xi_n d\rho + \left(\frac{1}{4\pi} EdD \right)_n, \quad (11)$$

и охлаждении:

$$dW_o = -S_o dT + \xi_o d\rho + \left(\frac{1}{4\pi} EdD \right)_o. \quad (12)$$

Следовательно, в режиме нагрев–охлаждение композита изменение свободной энергии при постоянном содержании ингредиентов равно:

$$\Delta W = dW_n - dW_o = -\Delta SdT + \Delta\xi d\rho + \Delta\left(\frac{1}{4\pi}EdD\right), \quad (13)$$

где разность ΔS между энтропией состояний характеризует направление процесса; $\Delta\xi$ – движущая сила перехода системы в новое квазиравновесное состояние; $\Delta\left(\frac{1}{4\pi}EdD\right)$ указывает на изменение величины энергии электрического поля, происходящее за счет наличия ГС в поле внешних с.п.п. Знание ее величины позволяет определить диссипацию энергии в композите, находящемся во внешнем переменном (ω) электрическом поле E . Так, мощность, рассеиваемая в единице объема ГС за единицу времени, составляет величину [6]:

$$P = \omega E^2 \bar{\epsilon} \operatorname{tg} \delta = cS, \quad (14)$$

где ω – частота; E – напряженность поля; $\bar{\epsilon} = Re \bar{\epsilon}$; δ – угол потерь; $\bar{\epsilon} \operatorname{tg} \delta$ зависит от температуры и содержания ингредиентов в системе; c – постоянная; S – площадь кривой, ограниченной $Re \bar{\epsilon} - \operatorname{tg} \delta$.

С помощью полученных аналитических соотношений проанализируем результаты экспериментальных исследований диэлектрических потерь энергии в композите.

Экспериментальная часть

В качестве исходного полимера для проведения исследований был выбран поливинилхлорид (ПВХ) марки ПВХ-С-65 с $MM-1,4 \cdot 10^5$ и $T_d = 354$ К (Каустик, Башкортостан).

Наночастицы меди вводили в ПВХ с помощью взрыва проводника [3], который закорачивали на батарею конденсаторов емкостью 50 мкФ при напряжении 10 кВ. Преимущественный размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в ПВХ варьировали в диапазоне $(0 \div 0,1)$ об%.

Диэлектрические свойства ПВХ–систем $\epsilon', \epsilon'', \operatorname{tg} \delta$ исследовали с помощью моста Р 5083 на частоте 100 кГц в температурном интервале $(293 \div 393)$ К при скорости нагрева образца 3 К/мин. В качестве эталона выбран плавный кварц ($\epsilon_{кв} = 3,8$; $\operatorname{tg} \delta_{кв} = 2 \cdot 10^{-4}$). Погрешность измерений не превышала 1% [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана концентрационная зависимость $\epsilon, \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}_n, \bar{\epsilon}_g$ и $\operatorname{tg} \delta$ при $T = 293$ К. Из приведенных результатов следует, что зависимость $\epsilon(\varphi)$, после первого нагрева (рис. 1,а, кривая 2) в диапазоне $(0 \leq \varphi \leq 0,06)$ об%, носит нисходящий характер. Однако в диапазоне содержания наполнителя $(0,06 \leq \varphi \leq 0,1)$ об% характер зависимости $\epsilon(\varphi)$ инвертируется на противоположный. При этом в области $\varphi = 0,09$ об% Cu наблюдается аномальный характер зависимости, соответствующий минимуму величины $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 1,б). Характерно, что после второго нагрева образцов (рис. 1,а, кривая 3) в диапазоне $(0 \leq \varphi \leq 0,06)$ об% наблюдается линейное возрастание величины $\epsilon(\varphi)$, однако в диапазоне $(0,06 \leq \varphi \leq 0,1)$ об% такой характер зависимости нарушается. При этом зависимость $\epsilon(\varphi)$ после первого и второго нагрева в диапазоне $(0,07 \leq \varphi \leq 0,1)$ об% носит одинаковый S–образный характер. Проведенные, согласно соотношению (3), расчеты усредненной диэлектрической проницаемости $\bar{\epsilon}$ показали, что ее величина незначительно возрастает (рис. 1,а) с ростом концентрации нанонаполнителя и находится в пределах между значениями $\bar{\epsilon}_n$ и $\bar{\epsilon}_g$ (соотношения 6, 7) (рис. 1,б). В случае зависимости $\operatorname{tg} \delta(\varphi)$ для исходного материала, а также после первого и второго нагрева установлено, что ее изменения сохраняются во всем диапазоне концентраций наполнителя (рис. 1,б). Однако, как и в случае $\epsilon(\varphi)$ (рис. 1,а), наблюдается ярко выраженный минимум этой величины при $\varphi = 0,06$ об% Cu.

При первом нагревании исследуемых образцов при $293 \text{ К} \leq T \leq 393 \text{ К}$ в диапазоне содержания наполнителя $(0 \leq \varphi \leq 0,07)$ об% – величина площадей, которые пропорциональны величине диссипации энергии P (соотношение (14)), увеличивается. Однако при достижении $\varphi = 0,08$ об% она имеет

тенденцию к уменьшению (рис. 2,а). В процессе последующего охлаждения этих же образцов наблюдается (представлены результаты в виде гистограмм) более равномерное изменение величины P (рис. 2,б). При последующем нагревании–охлаждении исследуемых образцов имеет место наблюдаемый ранее характер зависимости $P(S) = f(T)|_{\varphi}$, как и в случае первого охлаждения.

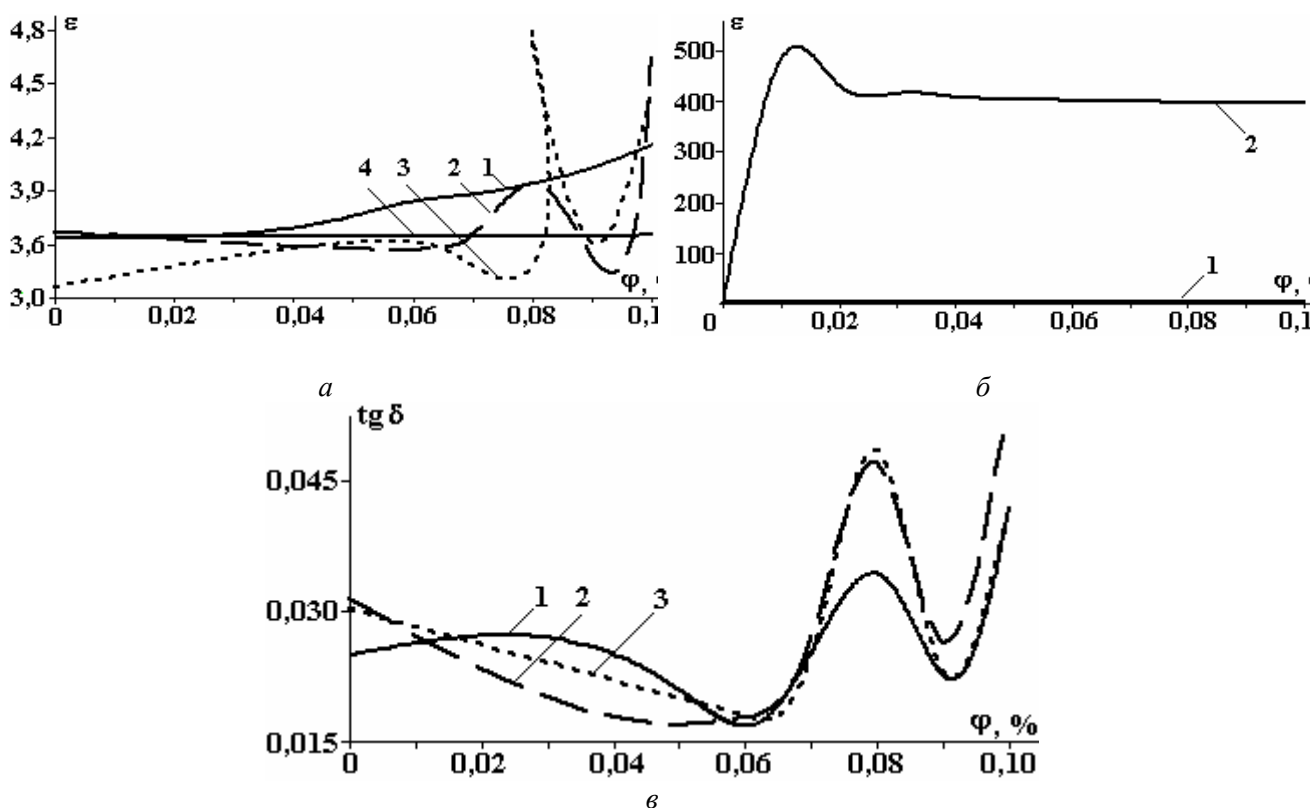


Рис. 1. Концентрационные зависимости величин диэлектрических характеристик ГС (ПВХ + Си) при $T=293\text{K}$: а – $\epsilon(\varphi)$ (1 – исходный образец, 2 – после первого нагрева, 3 – после второго нагрева, 4 – $\bar{\epsilon}$ (расчет(3))); б – $\epsilon(\varphi)$ (1 – $\bar{\epsilon}$, $\bar{\epsilon}_i$ (расчет (3) и (7)), 2 – $\bar{\epsilon}_a$ (расчет (6))); в – $\text{tg } \delta(\varphi)$ (1 – исходный образец, 2 – после первого нагрева, 3 – после второго нагрева)

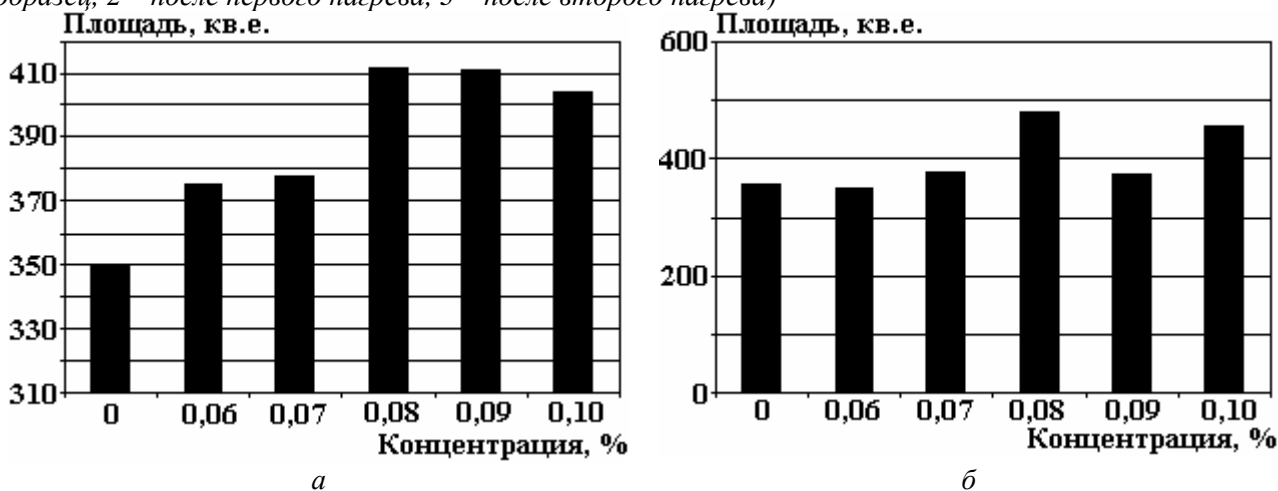


Рис. 2. Гистограммы площадей гистерезисных кривых $\epsilon' = f(\varphi)|_T$: а – нагрев; б – охлаждение

На рис. 3 приведены в виде гистограмм значения площадей, характеризующих результирующий процесс нагревания–охлаждения образцов при ($0 \leq \varphi \leq 0,1$) об% нанодисперсной меди. Как и ранее (рис. 1 и 2), наблюдается нелинейный характер изменения свойств композита.

Полученные ранее результаты (рис. 1–3) позволяют, используя соотношения (14), проследить за характером изменения величин $\bar{\epsilon} \text{tg } \delta = f|T|_{\varphi}$ и $\bar{\epsilon} \text{tg } \delta = \psi|_{\varphi}|_T$, значения которых представлены в виде гистограмм на рис. 4 и 5. Оказалось, что по мере проведения повторного нагрева композита по-

сле его циклического нагрева–охлаждения происходят релаксационные изменения топологии материала в направлении упорядочения структурообразования системы.

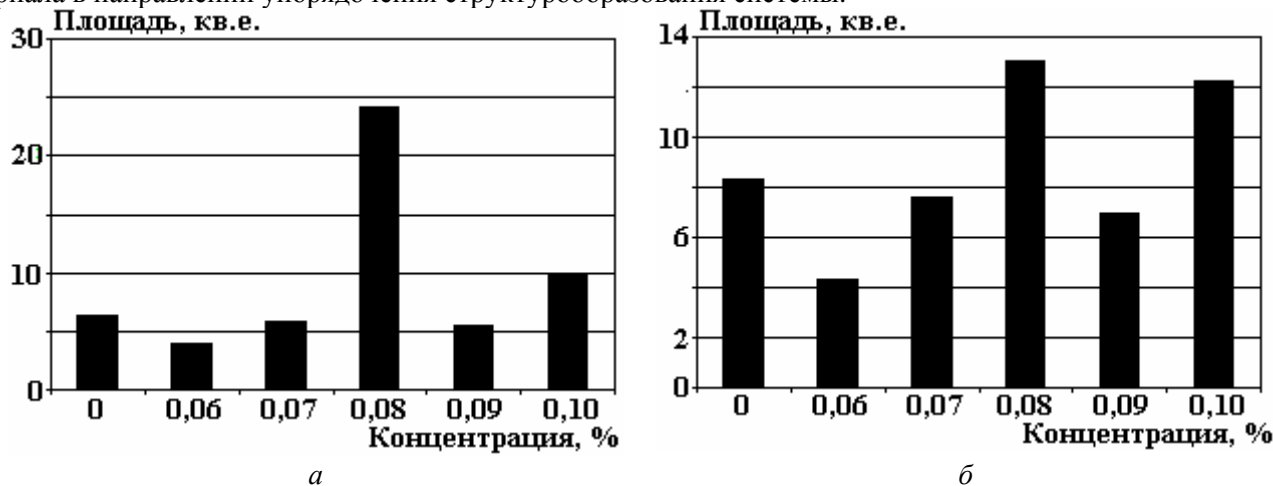


Рис. 3. Гистограммы площадей гистерезисных кривых $\operatorname{tg} \delta = f(\varphi)|_T$: а – нагрев № 1; б – охлаждение № 2

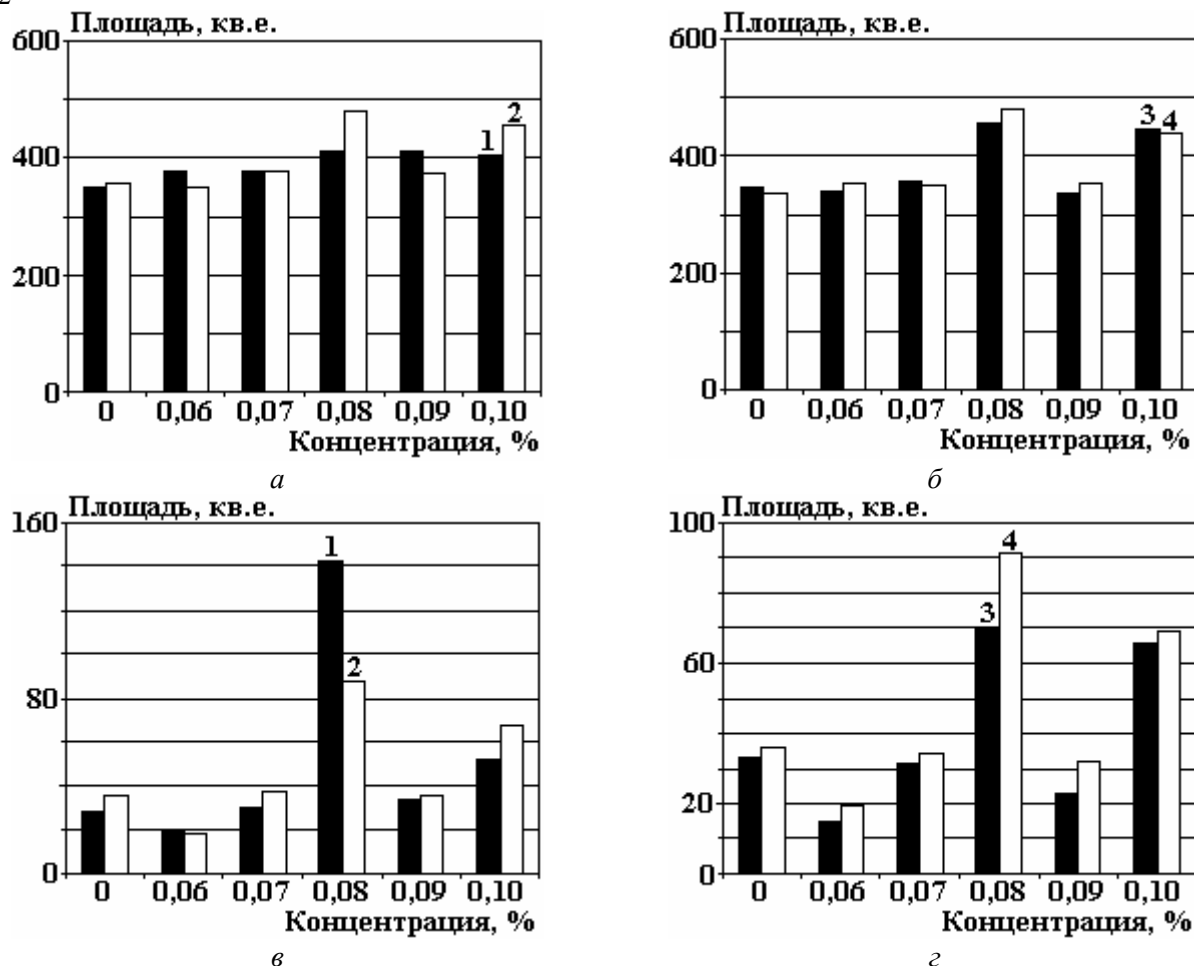


Рис. 4. Гистограммы площадей гистерезисных кривых: а, б -- $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$; в, з -- $\varepsilon'' = f(\varphi)|_T$. 1 – нагр. № 1; 2 – охл. № 1; 3 – нагр. № 2; 4 – охл. № 2

Установлено, что при скорости нагрева композита $3^{\text{град}}/\text{мин}$ в рассмотренном диапазоне тем-

ператур не происходит деструкция материала [10], поэтому значение величины $\Delta \left(\frac{1}{4\pi} EdD \right)$ позволяет проанализировать характер изменения ΔS (соотношение (13)). Из условия минимализации ΔW при $d\rho = 0$ (13) следует, что $S_0 < S_i$. В таблице представлены результаты приведенных расчетов,

соответствующих величинам, характеризующим электрофизические свойства материала, как следствие его топологических характеристик.

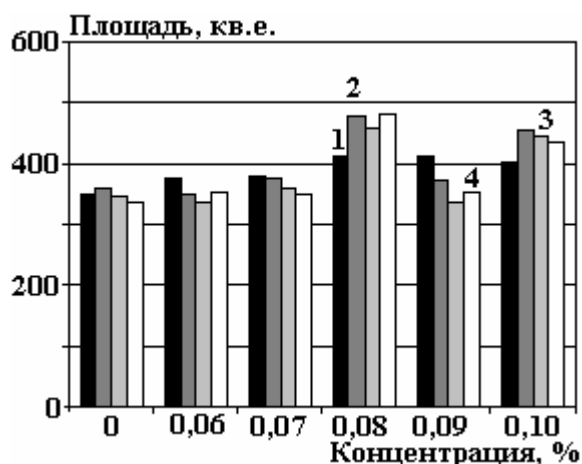


Рис. 5. Гистограммы площадей гистерезисных кривых $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$: 1 – нагр. № 1; 2 – охл. № 1; 3 – нагр. № 2; 4 – охл. № 2

Значения площадей гистерезисных кривых $\varepsilon'(\varepsilon'', \text{tg} \delta) = f(\varphi)|_{T(293-378)}$ ПВХ-систем, обусловленных нагревом–охлаждением материала

$\varphi_{об}, \%$	ε'				ε''				$\text{tg} \delta$			
	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$
0	349,36	357,33	346,31	334,84	28,46	35,18	32,78	35,90	6,28	6,87	6,74	8,32
0,06	375,53	348,22	336,55	351,85	19,32	17,68	14,89	19,22	3,86	3,90	3,69	4,30
0,07	377,56	376,44	356,47	349,27	29,85	37,77	31,31	34,03	5,81	8,18	6,43	7,58
0,08	411,52	478,47	455,77	478,88	142,82	87,62	70,23	91,20	24,18	13,29	10,65	12,99
0,09	410,90	373,02	334,71	351,50	33,66	35,05	23,10	31,94	5,46	7,09	5,32	7,00
0,10	404,04	455,72	445,49	436,48	52,22	67,91	65,96	68,92	9,77	11,45	11,78	12,17

Заключение

Проведенные исследования показывают, что полимерные диэлектрики образуют гетерогенные системы в результате электрического пробоя и взрыва проводника. При этом под действием температурного и переменного электрического поля могут происходить диссипативные процессы в результате нагрева–охлаждения композита. С помощью аналитических соотношений и результатов эксперимента показано, что при этом наблюдается изменение топологии материала и, как следствие, его свойств. С учетом статистического распределения нанодисперсного металла при $\varphi \leq 0,1$ об% возможна эксплуатация многожильного электрокабеля за счет направленного воздействия на структуру композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. *Математическая теория горения и взрыва*. М.: Наука, 1980.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля*. М.: Наука, 1973.
3. Конель Г.И., Фортов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния. *УФН*. 2007, **177**(8), 809–803.
4. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Тимошевский Э.Е. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974.
5. Robin T., Souillard B. Concentration – dependent for AC hopping conductivity and permittivity. *Europhys. Lett.* 1993, **22**(9), 729–734.
6. McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*. N.Y.: Harper and Row. 1976. Chap.13.
7. Kenyon W. Texture effects on megahertz dielectric properties of calcite rock samples. *J. Appl. Phys.* 1984, **55**(8), 3153–3159.

8. Bergman D.J., Rigorous bounds for the complex dielectric constants of a two – component composite. *Ann. Phys* (New York). 1982, **138**(1), 78–114.
9. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Л. Френкеля. Л.: ЛГУ, 1980.
10. Колупаев Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Колупаев Б.С. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида. *Высокомолек. соед. Серия А*, 2010, **52**(2), 249–253.

Поступила 15.07.10

Summary

Electrophysical features of electric cable transiting to a state of the heterogenic polymer system due to the explosion of the conductor were examined. Using cyclic heating-cooling of the composite the changes in it's topology are achieved. This gives us an ability to regulate the dielectric features of the system for it's usage.

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ И ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ УГЛЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ВОДНО-УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

А.Р. Ризун, Т.Д. Денисюк, Ю.В. Голень, В.Ю. Кононов, А.Н. Рачков

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

Основными потребителями угля в Украине являются тепловые электростанции (ТЭС). Для обеспечения безопасности страны в области энергетики принято решение развивать угольную стратегию топливного снабжения ТЭС [1]. По мнению большинства специалистов именно углю в XXI веке предстоит стать ведущим энергоресурсом топливных электростанций. Это в свою очередь должно привести к широкому внедрению в практику принципиально новых методов подготовки угля к сжиганию на ТЭС. Одним из путей его глубокой переработки является создание водно-угольного топлива (ВУТ). Последнее необходимо прежде всего потому, что по зольности, серности и другим показателям уголь малопригоден в исходном его виде для эффективного сжигания на электростанциях.

Известно, что около 80% добываемого в Украине угля имеет серность более 1,5%, а в некоторых случаях достигает 10%, поэтому решение проблемы его десульфурации требует тщательного изучения, создания новых высокоэффективных технологий, позволяющих получить низкосернистое топливо.

Процесс десульфурации достаточно сложный. Сера содержится в угле в виде пиритов FeS_2 или органической серы S . Избавиться от нее в полном объеме традиционными технологиями обогащения, используемыми в промышленном масштабе (отсадка, тяжелосредные сепараторы, гидроциклоны, противоточная сепарация и др.), практически невозможно. Экологическими нормами установлен уровень присутствия серы – не более 1 %.

Сложность процесса состоит в том, что в угле пирит находится в виде конкреций различной формы и размеров. В наибольшей степени распространены высокодисперсные включения пирита размером менее 100 мкм, тесно связанные в матрице с органическим веществом [2]. Для их отделения необходимо измельчить матрицу на фракцию менее 100 мкм с последующим удалением пирита или частиц серы. Операция измельчения самая трудоемкая, с большими затратами энергии и средств.

Согласно существующим технологиям на измельчение угля до тонких фракций (менее 200 мкм) расходуется до 150 кВт·ч/т [3], при этом процессы измельчения не соответствуют экологическим нормам загрязнения окружающей среды.

Кроме этого, полученную традиционными методами измельчения угля водно-угольную суспензию нельзя использовать как топливо без очистки ее от серы. Для десульфурации суспензии требуются дополнительные затраты, так как на практике обогащение угля по традиционным технологиям, основанным на гравитационных эффектах разделения горючей массы топлива и его неорганических примесей, показывает низкую эффективность десульфурации – не более 15–20%.

Цель настоящей статьи – обобщение результатов наблюдений изменения содержания серы в компонентах ВУТ при их электроразрядной дезинтеграции.

Замена механизмов механического дробления и измельчения угля на электроразрядное обеспечивает [4]:

- тонкую дезинтеграцию угля на фракции ниже 50 мкм со значительно меньшими затратами энергии (до 30 кВт·ч/т);
- снижение содержания серы до норм экологических требований менее 1%;
- активацию твердой и жидкой фаз за счет деструкции и термоллиза воды, образования в межфазной среде молекул H_2O_2 и O_3 , формирование структурно-механического барьера и устойчивости суспензии.

Динамика электроразрядной дезинтеграции угля такова, что разрушение матриц исходного материала происходит по менее прочным границам раздела органических зерен за счет растяжения и сжатия матриц импульсными нагрузками прямых и отраженных волн, генерируемых электроразрядом.

Весь процесс разрушения можно разделить на три стадии (рис. 1):

I стадия – образование трещин по границам раздела зерен и развитие их до критического состояния;

II стадия – освобождение зерен и их округление за счет изломов менее прочных выступов;

III стадия – округление зерен до размеров менее 50 мкм и образование осадка из разрушенных по границам и изломам зерен.



Рис. 1. Постадийная электроразрядная дезинтеграция угля

Динамика электроразрядной дезинтеграции угля и образование конечного продукта в виде мелких округленных частиц подтверждены при микроскопическом анализе готового продукта (рис. 2 и 3).

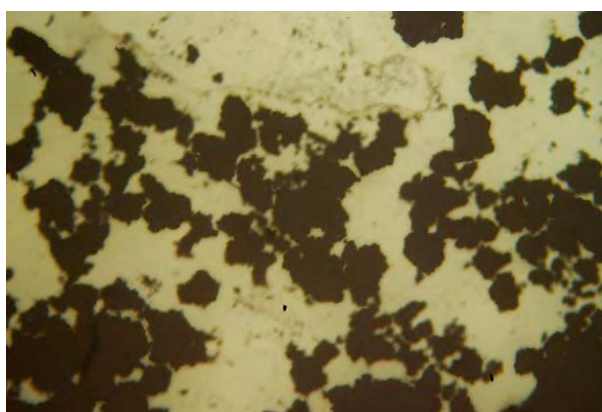


Рис. 2. Оптическая микроскопия частиц (x50)

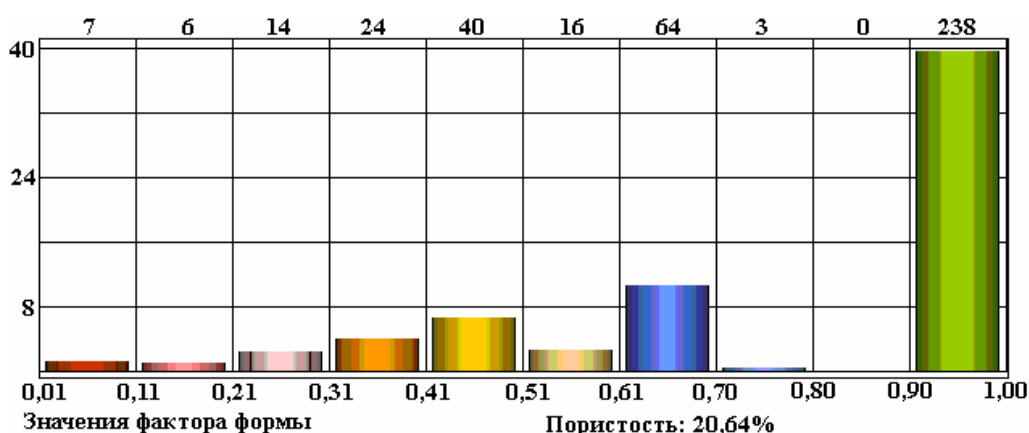


Рис. 3. Распределение частиц угля после обработки по фактору формы

На рис. 3 из распределения частиц по фактору формы (фактор формы – отношение наименьшего к наибольшему размеру частицы) вытекает, что преобладающее количество частиц (238) имеют форму, близкую к сферической, и можно считать, что дальнейшее их измельчение

потребуется значительного количества энергии. Другими словами, фракция измельчения достигла своего оптимального значения.

Электроразрядная дезинтеграция угля происходит в комплексе с процессами его десульфуризации.

Известно, что концентраторами многих зольных микроэлементов в исходном угле являются высокодисперсные частицы, ассоциированные с органическими веществами и неотделяемыми от них при разделении по плотности даже в лабораторных условиях [5]. Десульфурация тонкоизмельченных углей и удаление суммы зольных микроэлементов возможно методом электроразрядной обработки.

В процессе электроразрядной десульфурации часть органической серы выгорает под воздействием высокой температуры плазмы, а часть серы, находящейся в пирите, оседает на дно электроразрядного дезинтегратора и удаляется в виде шлама при изготовлении водно-угольной суспензии. В результате исследований электроразрядной дезинтеграции угля объем серы может быть снижен от 3,5 до 0,5%.

Электроразрядная тонкая дезинтеграция угля возможна за счет управляемости дозирования энергии путем оптимизации параметров и режимов разряда. В таблице представлены результаты пяти опытов комплексного процесса измельчения угля и его десульфурации.

Результаты электроразрядной тонкой дезинтеграции и десульфурации угля марки АШ (0-6)

№ опыта	Исходный материал		Затраты энергии, кВт·ч/т	Готовый продукт	
	Размер, мм	Содержание серы, %		Фракция, мм	Содержание серы, %
1	до 6	3,5	12,0	0,2	2,0
2	до 6	3,5	16,0	0,1	1,8
3	до 6	3,5	20,0	0,08	1,2
4	до 6	3,5	26,2	0,05	0,6
5	до 6	3,5	29,2	0,05	0,5

Поскольку увеличение затрат энергии в опыте 5 по сравнению с опытом 4 не влияет на фракционный состав, а показатель объема серы снижен только на 0,1 %, увеличение затрат энергии становится неэффективным. Поэтому опыт 4 считается наиболее рациональным и обоснованным, а дальнейшее увеличение энергозатрат – неэффективным.

Выводы

Электроразряд обеспечивает дезинтеграцию и десульфурацию угля, изготовление устойчивой водно-угольной суспензии с энергозатратами в 3–5 раз меньшими, чем при механических способах дробления и измельчения.

Процессы дезинтеграции и десульфурации проводятся в комплексе без нарушения экологических норм.

Таким образом, электроразрядная дезинтеграция не только обеспечивает получение дисперсной фазы в водно-угольной суспензии, но и позволит минимизировать выбросы сернистых соединений и большой группы тяжелых металлов в атмосферный воздух.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров С.М. Оценка влияния выброса вредных примесей на окружающую среду при производстве электроэнергии сжиганием угля. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2001, (3), 53–55.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. *Неорганическое вещество углей*. Екатеринбург, 2002. 422 с.
3. Зайденберг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороших И.Х. *Производство и использование водоугольного топлива*. М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. 176 с.
4. Высоцкий С.П., Мاستика Ю.С. и др. Десульфурация и обогащение углей перед их сжиганием на ТЭС. *Энергетика и электрификация*. 1993, (3), 53–56.
5. Ризун А.Р., Голень Ю.В., Денисюк Т.Д. Разработка и внедрение электроразрядного процесса дезинтеграции компонентов водно-угольного топлива. *Наука та інновації*. 2009, (5), 42–46.

Поступила 15.07.10

Summary

The results of monitoring the sulfur content in the components of water-coal fuel at their disintegration with the use of electric discharges. The scheme of the desulphurization process.

БОРИС РОМАНОВИЧ ЛАЗАРЕНКО – АВТОР ВЫДАЮЩИХСЯ ОТКРЫТИЙ В ТЕХНИКЕ XX ВЕКА. УЧЁНЫЙ И ОРГАНИЗАТОР НАУКИ (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

А.Д. Верхотуров, А.Е. Гитлевич, В.В. Михайлов

“Первые десятилетия развития электроискровых технологий практически все нынешние мировые лидеры только тем и занимались, что изучали советские достижения и пытались их копировать в своих установках. Основных причин ведущего положения СССР было, пожалуй, две: сама технология зародилась именно в этой стране и была применена для изготовления передовых систем вооружений” [1].

Введение

Человек всегда стремился к жизни в комфортных условиях, обеспечить которые мог прогресс в области создания и использования новых орудий труда. Около восьмисот тысяч лет тому назад было создано первое орудие труда – шелльское каменное рубило. Потребовались сотни тысяч лет, чтобы в результате проб и ошибок появились ашелльские орудия – овалы, круглые и утолщённые рубила. Затем прошли тысячелетия, и появились мустьерские орудия – остроконечник и скребло [2–4]. Наличие орудий труда положило начало историческому процессу преодоления противоречий между физиологической ограниченностью человека и всё возрастающей потребностью создания и усовершенствования “второй природы” за счёт преобразования и усовершенствования природы естественной.

Появление бронзы, а затем железа повысило возможности человека по созданию “второй природы”. С начала бронзового века начинается всё усиливающаяся борьба за “покорения металла”. В недрах ремесленного производства возникло производство машин-орудий с использованием режущего инструмента, что определило характер промышленной революции, вызвавшей огромный рост производительности труда.

Первейшее требование классического века металлообработки – использование в качестве инструмента резца, материал которого обязательно должен быть твёрже обрабатываемого. Каждый раз появление нового материала порождало необходимость в создании ещё более твёрдого материала резца. Проблема обработки материалов становилась всё острее и могла стать тормозом на пути научно-технического прогресса. И замкнутый круг в обработке материалов был разорван нашими выдающимися соотечественниками – Б.Р. и Н.И. Лазаренко, которые гениально заменили резец электрической искрой, то есть электронным потоком.

В апреле 1943 г. в г. Свердловске сотрудники эвакуированного из Москвы Всесоюзного электротехнического института, супруги Борис Романович и Наталья Иоасафовна Лазаренко (рис. 1) получили авторское свидетельство на изобретение № 70010 “Способ обработки металлов и других токопроводящих материалов” [5].

Это событие явилось началом принципиально новой эпохи в тысячелетней истории технологии обработки материалов.

До открытия Б.Р. и Н.И. Лазаренко металлические изделия заданной формы получали преимущественно с помощью обработки резанием; обработки давлением; заполнения жидким металлом полости формы, соответствующей по конфигурации детали (литейное производство); сварки. Эти методы обработки в большинстве случаев удовлетворяли условиям производства, использующего в качестве конструкционных и инструментальных материалов железоуглеродистые сплавы. Однако с появлением в начале прошлого века быстрорежущих сталей (1900 г.), твёрдых сплавов (1925 г.), а затем сверхтвёрдых материалов на основе карбидов, боридов, нитридов [6, 7] остро возникла проблема их обработки. Образовался разрыв между возможностями металлургии (особенно порошковой), создающей материалы с более совершенными свойствами, и методами их обработки. Техника требовала нового метода обработки материалов вне зависимости от их твёрдости, прочности и хрупкости.



Рис. 1. Борис Романович и Наталья Иоасафовна Лазаренко

Этот разрыв устранили советские учёные – супруги Лазаренко, которые предложили для обработки материалов использовать в качестве рабочего инструмента концентрированный поток электронов, возникающий при электрическом разряде. После открытия электроэрозионного метода обработки (ЭЭО) стало возможным не только осуществлять формообразование материалов вне зависимости от их твёрдости, прочности и хрупкости (электроэрозионная размерная обработка – ЭЭРО), но и изменять структуру, фазовый, химический состав поверхности материалов (электроискровое легирование – ЭИЛ), а также получать этим методом порошки заданных размеров (электроэрозионное диспергирование материалов – ЭЭД).

Предложенные после ЭЭО лазерный и электронно-лучевой методы расширили возможности технологии обработки материалов. При использовании этих методов происходят сходные физико-химические процессы, связанные с воздействием концентрированных потоков энергии на вещество [8–11]. Общим для названных процессов является использование концентрированных потоков энергии не только для формообразования поверхностей, но и для их модификации.

Сразу же после открытия метод ЭЭО нашёл практическое применение на одном из оборонных заводов в г. Свердловске, фронт дополнительно получил тысячи снарядов для легендарных “Катюш”.

Широкому распространению метода как в СССР, так и за рубежом способствовали талант и целеустремлённость молодого учёного, а также создание Б.Р. и Н.И. Лазаренко первого в мире электроискрового станка [12]. Б.Р. Лазаренко считал в то время, что в области ЭЭО сделаны лишь первые шаги – “от многогранного процесса было взято лишь то, что лежало на поверхности”.

Тесные рамки небольшой лаборатории — вначале заводской, а затем отраслевой - ограничивали руководителя в проведении работ, связанных с решением всё возрастающих проблем по исследованию процесса ЭЭО и использованию его в народном хозяйстве.

В связи с этим одной из основных задач в послевоенный период стал перевод лаборатории в систему АН СССР, а также создание научной школы.

Только в 1955 г. лаборатория становится самостоятельной организацией союзного значения и переводится в систему АН СССР. Очень плодотворным оказался “академический” период в части создания физико-химических основ процесса ЭЭО, принципиально новых технологий, установок и приборов для осуществления процессов ЭЭО и ЭИЛ.

Однако уже в 1961 г. в соответствии с постановлением правительства ряд институтов технического профиля АН СССР был передан в профильные министерства. Лабораторию Б.Р. Лазаренко перевели именно в то министерство, которое он резко критиковал за недостаточное внимание к методу ЭЭО и срыв планов по выпуску оборудования. Мучительно долго размышлял Б.Р. Лазаренко о судьбе лаборатории и своём будущем. Он понимал, что проводимые научные исследования ведут к новым открытиям и теоретическим обобщениям. И это было только начало в области технологии электрической обработки (рис. 2).



Рис. 2. Б.Р. Лазаренко и аспиранты Н.Г. Андреев, А.Д. Верхотуров, В.С. Сычѳв

Уже в первых работах, да и впоследствии [12–14] супруги Лазаренко неустанно подчеркивали, что “от электричества взято далеко не всё, оно обладает многими возможностями, основанными на использовании более глубоких, ещё не известных свойств”. “Если интенсивно развивать науку об электричестве, то в этой области вновь появится много замечательных открытий, количество которых будет не меньше, чем в прошлом столетии”.

Неукротимая энергия Б.Р. Лазаренко, постоянная генерация новых идей в различных областях знаний от электротехники до биологии, широкая эрудиция, инстинкт великого экспериментатора не терпели узких рамок отраслевых научных организаций, и он переехал в г. Кишинѳв, стал работать в Академии наук Молдавской ССР. Это был трудный выбор – уезжал он один: семья, друзья, ученики остались в родной Москве. С 1961 г. и до последних дней жизни (1979 г.) Б.Р. Лазаренко работал в АН Молдавии директором Института прикладной физики, с 1974-го - вице-президентом, создал институт с опытным заводом, научную школу, известную далеко за пределами СССР. Особое внимание в этот период он уделяет развитию метода ЭИЛ, материаловедческим аспектам формирования поверхностных слоѳв электродов после воздействия искровыми разрядами.

После окончания учебы в МГУ и период работы во Всесоюзном электротехническом институте перед Б.Р. Лазаренко была поставлена задача, связанная с “борьбой против электрической эрозии материалов” и созданием безызносных электрических контактов. После многочисленных, тщательно проведенных экспериментов по изысканию материалов, не поддающихся электрической эрозии, Б.Р. Лазаренко делает вывод о том, что нет физических явлений “вредных”, есть явления недостаточно изученные. А электрическая эрозия – неотъемлемое свойство любых токопроводящих материалов.

Особенностью стиля научной работы Б.Р. и Н.И. Лазаренко является периодическая систематизация экспериментальных данных, которая оформлялась в виде определённых “обобщений”. Начав с нескольких обобщений в первых работах, в одной из последних они предложили уже 37 обобщений, относящихся не только к ЭЭО, но и к важнейшим вопросам, имеющим отношение к прохождению электрического тока через электролит, воздействию электрического тока на живые организмы. Обобщения, изложенные в [14], – это своего рода итог большой теоретической и экспериментальной работы Б.Р. и Н.И. Лазаренко

История открытия и развития метода ЭЭО (Екатеринбург, Москва, Кишинѳв)

Стартом к открытию ЭЭО можно считать исследования Б.Р. Лазаренко, начатые в 1936 г. во Всесоюзном электротехническом институте (ВЭИ), в лаборатории профессора В.В. Усова. В основу этих исследований было положено изучение инверсии электрической эрозии металлов и методов борьбы с разрушением контактов. Завершающий этап этой работы Б.Р. Лазаренко проводил в 1941–1943 гг. в Свердловске (ныне Екатеринбург), куда эвакуировали ВЭИ. Исследования велись совместно с Н.И. Лазаренко.

Было установлено, что за счёт электрической эрозии электродных материалов под действием импульсных разрядов можно получить порошки любых металлов, сплавов и металлических композиций, от легкоплавких до самых тугоплавких. Во-вторых, работа контактной системы в искровой области практически всегда сопровождается перенесением материала электродов с анода на катод, что позволяет электроэрозионным способом получать покрытия почти всеми металлами на токопроводящих материалах. Для этого процесса авторы разработали три типа электродных устройств на основе вибрирующего и вращающихся дискового и щётчного анодов. Следует заметить, что подобные конструкции широко используются в установках для ЭИЛ и в настоящее время.

При изучении влияние плотности тока на скорость образования порошковой массы было обнаружено, что электрод-катод, имеющий меньшую площадь, глубоко врежется в электрод-анод, при этом очень точно копирует на нём свою геометрическую форму и размеры. С помощью вращающегося диска катода, можно разрезать любые токопроводящие материалы. Так было установлено, что электроэрозионное разрушение можно использовать как средство формообразования деталей из любых токопроводящих материалов.

В апреле 1943 года супруги Лазаренко возвращаются в Москву в связи с тем, что из ВЭИ (Свердловск) в НИИ электромеханики (Москва) был переведён отдел профессора А.С. Займовского. И уже в июне 1943-го на Учёном совете ВЭИ Б.Р. Лазаренко защищает кандидатскую диссертацию по теме “Инверсия электрической эрозии металлов и методы борьбы с разрушением контактов”, в которой доказывает, что электроды контактных систем всегда подвергаются электрической эрозии, что является отрицательным фактором для таких устройств, а обнаруженное новое явление копирования формы и размеров катода в материале анода за счёт его электроэрозионного разрушения при искровых разрядах в диэлектрической жидкости позволяет использовать его как метод формообразования деталей из любых токопроводящих материалов.

Здесь уместно привести выдержку из заключительной части первой небольшой книги, посвящённой электрической эрозии (ЭЭ), написанной Б.Р. и Н.И. Лазаренко в 1944 г. [12]: “Мы полагаем, что нам удалось показать, что, работая над фактами вредными и изучая явления разрушительные, можно действие этих отрицательных явлений (электрической эрозии) весьма эффективно использовать в промышленности. Результаты использования электрической эрозии для проведения описанных элементарных процессов (способы электроэрозионной прошивки отверстий различных профилей, резки и гравировки металлов и сплавов, заточки инструмента, очистки и притирки металлических поверхностей и другие. – **Примеч. авторов**) показывают, что при этом мы имеем дело не только с сокращением расхода энергии, материала, рабочей силы и так далее. Более того, здесь со всей очевидностью встаёт вопрос об освоении новых производственных процессов, о внедрении в промышленности новой, во многих случаях единственно возможной технологии...”

Поскольку в основе рассматриваемого способа лежит физический процесс, называемый электрической эрозией металлов, а применяемые для его осуществления электрические импульсы в большинстве случаев характеризуют искровую форму электрического разряда, то авторы уже в первых публикациях о способе дали название этому методу “электроэрозионная обработка металлов” (ЭЭО) [12] или “электроискровая обработка металлов” (ЭИО) [13, 15]. С тех пор под этими названиями он вошёл в литературу, в том числе и зарубежную [16].

Для изучения физических и технологических аспектов данного способа и разработки оборудования для проведения процесса ЭЭО токопроводящих материалов из отдела проф. А.С. Займовского была выделена лаборатория № 7, которую возглавил Б.Р. Лазаренко. Несмотря на тяжёлые военные (1943–1945 гг.), а также первые послевоенные годы, поражает исключительно интенсивная и плодотворная научно-исследовательская и прикладная деятельность создателей способа ЭЭО. Как уже было отмечено в 1944-м выходит в свет их первая книга под названием “Электрическая эрозия металлов” (выпуск 1) [12], ставшая сенсацией в области технологии обработки металлов. В этой первой в мире работе, посвящённой ЭЭО, были намечены основные области использования ЭЭО в технологии машиностроения и приборостроения. Появление через год второй книги (вып. 2) [17], в которой приведены конкретные конструкции станков электроэрозионного действия и описаны основные технологические характеристики электроэрозионного способа обработки металлов, вызвало бурное развитие ЭЭО в технологии машиностроения не только в СССР, но и за рубежом.

За этот же период под руководством Б.Р. Лазаренко небольшой коллектив лаборатории № 7 (она входила в состав НИИ электромеханики) впервые в мире создал ряд образцов электроэрозионных станков для изготовления штампов, гравирования, заточки инструмента,

прошивочно-копировальных работ, резки металла. Эти разработки открыли путь для начала внедрения ЭЭО на промышленных предприятиях страны.

Комплекс работ, выполненных Б.Р. и Н.И. Лазаренко с 1943 по 1945 г., был высоко оценён государством – в июне 1946-го им была присуждена Государственная премия. В газете “Правда” от 27 июня 1946 г. их имена стояли в одном ряду с выдающимися учёными СССР членами-корреспондентами Академии наук СССР М.В. Келдышем (впоследствии президент АН СССР), С.А. Христиановичем, Б.М. Вулом [18].

В июне 1948 г. Б. Р. Лазаренко защитил в Московском высшем техническом училище имени Н. Э. Баумана докторскую диссертацию на тему “Электроискровой способ обработки металлов”. На защите диссертации Б. Р. Лазаренко с присущей ему прозорливостью произнес: “...не может быть причин, которые бы приостановили развитие и движение этого революционного процесса, ломающего существующие представления об обработке материалов. Ему принадлежит будущее, и притом – ближайшее будущее”. Последующий ход развития ЭЭО металлов подтвердил его пророческие слова.

Защита диссертации подвела итог только части намеченных планов по изучению и внедрению в машиностроение и приборостроение ЭЭО. К этому времени большой объём физических и технологических исследований и значительное расширение сферы использования ЭЭО в машиностроении потребовали новой организационной структуры. В 1948 г. в составе НИИ электромеханики была создана Центральная научно-исследовательская лаборатория электрических методов обработки материалов (ЦНИЛ-Электром), которую возглавил Б.Р. Лазаренко. В 1955-м она вошла в систему АН СССР со статусом самостоятельного научно-исследовательского учреждения с непосредственным подчинением президиуму АН СССР. Это было не рядовое событие для становления и развития ЭЭО в стране, и как оно произошло, в своих воспоминаниях о совместной работе с Б. Р. Лазаренко рассказал один из самых первых и талантливых его учеников Борис Никифорович Золотых, впоследствии д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР (рис. 3).



Рис. 3. Б.Н. Золотых, д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР

Он отмечал, что в создании лаборатории ярко проявился огромный организаторский талант Б.Р. Лазаренко [19]. Без активной поддержки, а порой даже при довольно сильном противодействии многих крупных специалистов, определявших в ту пору техническую политику в области развития технологии машиностроения и станкостроения, ему удалось к началу 50-х гг. создать Центральную лабораторию электрических методов обработки, ставшую к 1955-му научно-исследовательским центром общегосударственного значения [18].

К сожалению, с непониманием важности интенсивного развития и широкого использования ЭЭО в машиностроении со стороны некоторых организаций, например Министерства станкостроительной и инструментальной промышленности СССР, его КБ, НИИ и руководящих

специалистов ещё неоднократно будут сталкиваться Б.Р. Лазаренко и его коллектив.

Мы считаем своим долгом затронуть эти негативные явления, казалось бы, не имеющие прямого отношения к теме статьи и к научно-исследовательским и практическим достижениям лаборатории Б.Р. Лазаренко, чтобы читатели поняли и оценили одну из причин, повлиявшую на современное состояние ЭЭО в Российской Федерации в сопоставлении с достижениями в этой области техники в таких странах как США, Япония, Швейцария.

Большой научный задел, наличие молодого талантливый коллектива, все, что Борис Романович успел создать за 1943–1948 гг., и его невероятная работоспособность заложили фундамент дальнейшего развития и практического использования ЭЭО в промышленности. В этой ситуации существенную роль сыграла связь Центральной лаборатории с предприятиями, НИИ и другими организациями, которые осваивали и продвигали ЭЭО в производство. В этом плане уместно привести несколько ярких примеров, показывающих уникальные возможности ЭЭО в промышленном производстве, особенно при серийном и массовом изготовлении изделий. Среди производственников Б.Р. Лазаренко приобрёл единомышленников, которые высоко оценили возможности ЭЭО и стремились к совместной деятельности с её авторами. Уже в 1947-м в Ленинграде инженерами Е.М. Левинсоном и Е.И. Владимировым при участии Б.Р. Лазаренко был создан первый промышленный вариант копировально-прошивочного станка с автоматическим приводом подачи электрода-инструмента. Значительный резонанс вызвала работа (при поддержке ЦНИЛ-Электром) инженеров Ленинградского карбюраторного завода, где электроискровое изготовление отверстий диаметром 0,15 мм в деталях дизельной топливной аппаратуры, взамен механического сверления, использовалось в массовом производстве. Предварительный этап внедрения показал, что замена ручного механического сверления на электроискровую обработку на одном станке снижает брак с 50 до 0,5% при повышении производительности труда в 6 раз, а при использовании полуавтоматических электроискровых установок производительность одного оператора выросла в 300 раз [20]. Более того, позднее в работах Б.И. Ставицкого и его коллег, впервые в мире разработавших в НПП “Исток” технологию и оборудование для прецизионной электроискровой обработки деталей электронных приборов, показано, что этот процесс не только повышает производительность в десятки, а в отдельных случаях - в сотни раз, но и позволяет создавать элементы деталей для новых приборов, которые изготовить другими методами (лазерным, электронно-лучевым, электрохимическим и т.п.) невозможно [21–23]. На тот период это был уникальный технологический прорыв в электронном приборостроении.

Замечательным примером совместной научно-исследовательской и конструкторской работы ЦНИЛ-Электром и НПП “Исток” является создание первого в мире промышленного прецизионного электроэрозионного проволочного станка с числовым программным управлением (ЧПУ мод. 4531). Поток таких разработок и внедрений нарастал очень быстро, так как эффект от использования ЭЭО, как правило, коренным образом менял технологию и культуру производства, а при определённой организации и условий процесса обработки резко повышал производительность изготовления изделий, что высоко поднимало экономическую планку ЭЭО.

Эти отдельные примеры убедительно показывали широкие возможности ЭЭО и необходимость быстрого её внедрения в машиностроение и приборостроение.

Создав принципиально новые способы обработки токопроводящих материалов – ЭЭО и ЭИЛ, супруги Лазаренко понимали, что для глубокого изучения и внедрения в производство этих способов необходимы увлечённые и инициативные, с высоким уровнем подготовки специалисты и единомышленники. Поэтому значительная часть их творческой жизни была связана с организацией научно-технического коллектива, который смог бы реализовать в настоящем и будущем все возможности сделанного ими открытия.

На первом этапе развития ЭЭО (в 1943–1945 гг.) Б.Р. Лазаренко начал создавать научно-технический коллектив на базе Лаборатории № 7. В 1945 г. в НИИ электромеханики была открыта аспирантура, и в лаборатории Б.Р. Лазаренко появился первый аспирант – инженер Борис Никифорович Золотых (см. 3), выпускник физического факультета МГУ, перешедший с авиационного завода в Лабораторию № 7.

Учитывая уровень аспиранта, Борис Романович нацелил его на теоретические и экспериментальные работы физического плана. Б.Н. Золотых предложил модель процесса ЭЭО, основанную на тепловых явлениях (плоских источников тепла), возникающих на электродах при низковольтных импульсных разрядах в жидкости. В начале 1948 г. он защитил кандидатскую диссертацию на тему “О некоторых закономерностях искровой электрической эрозии металлов в жидкой диэлектрической среде”, которая явилась первой работой в области изучения физической

природы ЭЭО металлов.

Следует отметить, что кандидатская и последующая докторская диссертации (1968 г.) Б.Н. Золотых послужили базой теоретических и технологических основ процесса ЭЭО. В этих работах были проведены фундаментальные исследования природы электрической эрозии металлов, на основании которых была разработана общая физическая (феноменологическая) теория ЭЭО и предложены методы расчёта параметров техпроцесса.

Б.Н. Золотых на высоком профессиональном уровне провел экспериментальные исследования явлений на электродах и в межэлектродном промежутке, протекающих при импульсных разрядах в диэлектрических жидкостях. Разработал модели, описывающие энергетические процессы в искровом разряде (тепловые в поверхностных слоях электродов, гидродинамические в межэлектродном промежутке), обосновал физические модели эвакуации материала (претерпевшего фазовые превращения) с поверхности электродов в объём рабочей среды, и удаления твёрдых продуктов эрозии из межэлектродного промежутка. Эти исследования можно отнести к разряду классических. Учитывая роль Б.Н. Золотых, один из ближайших соратников Б.Р. Лазаренко, в становлении и развитии ЭЭО, надо отдать должное Борису Романовичу, не ошибся в выборе одного из самых талантливых своих учеников. К выбору учеников Лазаренко относился очень внимательно и строго. И вместе с тем, как вспоминает Б.Н. Золотых, несмотря на свой далеко не простой характер, никогда не подавлял инициативу сотрудников, давал “зелёную улицу” исследованиям, которые, казалось бы, шли вразрез с его собственными представлениями о сущности тех или иных явлений. И ярким примером этого может служить публикация двух статей, рассматривающих основы ЭЭО с разных позиций, которые напечатали в сборнике работ ЦНИЛ-Электром, изданных АН СССР [24], и поместили рядом. Автором одной из статей был Б.Н. Золотых, другой - Б.Р. и Н.И. Лазаренко, причём ответственным редактором этого издания являлся Б.Р. Лазаренко. Отдав делу становления и развития ЭЭО более 60 лет, Б.Н. Золотых считал лучшими и самыми результативными годы совместной, почти 20-летней работы с Б.Р. Лазаренко.

После реорганизации в системе АН СССР ЦНИЛ-Электром (в 1965 г.) перестал существовать. Центр научных исследований в области новых направлений электрической обработки материалов переместился в Институт прикладной физики (ИПФ) Академии наук Молдавской ССР. Научные разработки и исследования, относящиеся к области физики и технологии ЭЭО, возобновились в Московском институте электронного машиностроения – МИЭМ (ныне Московский государственный университет электроники и математики), на кафедре технологии электронного машиностроения под руководством Б.Н. Золотых. Перейдя на педагогическую работу в МИЭМ и проработав там в течение 40 лет, он подготовил много инженеров и большую группу кандидатов и докторов наук – второе поколение единомышленников Б.Р. Лазаренко.

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, профессор, д.т.н. Б.Н. Золотых за творческий вклад в ракетно-космическую, электронную и атомную технику награждён правительственными наградами и медалями Федерации космонавтики РФ. Подводя итоги творческой деятельности одного из первых и выдающихся учеников Б.Р. Лазаренко, можно сказать, что Б.Н. Золотых решил большую часть задач, сформулированных его учителем. В области изучения физической природы и разработки физической теории ЭЭО он обеспечил на многие годы развитие открытия Б.Р. Лазаренко на базе фундаментальных научных данных. Скончался Б.Н. Золотых 17 апреля 2008 г., на 88-м году жизни.

Физические и теоретические исследования ЭЭО и защита кандидатской диссертации Б.Н. Золотых, выполненные в 1948 г., представляли собой только начальный этап и отдельное направление в комплексном исследовании ЭЭО. Для успешного и быстрого развития и внедрения ЭЭО в практику Борис Романович ставил задачу изучения различных аспектов процесса, в том числе технологических и технических, связанных с разработкой и изготовлением механизированного и автоматизированного оборудования. После защиты диссертационной работы Б.Н. Золотых в Лаборатории № 7 была защищена работа технологического плана Е.А. Володина, а затем – Н.Ф. Фатеева, вызвавшие широкий интерес у производственников. Практически новое направление в ЭЭО пришло с диссертационной работой Б.И. Ставицкого, первая встреча которого с Борисом Романовичем состоялась, когда он был ещё студентом-дипломником в 1950 году.

Проблема специалистов в области ЭЭО материалов стояла очень остро, и для их подготовки в области электрических методов обработки материалов Б.Р. Лазаренко начал читать лекции для студентов Московского авиационного технологического института (МАТИ). Причём с появлением такой специальности Бориса Романовича попросили руководить разработкой учебных планов для чтения курса лекций. После первой лекции его искренне поздравляли с педагогическим дебютом. Б.Р. Лазаренко понимал, что: “...через год эти студенты станут первыми специалистами по электроискровой

обработке, отряд наших единомышленников получит доброе пополнение” [18]. Он не ошибся – пройдут годы, и его дипломник Борис Иванович Ставицкий будет одним из признанных специалистов в области ЭЭО и при поддержке и тесном научном контакте со своим учителем в НПП “Исток” впервые в мире разработает технологию и оборудование для прецизионной электроискровой обработки.

Благодаря трудам Б.И. Ставицкого, Е.В. Холоднова, В.Л. Кравченко, К.К. Гуларяна и других, это направление превратится в самостоятельную отрасль машиностроения, называемой электроискровым прецизионным станкостроением, а её основатели (Б.И. Ставицкий, М.М. Фёдоров, Е.В. Холоднов) удостоятся Ленинской премии.

Завершение формирования и становления научно-технического коллектива (ЦНИЛ-Электрома) в виде мощного научно-исследовательского центра всесоюзного уровня добавили ответственности авторам ЭЭО. Руководство научно-исследовательскими работами в Центральной лаборатории и организацию внедрения ЭЭО в промышленность Борис Романович сочетал с педагогической деятельностью в МАТИ (доцент), а также руководством рядом научно-исследовательских групп в НИИ, с работой в Президиуме АН СССР сначала в качестве учёного секретаря Президиума АН СССР, а затем - исполняющего обязанности заместителя академика-секретаря отделения технических наук АН СССР [18]. В лаборатории ЦНИЛ-Электрома получили развитие исследования воздействия низко- и высокочастотных колебаний непосредственно на процесс электроэрозионной обработки. Обобщение экспериментальных и теоретических исследований в этой области явилось предметом кандидатской диссертации М.К. Мицкевича. Позднее научные основы технологии электроэрозионного формообразования деталей штампов легли в основу докторской диссертации М.К. Мицкевича, а за комплекс выполненных работ коллектив в составе И.А. Бакуто, М.К. Мицкевича, В.К. Малышкина, Ж.А. Мрочка (ФТИ АН БССР), А.Ф. Бабицкого, Е.А. Ржановского был удостоен Государственной премии БССР.

Достаточно точно и полно характеризовал этот период деятельности Бориса Романовича журналист и писатель Б.А. Беленький в книге, посвящённой жизни и творчеству ученого: “Годы работы в президиуме АН в жизни Лазаренко оставили глубокий след. Общение с выдающимися учёными, работа под их руководством обогатили его как учёного и как организатора науки. Большая школа научила многому. А главное – мыслить широко, уметь сосредоточиться на главном, увлекать и вести за собой научную молодёжь” [18].

С конца 1955 г. по февраль 1958 г. Б.Р. Лазаренко командировали в Китай в качестве советника при президенте АН КНР, где он участвовал в разработке перспективного плана развития науки и техники и, безусловно, оказал большое влияние на становление и развитие ЭЭО в КНР. После возвращения ученого в СССР в ЦНИЛ-Электром на стажировку была отправлена группа китайских специалистов (Ху Чун Цзинь из Академии наук Китая, Лю-Цзин Чун из Харбинского политехнического института, Чен Цзэн Цин из Шанхайского коммуникационного управления и еще пять человек). Здесь в течение 1959–1962 гг. постигали теоретические основы и технику ЭЭО материалов.

Китайские инженеры явились второй волной зарубежных специалистов, которые проходили стажировку и научную подготовку в ЦНИИЛ-Электром. В конце сороковых и пятидесятых годов сюда приезжали в основном специалисты из социалистических стран Восточной Европы. Первым зарубежным учеником Лазаренко был талантливый инженер из Чехословакии Индржик Станек. На родине он возглавлял отдел в Научно-исследовательском институте механизации и автоматизации (НИИМА-“VUMA”) в словацком городе Новое Место под Вахом. Досрочно завершил и защитил диссертационную работу под руководством Б.Р. Лазаренко. И, уезжая, сказал: “Ваш метод, шеф, в Чехословакии найдёт широчайшее применение. Смею Вас в этом заверить твёрдо”. И слово своё сдержал. Его активная деятельность на родине способствовала тому, что Чехословакия одной из первых среди стран Восточной Европы начала проводить научные исследования и конструкторские работы в области ЭЭО для станкостроения. Уже к середине 50-х гг. НИИМА разработал более 10 типов электроискровых станков различного назначения, проволочный вырезной электроискровой станок с фотоэлектрическим управлением движением по заданным координатам на Всемирной выставке “EXPO-58” в Брюсселе завоевал главный приз и золотую медаль [25].

К началу 60-х гг. возникло и получило развитие международное сотрудничество в области электрических методов обработки материалов – Международный симпозиум по электрическим методам обработки (ISEM). В организацию и становление этого сотрудничества значительный вклад внесли Б.Р. Лазаренко (СССР), доктор-инженер И. Станек (Чехословакия), профессор, доктор Е. Матиас (Швейцария), доцент М.М. Шушка (Чехословакия), представители других стран. Симпозиум ISEM-1 был организован научно-техническим обществом ЧССР и состоялся в сентябре 1960 г. в Праге. Важную роль в организации симпозиума сыграл И. Станек. Учредителями ISEM-1 были НИИМА и швей-

царская фирма AGIE. Как отметил Б.Р. Лазаренко, когда ведущие специалисты в области электроискровой обработки металлов из 11 стран мира впервые собрались вместе, то этим они засвидетельствовали всеобщее признание электроискровой обработки материалов как новой области электрофизики, имеющей большое теоретическое и практическое значение. Можно условно считать 12 сентября 1960 г. (открытие Первого симпозиума) днём рождения ЭЭО в мировом масштабе.

ISEM обеспечил интенсивный обмен опытом, который способствовал быстрому развитию научных и практических исследований в области ЭЭО материалов, а также помог сохранить деловые и дружеские контакты специалистов в этой области во всём мире. По договорённости симпозиум проводился один раз в три года, и для участников большой честью было участие во многих из них основателей электрических методов обработки материалов супругов Лазаренко.

Много лет спустя – к 60-летию открытия ЭЭО – ученики Б.Р. Лазаренко из КНР прислали статью в журнал “Электронная обработка материалов” [26] об экспериментальных и теоретических исследованиях ЭЭО в Китае. Они отметили большую помощь, оказанную им лично Борисом Романовичем и его сотрудниками в изучении и освоении процесса ЭЭО, а также сообщили о достижениях их страны в этой области: 200 специализированных заводов по изготовлению электроэрозионного оборудования, 200 тысяч промышленных рабочих в этой области, более 15 тысяч станков с ЧПУ выпущено в 2002 г. при ежегодном увеличении 10–20% и т.п. В завершение статьи, авторы написали: “В китайском народе говорят: “Пей воду и не забывай о том, кто вырыл колодец”. Этой народной мудростью ученики Б.Р. Лазаренко очень верно оценили его жизненную и творческую деятельность. Он щедро отдавал свои идеи, знания и опыт всем тем, кто хотел познать суть и возможности его открытия.

Значительную роль в формировании нового научного направления “физика, химия и технология электрической обработки материалов” сыграло издание трудов Центральной научно-исследовательской лаборатории электрической обработки материалов под руководством Б.Р. Лазаренко [27–30], а также сборника “Физические основы электроискровой обработки материалов” под редакцией Б.А. Красюка [30]. Но особое значение в этом отношении имел журнал “Электронная обработка материалов”, созданный Б.Р. Лазаренко [31, 32].

Если вернуться к хронологии развития открытий Б.Р. и Н.И. Лазаренко, то в сороковые и пятидесятые годы география использования ЭЭО и ЭИЛ охватила почти всю страну. Во многих промышленных городах РСФСР, Украины, Белоруссии и других республик Союза на предприятиях, в конструкторских бюро, в НИИ возникали центры по изучению физических основ ЭЭО и ЭИЛ, разработке технологий и оборудования для внедрения этих процессов в производство. Как правило, представители таких центров устанавливали контакты с ЦНИЛ-Электром, изучали ее научные и практические достижения, получали детальные консультации.

После организации лаборатории ЦНИЛ-Электром (в 1948 г.) по сути стала всесоюзным научным центром в области ЭЭО и ЭИЛ, а при ее вхождении в 1955 г. в состав АН СССР осуществляла координацию работ как головная организация [19].

В союзных республиках наиболее крупные центры по комплексному исследованию ЭЭО и ЭИЛ были созданы в Минске в Физико-техническом институте (ФТИ) АН БССР и в Киеве в Институте проблем материаловедения (ИПМ) АН УССР. Позже, в 1964 г. к ним присоединится центр, созданный Б.Р. Лазаренко в Кишиневе в Институте прикладной физики АН МССР.

В Москве основной задачей крупных ведомственных центров, созданных в 50–60-е г., было изучение и разработка технологических процессов и создание оборудования для ЭЭО, достаточно широко были развернуты исследования и разработки в области ЭИЛ, научные и практические результаты которых нашли применение на авиационных и других предприятиях. Всесоюзный институт авиационных материалов (ВИАМ) и Научно-исследовательский институт авиационной технологии (НИИАТ) проводили исследования в содружестве с ИПФ АН МССР, ИПМ АН УССР и Институтом металлофизики АН УССР. Практически это был еще один центр, работающий в области ЭИЛ, расположенный в столице РСФСР.

Развитие метода ЭЭО (Киев, Минск, Хабаровск, Кишинёв, Москва)

Развитие метода ЭЭО в Киеве. Центральным стержнем научных изысканий Б.Р. Лазаренко было использование новых возможностей электрической энергии в различных областях науки, техники, сельского хозяйства. Лазаренко хорошо понимал, что ограниченными силами Института прикладной физики АН МССР эту глобальную проблему не решить. Необходимо привлечь широкий круг учёных, специалистов, работающих в различных направлениях естественных наук, и прежде всего материаловедов.

Особенно тесные отношения у ИПФ АН МССР, возглавляемого Б.Р. Лазаренко, сложились с

Институтом проблем материаловедения АН УССР, где первым зам. директора по науке был чл.-кор. АН УССР, выдающийся материаловед Г.В. Самсонов. Б.Р.Лазаренко и Г.В. Самсонова связывало не только прошлое: оба они москвичи, имели много общих знакомых, друзей. Им пришлось оставить Москву – это была их “внутренняя” эмиграция. Оба обладали мощным научным потенциалом, кипучей энергией, колоссальным трудолюбием, честным и прямым характером. Им было “тесно” в Москве: Самсонов уехал в ИПМ (Киев), а Лазаренко – в АН МССР (Кишинёв). Началом их тесной дружбы стало, прежде всего, сотрудничество в области решения научных проблем, связанных с ЭЭО.

Во второй половине 60-х гг. Г.В. Самсонов стал усиленно заниматься электродным материаловедением, в том числе для ЭЭО, что очень заинтересовало Б.Р. Лазаренко. Несмотря на то что Г.В.Самсонов был известным в мире материаловедом, основателем электродного материаловедения, при встрече с Н.И. Лазаренко (1972 г.) он сказал: “Мы ваши ученики”, что было искренним признанием выдающихся заслуг супругов Лазаренко.

Под руководством Г.В. Самсонова выполнены научные работы по выбору и созданию электродных материалов в Киевском политехническом институте, на кафедре порошковой металлургии, которую он создал и был ее заведующим (по совместительству) [33-35]. Впоследствии создается участок порошковой металлургии на Объединении им. С.П. Королёва (Киев) под руководством ученика Г.В. Самсонова, д.т.н. И.М. Мухи, где разрабатывались и изготавливались электродные материалы для ЭЭРО.

Электродное материаловедение для ЭИЛ начало развиваться под руководством Г.В. Самсонова преимущественно в ИПМ АН УССР, в отделе А.Я. Артамонова [36-39]. Научные работы в ИПМ проводились при совместном с ИПФ АН МССР обсуждении и выполнении экспериментальных и теоретических исследований [40-44]. Ведущие научные сотрудники ИПФ (И.И. Сафронов, А.Е. Гитлевич, В.В. Михайлов и другие) защищали диссертации в ИПМ [45-48], Б.Р. Лазаренко оппонировал диссертации сотрудников ИПМ, например [39]. Разработанные в ИПФ установки для ЭИЛ совместно исследовались и совершенствовались сотрудниками ИПМ.

Более того, по инициативе Б.Р. Лазаренко, по стратегическим направлениям руководство диссертационными работами осуществлялось совместно. Следует отметить, что Б.Р.Лазаренко смело привлекал молодых учёных к руководству диссертационными работами, охотно обсуждал с ними проблемные вопросы науки, не боясь потерпеть “поражения” в споре.

Объединение усилий двух академических институтов (ИПФ и ИПМ) по исследованию воздействия искровых разрядов на изменения свойств обрабатываемых поверхностей, созданию оборудования и электродных материалов требовало выхода на решение практических задач, что было связано с необходимостью подключения отраслевых научных организаций. Такой союз состоялся с институтами ВИАМ (Всесоюзного научно-исследовательского института авиационных материалов) и НИАТ (Научно-исследовательского института авиационной технологии). Были отработаны и внедрены технологии упрочнения ответственных деталей авиационной и оборонной промышленности, отмеченные Премией Совета Министров СССР.

Все это способствовало созданию в СССР электроматериаловедческого центра мирового значения по созданию и получению оборудования и материалов для ЭИЛ. Однако в связи со смертью Г.В. Самсонова (1975 г.), а затем Б.Р. Лазаренко (1979 г.) и распадом СССР надежды на создание такого центра мирового уровня, к сожалению, не оправдались.

Развитие метода ЭЭО в Минске. Исследования в области ЭЭО и ЭИЛ в ФТИ начали проводиться в Лаборатории электрофизики, которой руководил профессор, к.ф.-м. н. Илья Григорьевич Некрашевич, работавший по совместительству зав. кафедрой физики в Белорусском государственном университете БГУ, откуда шли в науку хорошо подготовленные физики.

Тематика лаборатории по проблеме физики электрических контактов исследованиями явлений эрозии материала контактов и его переноса была расширена в изучение физических явлений электрической эрозии материалов как основы принципиально новых методов обработки в двух направлениях – размерного формообразования (ЭЭО) и легирования поверхностей деталей (ЭИЛ).

Для знакомства с работами в области ЭЭО материалов директор ФТИ академик С.И. Губкин направляет в ЦНИЛ-Электром зав. лабораторией И.Г. Некрашевича и к.ф.-м. н. Н.В. Афанасьева. “Они вернулись вдохновлёнными увиденным и, конечно, были очарованы самим автором этого способа, его кипучей энергией”, – так пишет об этом д.т.н., профессор М.К. Мицкевич, один из крупнейших специалистов в области ЭЭО в Белоруссии и в СССР (тогда научный сотрудник Лаборатории электрофизики) [49–50]. К характеристике ситуации, отмеченной М.К. Мицкевичем, следует добавить и высказывание Б.Н. Золотых, который говорил, что Борис Романович умеет увлечь за собой и сделать своими единомышленниками как молодых, только начинающих свой путь, так и маститых

учёных (а ими были И.Г. Некрашевич и Н.В. Афанасьев).

Нельзя не отметить более чем полувековую научно-исследовательскую деятельность Лаборатории электрофизики ФТИ, внесшей значительный вклад в теорию и практику ЭЭО и ЭИЛ. Координация тематики лаборатории осуществлялась ЦНИЛ-Электром АН СССР, которую возглавлял Б.Р. Лазаренко, а исследования физических основ этих методов курировал Б.Н. Золотых.

Наиболее важные результаты Лаборатории электрофизики в области исследования ЭЭО и ЭИЛ дают представления о новых явлениях на электродах и в межэлектродном промежутке, обнаруженных при изучении физических особенностей импульсных разрядов, протекающих в условиях ЭЭО и ЭИЛ, о теоретической интерпретации экспериментальных данных, о разработках оригинальных технологических процессов ЭЭО и ЭИЛ и т.п.; полнее эти достижения описаны в работе М.К. Мицкевича [49].

В Минске проводились успешные работы в области ЭЭО в Физико-техническом институте (ФТИ) АН БССР и Белорусском политехническом институте [49]. Сработавшийся небольшой коллектив лаборатории с первых лет стал вносить существенный вклад в исследовании явления электрической эрозии. Чётко определились два различающихся по методике направления исследований: изучение процессов в единичном сильноточном разряде (И.Г. Некрашевич, М.К. Мицкевич, И.А. Бакуто) и электроэрозионной стойкости материалов по серийной методике (Н.В. Афанасьев, С.П. Миткевич). Кроме того, первое направление дополнялось решением некоторых вопросов электроэрозионной обработки, а второе – исследованием электроискрового упрочнения. Начиная с 1952 г., с уходом Н.В. Афанасьева на кафедру БПИ, работы в лаборатории проводились под руководством И.Г. Некрашевича.

Популярность новых методов обработки материалов привлекла внимание и других лабораторий института. Исследованием структуры поверхности, образующейся после электроискрового упрочнения, занималась Лаборатория металловедения под руководством академика К.В. Горева, а изготовлением ковочных штампов – Лаборатория обработки металлов давлением под руководством академика С.И. Губкина. В БПИ на кафедре физики Н.В. Афанасьев создал группу, которая изучала различные стороны электрической эрозии металлов. В университете на кафедре физики И.Г. Некрашевич создал коллектив, исследовавший физику явления электрической эрозии. В результате накопился значительный объём информации о различных сторонах явления электрической эрозии и освоено несколько технологических процессов, получивших внедрение на заводах Минска.

В 1955 г. была предложена гипотеза о пространственно-временной дискретности электроэрозионного процесса на электродах (И.Г. Некрашевич, И.А. Бакуто). В результате разряда на электроде остаётся интегральный эрозионный след, состоящий из множества мелких кратеров. В дальнейшем эти представления, обобщенные в отношении как видов источника тепла на электроде, так и множества разрядных каналов, получили название миграционной теории явления электрической эрозии металлов.

Особенно следует отметить исследования динамики электродных процессов на электродах с макронеоднородной поверхностью, проводимые с целью поиска путей повышения электроэрозионной стойкости металлокерамических и композиционных материалов. Была использована методика сверхскоростной фоторегистрации быстропротекающих процессов с использованием камеры СФР-2М с дополнительной светосильной оптикой. Совокупность полученной экспериментальной и теоретической информации позволила сформулировать практические рекомендации для разработки эрозионностойких композиционных материалов, а также существенно углубить представления о механизме возникновения и существования электродных пятен, об их свойствах и параметрах. По результатам этих исследований защищена кандидатская диссертация А.И. Бушик (1973 г.).

Благодаря своей оригинальности, новизне, фундаментальности и практической значимости исследования получили известность за пределами СССР, но в должной мере обобщены не были.

По мнению Б.Н. Золотых [19], непосредственного участника всех первых научно-исследовательских работ, проводимых под руководством Б.Р. Лазаренко, пик его научной деятельности и коллектива ЦНИЛ-Электром в области электроэрозионной обработки приходится на 1955–1965 гг. В этот период были выполнены фундаментальные исследования природы электрической эрозии металлов, на основе которых создается общая физическая теория этого явления и разрабатываются методы расчёта параметров техпроцесса ЭЭО. Работы, опубликованные в это время, получили международное признание и послужили основой для создания высокопроизводительного и высокоавтоматизированного оборудования как в СССР, так и за рубежом. Завершившиеся в конце 60-х гг. научные исследования по созданию общей физической (феноменологической) теории электроэрозионной обработки в СССР открыли новые возможности и дали новый импульс в её развитии.

Реальным стало решение задачи широкой автоматизации процесса ЭЭО и создание гибких технологических процессов ЭЭО, позволяющих удовлетворять широкий диапазон требований потребителя. С начала 70-х гг. электроэрозионные станки стали предметом экспорта.

Развитие метода ЭЭО в Хабаровске. После распада СССР центр по исследованию ЭИЛ переместился в созданный в 1991 г. Институт материаловедения ХаБНЦ ДВО РАН в г. Хабаровске [51]. Работы велись в следующих направлениях: исследование физической сущности процесса ЭИЛ (С.Н. Химухин, С.А. Пячин), создание нового оборудования (С.В. Николенко) и новых электродных материалов (Ю.И. Мулин, С.В. Николенко), изучение физико-химических свойств легированного слоя (Ю.И. Мулин, С.Н. Химухин, Л.А. Коневцов).

По тематике ЭИЛ защищены две докторские диссертации (Ю.И. Мулин, С.Н. Химухин) и 11 кандидатских (С.В. Николенко, С.А. Пячин, Д.В. Ярков, С.В. Коваленко, А.Н. Вишневский, А.В. Козырь, Т.В. Глабец, Д.Л. Ягодзинский, М.А. Теслина, Л.А. Коневцов, И.А. Астапов). Кроме того, защищены кандидатские диссертации: А.М. Сундуковым – по ЭЭРО, М.И. Дворником по электроэрозионному диспергированию твёрдых сплавов.

По исследованию процесса ЭИЛ Институт материаловедения тесно сотрудничает с ТОГУ (проф. Ри Хосен, зав. кафедрой “Литейное производство и технология металлов”), где была подготовлена и защищена кандидатская диссертация по ЭИЛ Е.В. Муромцевой, а также с Амурским государственным университетом, где также была защищена кандидатская диссертация по ЭИЛ В.В. Соловьёвым (под руководством проф. В.А. Ким) и Комсомольским-на-Амуре Техническим университетом, где была выполнена и защищена докторская диссертация М.Ю. Сарилыным по ЭЭРО материалов. Осуществляется непрерывное и плодотворное сотрудничество Института материаловедения с Институтом химии ДВО РАН (лаборатория д.х.н. П.С. Гордиенко) по исследованию состава, структуры и свойств электроискровых покрытий.

Развитие метода ЭЭО в Кишиневе (ИПФ АН МССР). Реорганизация сети научных учреждений АН СССР и ее структуры в начале 60-х гг. привела к тому, что в промышленность была передана часть институтов и лабораторий технического профиля, что привело в конечном итоге к тому, что ЦНИЛ-Электром перестал существовать (в 1965 г.) [19]. Страна лишилась крупного академического центра фундаментальных исследований, а вместе с ним – возможности создавать новые технологические направления, а также опытные образцы оборудования в области ЭЭО и ЭИЛ.

Б.Р.Лазаренко понимал, что узкие рамки отраслевых научных организаций не позволяют вернуть фундаментальные исследования как в области ЭЭО и ЭИЛ, так и в других новых направлениях применения электрофизических процессов. Он был убежден, что решать намеченные научные проблемы можно только в системе Академии наук. При содействии вице-президента АН СССР А.В.Топчиева Лазаренко остается в системе АН, но переезжает на работу в Молдавию.

В 1961 г. Б.Р. Лазаренко избирают действительным членом Академии наук МССР, и он становится директором Института энергетики и автоматики, который после ряда реорганизаций в 1964 г. был преобразован в Институт прикладной физики (ИПФ). ИПФ стал работать по двум крупным научным направлениям, которые условно можно назвать «физическое», состоящее из восьми лабораторий, и «техническое» в составе шести (в дальнейшем – восьми) лабораторий [52]. Организатором, идейным и научным руководителем лабораторий электроискровой обработки материалов (ЭИОМ), импульсной газовой электроники (ИГЭ) был Б.Р. Лазаренко.

При ИПФ был создан Опытный завод с конструкторским бюро (КБ), в 1965 г. начал выходить научный и производственно-технический журнал «Электронная обработка материалов» (ЭОМ), основанный Б.Р. Лазаренко (первый и бессменный главный редактор, вплоть до своей кончины 26.08.1979 г.) С 1979 г. и по настоящее время главным редактором издания является академик М.К. Болога. Журнал переиздается на английском языке в США под названием “Surface Engineering and Applied Electrochemistry”.

Первые два раздела ЭОМ – «Электрическая размерная обработка материалов» и «Электрические методы обработки поверхности» тематически и информационно объединили практически всех специалистов Союза, работавших в области ЭЭО, ЭИЛ, электрохимической обработки и в других сферах науки и производства, где используются концентрированные источники энергии для обработки материалов (лазерная, плазменная, электронно-лучевая обработка и т.п.), а также из-за рубежа, учеников и сподвижников Б.Р. Лазаренко. Журнал стал важным источником информации по новым электрическим методам обработки материалов, исследования по которым были начаты в ИПФ по инициативе Б.Р. Лазаренко – по электрическим процессам в технике и химии, обработке биологических объектов и пищевых продуктов, оборудованию и приборам из отмеченных выше и смежных областей науки, обмену опытом работы в различных направлениях исследований по тематике журнала.

Исследования по электродинамической теории ЭЭО Борис Романович начал ещё в период становления процесса в Москве, и эти работы были успешно продолжены в лаборатории ЭИОМ.

С целью расширения сферы использования электрической эрозии для обработки неметаллических материалов в лаборатории ИГЭ были начаты исследования особенностей электроэрозии некоторых групп монокристаллов полупроводников и полуметаллов (германий, кремний, соединения A^3B^5 – InSb, GaSb, CdSb, InAs, GaAs, InP, GaP; карбид кремния, Bi, Sb, сплавы Bi-Sb), которые проводились под руководством Б.Р. Лазаренко и С.П. Фурсова одним из авторов этой публикации А.Е. Гитлевичем [46].

Изучались электроэрозионные явления на поверхности полупроводниковых монокристаллов при воздействии импульсных разрядов в жидкости и вариант переноса материала с металлического электрода на поверхность полупроводника с целью формирования омических и выпрямляющих контактов, т.е. осуществлялся процесс ЭИЛ. Следует заметить, что в подавляющем большинстве случаев полярность процесса была обратной относительно ЭИЛ металлов. Было установлено, что электрическая эрозия монокристаллов полупроводника приводит к появлению поликристаллического слоя в зоне воздействия разряда. Дефектность монокристалла в зоне разряда связывалась с пластической деформацией, изучаемой по распределению дислокаций, выявляемых методом избирательного травления. На монокристаллах дислокации можно было наблюдать только после предварительного удаления поликристаллического слоя. Избирательное травление, проведенное сразу после воздействия разряда, не выявило дислокаций вблизи и в области зон поражения монокристалла разрядом. Они обнаруживались только в том случае, когда образцы перед травлением подвергались отжигу. Если кристаллы протравить сразу после воздействия электроискрового разряда, а затем отжечь, то вторичное травление не обнаруживает дислокаций, возникающих в результате электрической эрозии. Это свидетельствует о том, что генерация и движение дислокаций происходят в результате реализации энергии, накопленной в тонком напряженно-деформированном слое кристалла. Удаление этого слоя при травлении устраняет источник дислокаций. Характерно, что минимальная температура отжига $T_{от}$, требуемая для появления дислокаций в зоне электроэрозии, соответствует температуре разупрочнения и началу температурной зависимости микротвердости, обнаруженной при исследовании механизма пластической деформации материалов с ковалентными связями (например, для Ge $T_{от} > 300^\circ\text{C}$) [53].

Используя этот эффект, показали возможность создания локальных p-n переходов в зоне воздействия разрядов за счет того, что диффузия соответствующих элементов в объем монокристалла проходит на большую глубину (диффузия идет по дислокациям, генерируемым напряженно-деформируемым слоем), чем на необработанных участках.

Напряженно-деформированное состояние поверхностных слоев, полученных в результате воздействия импульсных разрядов, служит не только источником дислокаций, интенсифицирующих диффузионные процессы при отжиге, его можно использовать и для генерирования различных типов дефектов в монокристаллах полупроводников [54].

С самого начала изучения и использования ЭИЛ авторов этого метода интересовал механизм ограничения толщины формируемого слоя на катоде (детали). Достаточно большой круг основных (базовых) исследований по ЭИЛ впервые проведен Н.И.Лазаренко [55, 56]. Обоснование ограничения толщины формируемого слоя на катоде связывалось с химическим взаимодействием материалов электродов с элементами межэлектродной среды при ЭИЛ в воздухе с образованием твердых растворов, окислов и нитридов, препятствующих взаимодействию вновь поступающих на катод порций материала анода с уже нанесенными, а также с «охрупчиванием» и разрушением сформированного слоя. В дальнейшем [57] указывалось, что на наличии максимума на кривой массопереноса может сказываться появление и накопление дефектов кристаллической решетки в подложке и нанесенном слое, возникновение напряжений и т.п.

Цикл исследований ЭИЛ в различных межэлектродных средах, проведенный Н.И.Лазаренко [55], показал возможность существенного улучшения количественных (массопереноса) и качественных (равномерность, сплошность, пористость, однородность структуры, уменьшение окислов, нитридов и т.д.) показателей формируемых на катоде слоев при обработке в инертных и восстановительных газах. Но вопросы с ограничением толщины наносимых слоев на катоде и природа этого явления остались открытыми. Это послужило одной из причин проведения научно-исследовательских работ по влиянию вакуума на процесс ЭИЛ.

Эти исследования выполнил аспирант ИПФ С.З. Бакал под руководством супругов Лазаренко. Работа велась в содружестве с ИПМ АН УССР, где был осуществлен ряд совместных экспериментов, обсуждались и корректировались отдельные этапы исследований [58]. Резюмируя этот обширный и

трудоемкий эксперимент (давление в рабочем объеме варьировалось в диапазоне $700\text{--}10^4$ мм рт.ст., а запас энергии при различных режимах ЭИЛ – от 0,1 до 0,9 Дж), отметим: при давлении $100\text{--}10^1$ мм рт.ст. в зависимости от состава материала электродов можно получить покрытия в 1,5–2 раза большей толщины и лучшего качества, чем при нормальном давлении воздуха; для некоторых сочетаний материала электродов (например, анод-молибден, катод-сталь 45) при ЭИЛ без перемещения вибрирующего анода формируются качественные покрытия толщиной до 2 мм, при этом площадь покрытия не превышает диаметр анода; с уменьшением давления в камере повышается качество покрытий: улучшается сплошность, равномерность, уменьшается пористость, количество окислов и других примесей и т.д.

Также был разработан бесконтактный вариант нанесения покрытий при ЭИЛ в вакууме, при котором с помощью электрического поля часть продуктов электроэрозии осаждалась на подставной электрод [59]. Например, получены покрытия из молибдена на алюминии, меди, коваре и т.п.

Впоследствии возник вопрос о продолжении подобных исследований по ЭЭО и ЭИЛ монокристаллов полупроводников с целью изучения обнаруженных явлений на других группах монокристаллов и оценки их практического приложения. Борис Романович посчитал более актуальным сосредоточить усилия на физических и технологических аспектах ЭИЛ, начать работы по созданию новых вариантов ЭИЛ, источников импульсов, механизированного, автоматизированного и специального оборудования для расширения сферы промышленного использования метода. Это было связано с запросами промышленности и возможностью организации выпуска различных типов установок на Опытном заводе (ОЗ), который уже с 1964 г. начал разработку и готовил к выпуску серию установок типа ЭФИ-Электром (модернизированный вариант установки Электром-5, созданной в ЦНИЛ-Электром под руководством Н.И.Лазаренко). В этот же период началась разработка и более мощной установки Электром-25 для ЭИЛ крупногабаритных деталей.

Для интенсивного развития работ в области ЭИЛ в ИПФ и на ОЗ необходимы были специалисты. Проблему молодых специалистов в области ЭЭО, ЭИЛ и других сферах электрофизических методов Борис Романович решил, как и в свое время в Москве. В 1967 г. он начал читать курс лекций по обработке материалов в Кишиневском политехническом институте (КПИ) и уже в конце 60-х и начале 70-х гг. в ИПФ и на Опытный завод пришла большая группа выпускников КПИ (часть из них преддипломную практику и дипломную работу выполняла в ИПФ и на ОЗ). В лабораториях появились молодые инженеры В.В. Михайлов, В.Н. Ткаченко, А.В. Рыбалко, А.М. Парамонов, Н.Я. Парканский и другие. Вскоре В.В.Михайлов, В.Н.Ткаченко, А.В.Рыбалко, позже – Н.Я. Парканский, В.М. Ревуцкий поступили в аспирантуру. Знания, которые они получили, слушая лекции Б.Р. Лазаренко, и увлечение его идеями помогли быстро войти в научно-исследовательский процесс и приступить к выполнению самостоятельных заданий.

Появление новых сотрудников и аспирантов позволило Б.Р. Лазаренко развернуть исследования в области физики, технологии и опытно-конструкторских разработок, связанных с процессом ЭИЛ. С целью тематического объединения работ новых специалистов в июле 1971 г. он издает приказ об организации экспериментально-технологической группы ЭИЛ (руководитель – А.Е. Гитлевич).

В задачи группы входило исследование физических аспектов процесса ЭИЛ, изучение возможности увеличения предельной толщины и улучшения качества формируемых слоев, совершенствование существующих и разработка новых технологических приемов ЭИЛ и т.д. Намечалось проведение совместных работ с Институтом проблем материаловедения АН УССР и Всесоюзным институтом авиационных материалов. Группа ЭИЛ должна была тесно контактировать с Опытным заводом в сфере опытно-промышленных разработок и испытания нового оборудования. В группу входили научные сотрудники А.Е.Гитлевич, В.В.Михайлов, Н.Я. Парканский, В.Н.Ткаченко, В.М. Ревуцкий и др.

Спектр НИР для молодых специалистов был широкий: от исследований в области физики импульсных разрядов, материаловедения металлов и сплавов до создания новых технологических приемов и конструкторских разработок. Б.Р. Лазаренко предусмотрел проведение НИР в области ЭИЛ при творческом содружестве с рядом ведущих институтов Советского Союза, где можно было обсудить широкий круг вопросов ЭЭО и ЭИЛ, получить консультации по специальным проблемам и провести совместные исследования. В этом плане весьма показательной была диссертационная работа В.В.Михайлова «Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов» [47]. Тесное научное сотрудничество с ИПМ АН УССР сыграло важную роль в обосновании тематики, выборе электродных материалов, в изучении закономерностей их электрической эрозии, массопереноса и формирования покрытий. Работа в основном базировалась на использовании в качестве анодов переходных металлов IV–VI и VIII групп, их карбидов и алюминия. Большую помощь на этом

этапе диссертанту оказал ст. науч. сотрудник ИПМ А.Д. Верхотуров. Результаты нашли отражение в публикациях В.В. Михайлова с Г.В. Самсоновым, А.Д. Верхотуровым, Ю.Г. Ткаченко, А.И. Безыкорновым и другими.

Детальными исследованиями особенностей формирования поверхностных слоев при ЭИЛ титана алюминием с использованием вращающихся электродов-инструментов роторного типа (с проволочными или пластинчатыми анодами) была установлена возможность создания сплошных покрытий толщиной 0,5 мм и более (рис. 4), при этом за счет параметров разряда и времени контактирования анода с катодом возможность варьировать фазовый состав покрытия (рис. 5).

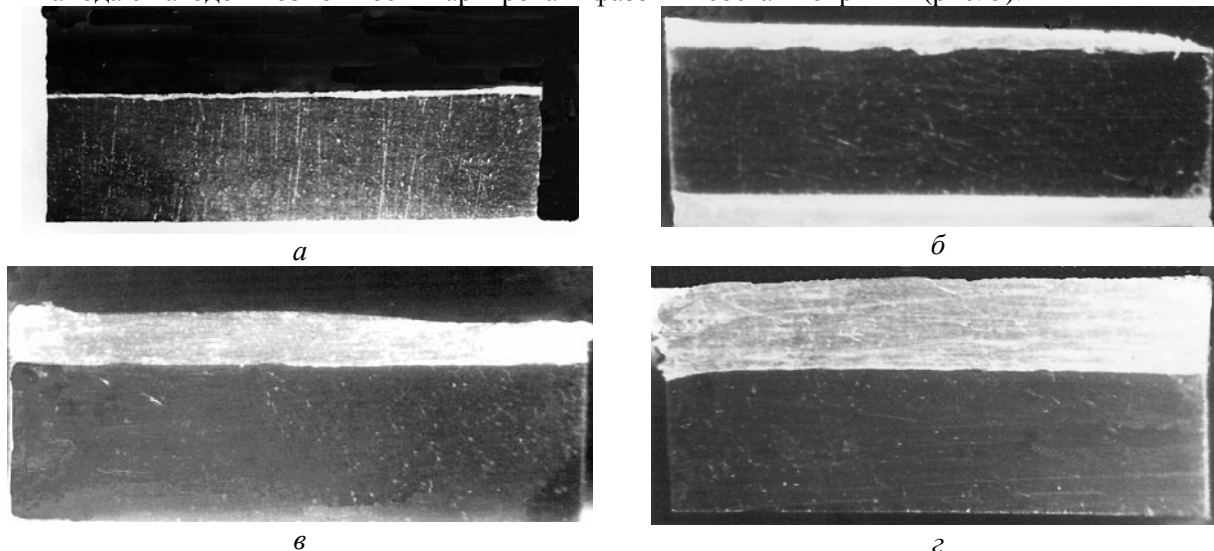


Рис. 4. Зависимость роста толщины слоя алюминия от продолжительности легирования, с: а – 40; б – 120; в – 240; г – 360.

Катод – технический титан ВТ1, вращающийся электрод-инструмент, 6-й режим установки ЭФИ – 10М

Испытания на жаростойкость в диапазоне температур 700–1200°C показали, что покрытия из Al и комбинированные Al +Ni, Al-Cr позволяют защищать титан от газовой коррозии вплоть до 1000°C (например, жаростойкость образцов из сплава титана ВТ6 повышалась в 7–10 раз). Обнаружена также аномально глубокая диффузия (400–800 мкм и более) элементов из сформированных слоев (Cr, Fe, Co, Ni) в основу титана после термодиффузионного отжига в диапазоне температур 850–1200°C.

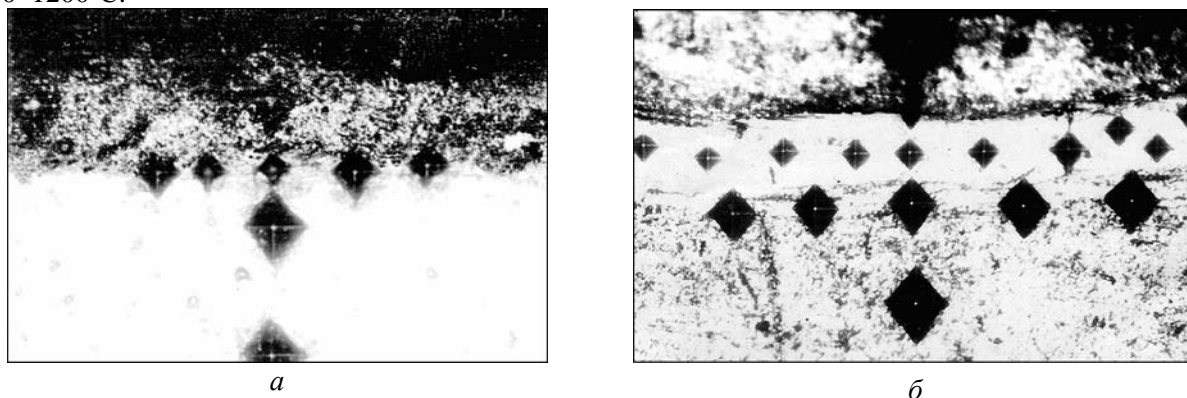


Рис. 5. Микроструктура образцов из технического титана ВТ1, легированных вибрирующим (а) и вращающимся (б) электродами. Энергия разряда – 6 Дж

В дальнейшем с целью более детального изучения этого эффекта установлено, что при обработке ЭИЛ стали и титана с нанесенными на них гальваническими покрытиями из никеля и хрома отжиг в вакууме или химико-термическая обработка (ХТО) в электролитной «плазме» (электролитный нагрев) повышают глубину диффузии в 1,5–2 раза в зонах, где проводилось ЭИЛ [60]. Механизм этого явления связывают с освобождением при отжиге упругой энергии кристаллической решетки, генерированием дислокаций и диффузией примесей по дислокациям. Надо отметить, что в ряде работ явление ускоренной диффузии при отжиге, наблюдаемое при воздействии на металлы ударных волн, пластической деформации, термомеханической обработки и т.п., также объясняется дислокационным механизмом [61].

Практическая ценность этого явления состоит в том, что предварительное воздействие на поверхность металлов импульсных разрядов позволяет в ряде случаев существенно интенсифицировать процессы диффузии при ХТО (при борировании, хромировании и т.п.) (рис. 6) [61]. При варьировании параметров импульсов можно изменять плотность дислокаций в обработанных зонах [62], следовательно, и глубину диффузии при последующем отжиге.

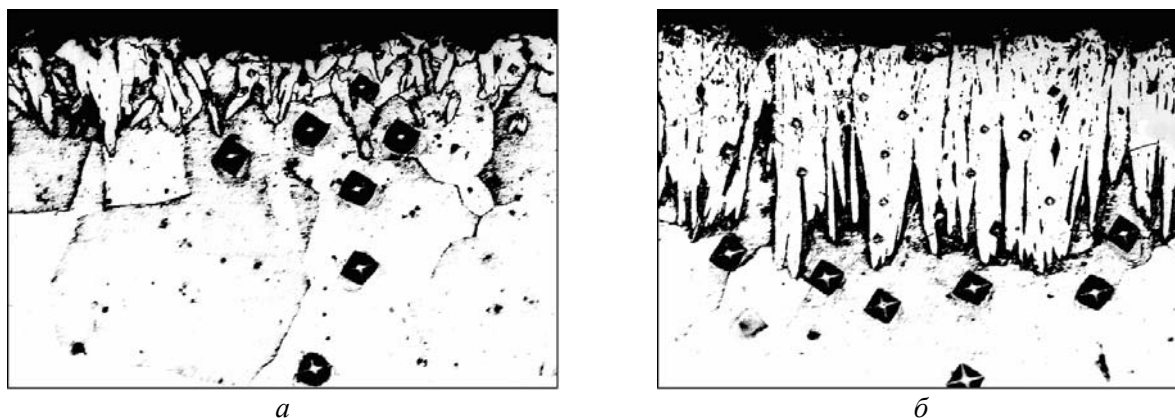


Рис. 6. Микроструктура по сечению образца из Ст. 3, подвергнутого борированию (а) и борированию с предварительным электроискровым легированием (б)

В этом плане эффективным оказался процесс при комбинированной обработке безвольфрамовых твердых сплавов типа КНТ, выполненный под руководством А.Д. Верхотурова [63]. Предварительно осуществив ЭИЛ поверхностей пластин твердых сплавов типа КНТ-16 графитом с последующей химико-термической обработкой в порошковых смесях металлического хрома (или с добавками порошка ПН77Х15С3П5) при температуре 1000-1025°С и времени выдержки 2,5 часа, удалось повысить микротвердость рабочих поверхностей от 1200 до 2000 кгс/мм² на глубину 1,0–1,5 мм. Сочетание высокого уровня микротвердости с высоким сопротивлением окислению при больших температурах позволило увеличить стойкость инструмента из КНТ-16 при точении Ст. 45 более чем в 3,5 раза.

Таким образом, почти одновременно независимые работы выявили возможность использования предварительного электроискрового легирования поверхностей деталей или инструмента для интенсификации диффузионных процессов.

Следовательно, технологические и эксплуатационные исследования, выполненные В.В.Михайловым, подтвердили, что с помощью вращающегося электрода-инструмента можно увеличить производительность ЭИЛ в 3–4 раза, формировать покрытия 100% сплошности при толщине более 0,2–0,5 мм. Изучение трения и износа на примере ЭИЛ сплава титана ОТ4 переходными металлами (Al, Cr, Co, Ni, Ag) и нихромом Х20Н80 позволило выделить группу покрытий Cr, Co, Ag, показавших (по сравнению со сплавом ОТ4) значительно более низкую (приблизительно 25–30 раз) скорость изнашивания, при этом коэффициент трения в широком диапазоне удельных нагрузок (5–40 кг/см²) не превышает 0,2, а несущая способность сформированных слоев достигает 30–35 кгс/мм², причем в вакууме показатели аналогичны [47].

К важному этапу работ этого направления можно отнести исследование возможности применения ЭИЛ для повышения коррозионной стойкости деталей и конструкций из титана и его сплавов. В одной из первых работ [56] Н.И. Лазаренко подробно рассмотрела возможности метода для повышения коррозионной стойкости стали при использовании в качестве анода широкой гаммы материалов, из которых формировался защитный слой. Хотя долговременной коррозионной защиты создать не удалось, в итоге было отмечено, что электроискровая обработка уменьшает активность поверхностного слоя. Конечно, недостатки данного метода при формировании покрытий (сложности при получении сплошных и равномерных покрытий, их высокая шероховатость, неоднородность структурных и фазовых составляющих, пористость и т.д.) существенно затрудняют создание надежной коррозионной защиты.

При анализе работ по коррозионной защите Борис Романович подчеркивал, что в каждом конкретном случае надо учитывать возможности как самого метода, так и особенности и условия коррозионного поведения сформированных ЭИЛ защитных слоев. С этих позиций была предложена совместная работа с Всесоюзным научно-исследовательским институтом по защите металлов от коррозии (ВНИИНК), связанная с коррозионным и электрохимическим поведением покрытий, получаемых ЭИЛ, разработкой технологии и промышленного оборудования для защиты от электрокоррозии

титановых конструкций, работающих в хлоридно-щелочных средах в условиях воздействия анодных токов утечки.

Титан, отличающийся высокой стойкостью в агрессивных средах и широко применяющийся как конструкционный материал в электрохимическом производстве (в том числе хлора электролизом растворов NaCl, где основными технологическими агентами являются растворы хлористого натрия, хлорная вода и влажный хлор), подвергается местной коррозии при воздействии токов утечки, неизбежных в электрохимическом производстве. Оказалось, что одним из возможных путей защиты титана от коррозионного разрушения является применение сплавов на его основе, способных сохранять стойкость при воздействии анодных токов. Для получения таких сплавов и их внедрения в производство была проведена работа по системе Б.Р. Лазаренко – «идея-эксперимент-практика». Идея в том, что процесс ЭИЛ позволяет достаточно быстро создавать поверхностные слои с очень широкой гаммой фазовых и структурных составляющих, причем за счет параметров разряда, продолжительностью обработки и других факторов можно варьировать состав фаз и их количественное соотношение. Исследованиями фазового состава, электрохимических и коррозионных свойств сформированных покрытий можно оценить оптимальный фазовый состав и условия для создания защитного покрытия. Эта идея связана с данными [47] по ЭИЛ титана алюминием и никелем, где в формируемых слоях обнаружены практически все интерметаллиды и окислы систем Ti-Al и Ti-Ni.

На первом этапе [64] изучалось коррозионное и электрохимическое поведение поверхностных слоев титана, подвергнутых ЭИЛ свинцом, вольфрамом, железом, кобальтом и никелем. Результаты позволили сделать вывод, что наиболее перспективна система Ti-Ni, в которой при ЭИЛ образуются интерметаллические соединения TiNi и Ti₂Ni, TiNi₃, смеси окислов титана и никеля, а также твердых растворов титана в никеле. Кроме того показано, что системы Ti-C-Ni (последовательное нанесение TiC и Ni) и TiCo, созданные ЭИЛ, так же как и TiNi, являются анодными материалами, стойкими в хлоридно-щелочных растворах при высокой и колеблющейся плотностях тока и обеспечивающими защиту титана от электрокоррозии в этих средах [65]. В системе Ti-Ni интерметаллидное соединение Ti₂Ni и его окисленная фаза Ti₄Ni₂O определяют стойкость и электрохимическую активность сформированных покрытий. Детальное изучение влияния условий ЭИЛ титана никелем и отжига на фазовый состав поверхностного слоя выявило оптимальные энергетические и временные параметры режимов обработки, при которых создается максимальное количество интерметаллида Ti₂Ni и фазы Ti₄Ni₂O [66]. Экспериментально установлено, что лучшие характеристики защитных поверхностных слоев достигаются при энергии разрядов $W \geq 4-6$ Дж (это запасенная энергия конденсаторов промышленных ручных установок ЭФИ-46 (Элитрон-22 и ЭФИ-23М)), и скорости обработки поверхности при вибрирующих электродах-инструментах – $2 \div 6$ см²/мин.

Эксперименты, проведенные на ручных установках с относительно невысокой производительностью, впоследствии продолжились на механизированных высокопроизводительных установках. Использовалась механизированная установка с вращающимся электродом-инструментом ЭФИ-68, созданная на Опытном заводе ИПФ. При скорости обработки поверхности титана 20 см²/мин были проведены предыдущие исследования системы Ti-Ni. Конечные результаты оказались аналогичными, полученным на ручных установках (например, ЭФИ-23М при скорости 2–5 см²/мин). На этой основе на ОЗ создали механизированную промышленную установку «Антик», позволяющую наносить покрытия на внутренние и наружные цилиндрические поверхности титановых деталей со скоростью до 20 см²/мин. Технология ЭИЛ и установка были освоены на уфимском ПО «Химпром» на основе авторского свидетельства [67], а затем и на других предприятиях Минхимпрома.

Следует отметить несколько важных факторов, способствующих положительному решению рассмотренной задачи. Во-первых, процесс ЭИЛ титана никелем позволял формировать многофазные поверхностные слои на рабочих деталях, где присутствовали интерметаллидные системы титан-никель, в том числе Ti₂Ni и Ti₄Ni₂O, ответственные за коррозионную защиту титана в хлоридно-щелочных растворах. При этом параметры и условия ЭИЛ (энергия разрядов, время обработки, система электродов-инструментов и т.п.) дают возможность регулировать фазовый состав таким образом, чтобы эти две фазы были преобладающими. Во-вторых, для указанных выше результатов используются достаточно большие энергии ($\geq 4-8$ Дж) и скорости ЭИЛ (≥ 20 см²/мин), что сопровождается большой шероховатостью и несплошностью формируемых покрытий (недостатки ЭИЛ). В данном случае в системе Ti-Ni реализуется не кроющий механизм защиты, а электрохимический [68, 69], поэтому 100% сплошности не требуется. Большая шероховатость создает развитую поверхность, увеличивая допустимую плотность тока на единицу площади, а это положительный эффект.

Подход к формированию коррозионностойких поверхностных слоёв методом ЭИЛ, предло-

женный Борисом Романовичем в совместных работах с ВНИИК, был реализован в дальнейших исследованиях и завершился внедрением в промышленность в начале 80-х годов. Оценки возможностей использования ЭИЛ для коррозионной защиты металлических деталей и конструкций были продолжены в сотрудничестве с Институтом физической химии (ИФХ) АН СССР, в лаборатории коррозии сплавов, руководимой профессором Н.Д. Томашовым, с участием д.х.н. Г.П. Черновой, Л.П. Корниенко, Т.А. Федосеевой, Т.В. Чукаловской, В.В. Бандуркина, Т.Н. Устинской и других.

В ряде работ изучено электрохимическое и электрокоррозионное поведение в растворах 10–40% H_2SO_4 при 20–100°C титана и нержавеющей сталей (X25T, X28H6M2TЛ, X18H10T) при электроискровом легировании палладием и комбинацией хром плюс палладий [69–71]. При оптимальных режимах ЭИЛ нержавеющей хромистых и хромоникелевых сталей, а также титана и его сплавов палладий позволяет значительно повысить их пассивируемость и на несколько порядков коррозионную стойкость, при этом расход палладия не превышает (0,1–1) г/м².

Также изучено анодное поведение поверхностных слоёв в синтетической речной и морской воде системы титан–никель [66], полученных при различных условиях ЭИЛ с последующим отжигом и электролитическим насыщением азотом и углеродом [72–73]. Лучшие результаты выявлены при ЭИЛ и отжиге на воздухе без насыщения покрытия азотом и углеродом. Титан–никелевые поверхностные слои, сформированные методом ЭИЛ, достаточно эффективны по электрохимическим и коррозионным свойствам для анодов в речной и морской воде. В работе [73] предложен экспресс-метод установления ресурса работы неравномерных электроискровых покрытий, который с большой точностью позволяет определять срок их службы в различных условиях коррозии.

Метод ЭИЛ даёт возможность формировать на титане карбидные и нитридные покрытия из компактных электродов-анодов TiC, TiN либо синтезировать их в процессе обработки (для карбидных – с помощью графитового электрода, например, МПГ–6, для нитридных – за счёт азота воздуха или в специальной камере с азотом при ЭИЛ электродом-анодом из титана). В работе [74] исследованы коррозионные и электрохимические свойства сформированных на титане покрытий TiC, TiN, полученные при отмеченных вариантах ЭИЛ. Коррозионные испытания (H_2SO_4 при 80°C) показали, что карбидные и нитридные покрытия, сформированные на титане, повышают коррозионную стойкость на два–три порядка. Карбидные покрытия, созданные путём синтеза, имеют большую коррозионную стойкость и большой ресурс, чем нитридные, нанесённые как из компактных электродов, так и в особенности синтезированные. Эти результаты дают возможность реализовать процесс ЭИЛ для защиты титана от коррозии в кислых неокислительных растворах. Перспективные исследования с использованием ЭИЛ проведены в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (при участии группы ЭИЛ ИПФ АН МССР). При ЭИЛ титана платиной выявлена многофазность формируемых слоёв, связанная с образованием нескольких интерметаллических соединений системы титан–платина, количественное соотношение которых и состав можно регулировать параметрами процесса. Это позволяет достаточно просто и быстро создавать покрытия на титане с определёнными электрохимическими и каталитическими свойствами. Значительная часть исследований по использованию ЭИЛ для коррозионной защиты показывает, что этот процесс в силу ряда особенностей, рассмотренных ранее, наиболее эффективен, когда реализуется протекторный механизм защиты от коррозии. Кроющий механизм при ЭИЛ достаточно трудно реализовать, хотя для ряда материалов при определённых параметрах и условиях формируются сплошные покрытия, как, например, при ЭИЛ титана алюминием вращающимся многоэлектродным инструментом [47].

Для более полной оценки возможностей ЭИЛ больших плоских поверхностей в плане их коррозионной стойкости ИПФ и Опытный завод разработали и изготовили установку типа «Плоскость-3», оснащённую различными источниками импульсов, вибрирующим и многоэлектродным вращающимся инструментом. Образец такой установки был поставлен в г. Ижевск на автозавод, где изучалась возможность использования ЭИЛ для защиты от коррозии относительно больших по площади ($\geq 1m^2$) плоских конструкций автомашин из стали 3 путём формирования покрытий из алюминия или его сплавов. Эту совместную работу провели специалисты автозавода, Ижевского госуниверситета, Физико-технического института Уральского отделения АН СССР [75].

При исследовании отмечалось, что для обработки больших площадей целесообразно использовать многоэлектродный вращающийся инструмент, при этом в качестве анодов из алюминия более эффективны проволочные электроды диаметром 3–4 мм. При изучении коррозионных свойств покрытий из алюминия и сплава алюминий–цинк–магний в камере искусственного климата устанавливался различный механизм коррозии в зависимости от толщины и качества сформированного слоя. При толщине слоя меньше 25–30 мкм и наличии пористости (возможно, и несплошности) защита от коррозии обеспечивается протекторным механизмом. По мере наращивания толщины покрытия до

36–40 мкм и более, ликвидации пористости (неплотности) и увеличении алюмооксидной составляющей слоя, помимо электрохимического, действует и кроющий (экранирующий) механизм защиты от коррозии. Такие покрытия снижают скорость коррозии во влажной атмосфере более чем на два порядка, и их, очевидно, можно использовать для защиты от коррозии в нейтральных электролитах, в морской воде, от подземной и атмосферной коррозии в условиях умеренного, морского и тропического климата. Таким образом, возможности ЭИЛ позволяют реализовать одновременно два механизма коррозионной защиты.

Кроющий механизм защиты от коррозии методом ЭИЛ обоснован в работе А.В. Козыря [76] в Институте материаловедения ДВО РАН. Использовался вибрирующий электрод-инструмент, а коррозионностойкий слой формировался при двухслойном легировании стали 45; наносился хромоникелевый сплав (например, Х20Р80Н), затем чистый хром и никель. Коррозионная стойкость стали 45 в растворе 0,1 Н₂SO₄ повышалась на порядок и более.

В работе Т.В. Глабец [77] часть исследований связана с изучением электрохимических и коррозионных свойств стали 45 при ЭИЛ переходными металлами V–VI, VIII групп. Агрессивной средой служила 0,1; 0,01; 0,001 Н₂SO₄. Величина стационарного электрохимического потенциала стали 45, модифицированной всеми переходными металлами, за исключением ванадия, тантала, гафния, сдвигается в катодную область относительно потенциала нелегированной стали, т.е. анодный процесс растворения металла тормозится. В этом случае определяющую роль в защите от коррозии в агрессивной среде играет физико-химическая природа легирующего материала. Переходные металлы Cr, Co, Ni и некоторые другие могут обеспечить протекторный и кроющий механизм коррозионной защиты стали 45.

Одним из эффективных методов, предотвращающих коррозию металлоконструкций в грунте, является катодная защита (КЗ), которая осуществляется с помощью малорастворимых анодных материалов. В лабораториях электроискровой обработки материалов и гальванических покрытий ИПФ АНМ выявлены возможности формирования методом ЭИЛ покрытий на титане в качестве малорастворимых анодов (МРА) для КЗ. Исследования базировались на результатах, полученных в работах [64–67, 72, 73]. МРА создавались формированием на титане поверхностных слоев в виде гетерогенных смесей и титан-никелевых интерметаллидов, графита и карбидов при определенном количестве углерода в поверхностном слое. Титан-никелевые интерметаллиды обеспечивают электрохимические и коррозионные свойства МРА, дополнительные фазы – графит и карбиды формируют дисперсную структуру, представляющую собой квазиравновесную систему, поверхностная энергия которой близка к нулю, что обеспечивает более высокую коррозионную стойкость анода и более низкое переходное сопротивление [78]. В настоящее время готовятся испытания таких анодов на реальных объектах. Следует отметить, что возможности ЭИЛ в области коррозионной защиты далеко не полностью выявлены. Проведенные исследования показали большие возможности метода для получения покрытий с эффективными электрохимическими и коррозионными характеристиками. Широкое практическое использование ЭИЛ в этом направлении ждет своих решений.

Наиболее важные и сложные задачи, связанные с изучением физических аспектов ЭИЛ и разработкой новых вариантов процесса, увязывались с расширением сферы использования и технологическими характеристиками процесса – повышением производительности, качества и толщины формируемых слоёв, разработкой новых источников импульсов, созданием механизированного и автоматизированного оборудования.

При известных достоинствах ЭИЛ присущи определённые недостатки: невозможность использовать электроды с высоким удельным сопротивлением, трудности нанесения материалов на определённые виды подложки, невысокая производительность, ограниченность толщины формируемых слоёв и т.п. В то же время в этот период значительное распространение в промышленности получили методы нанесения защитных покрытий из порошковых материалов, характеризующиеся высокой производительностью и чрезвычайно широким выбором используемых материалов. Детальный анализ процессов формирования покрытий с заданными свойствами указал на целесообразность создания способа, который бы сочетал достоинства ЭИЛ с большими технологическими возможностями порошкового напыления. Разработка такого способа стала темой исследовательской работы научного сотрудника Н.Я. Парканского [79]. Поисковые эксперименты позволили установить, что оптимальный вариант формирования покрытий из порошковых материалов достигается, когда совместно с низковольтными сильноточными импульсами ($U \sim 50\text{--}400$ В, энергия разряда $W \sim 5\text{--}50$ Дж) при подаче частиц в межэлектродный промежуток (МЭП) под действием сил гравитации на МЭП налагается электрическое поле 0,5–3 кВ/мм. Исследование физических аспектов процесса Н.Я. Парканский провёл на достаточно высоком уровне с помощью скоростной фото- и киносъёмки камерами (это был

наиболее сложный и информационный эксперимент), осциллографированием импульсных разрядов в условиях их инициирования порошком, изучения изменения дисперсности порошкового материала в результате его прохождения через канал разряда, а также анализа следограмм, создаваемых единичными разрядами [80]. Метод позволяет формировать покрытия, используя или только паровую фазу, или систему пар-жидкость; толщина формируемых покрытий может достигать 20–300 мкм и определяется режимами обработки и свойствами используемого материала.

Было показано, что инициирование пробоя МЭП происходит за счёт микроразряда между частицей и катодом. При прохождении частицы порошка через канал искрового разряда наблюдается локальный выброс материала частицы на катод, а количество материала, нанесённого на подложку, зависит как от энергетических параметров процесса, так и от свойств материала частицы и её размера [80]. Наличие большого МЭП (0,3–1,5 мм) приводит к перераспределению энергии разряда между электродами и каналом разряда, что уменьшает эрозию электродов и даёт возможность обрабатывать детали из легкоплавких материалов, например из алюминия и его сплавов. Обработка вкладышей опорных подшипников коленчатого вала из сплава АКЧ никелевым порошком уменьшила их деформацию в 10 раз.

Эта работа явилась пионерской в плане ЭИЛ порошковыми материалами. Было изучено влияние технологических параметров на формирование покрытий из порошковых материалов, физико-химические превращения в сформированных слоях, физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий - остаточные напряжения, усталостная прочность легированных деталей, адгезионные характеристики покрытий, их износостойкость и антифрикционные свойства [48]. Результаты легли в основу опытно-конструкторской разработки института и Опытного завода и изготовления первого опытно-промышленного образца установки типа «Разряд» для формирования покрытий из порошковых материалов [81]. В дальнейшем в течение 6–8 лет установки типа «Разряд» совершенствовались, создавались новые модификации и модели («Разряд-М», «Разряд-2», «Разряд-3»), которые изготавливались ОЗ и поставлялись в различные организации: ВИАМ, НИИАТ (г. Москва), Институт материаловедения ДВО АН СССР (сейчас ИМ Хаб.НЦ ДВО РАН), где и в настоящее время работает «Разряд-3».

На базе первого варианта [79] ЭИЛ порошковыми материалами с наложением на МЭП постоянного электрического поля Н.Я. Парканский и В.М. Ревуцкий при участии А.Е. Гитлевича и В.В. Михайлова создали второй вариант этого процесса с наложением на МЭП импульсного электрического поля [82], что позволило стабилизировать инициирование низковольтного разряда независимо от подачи порошка в МЭП. Этот вариант процесса ЭИЛ использовался в установках «Разряд-1», «Разряд-2», «Разряд-3».

Процесс ЭИЛ на основе порошковых материалов существенно расширил технологические возможности метода (если исходить от базового контактного процесса [57]), так как дал возможность применять большую гамму материалов (в том числе токонепроводящих) и составлять из них различные смеси в любых пропорциях. Варьируя состав и дисперсность порошка, энергетические параметры процесса, удельное время обработки и т.д., можно создавать покрытия с заданным фазовым составом, структурой, пористостью и другими характеристиками. Так, например, при использовании смеси порошков, содержащих 50–60% никеля и 40–50% алюминия, при определённой энергии разряда (18–35 Дж) формируются покрытия, состоящие из наиболее стойких алюминидов Ni_3Al и $NiAl$, обеспечивающие их высокую жаростойкость (до 1500–1600°C) и микротвёрдость (600–680 кгс/мм) [83].

Введение в МЭП порошков ряда металлов (меди, никеля, железа, карбида вольфрама и других) и графита при объёмном отношении компонентов металла к графиту (2...1):1, при энергиях разряда 7,7–48 Дж и удельном времени обработки 1,2–1,8 мин/см² в формируемом покрытии происходит синтез алмазной фазы. При таких условиях ЭИЛ её содержание достигало 20–30%, что обеспечило высокую микротвёрдость формируемых слоёв: из меди – до 2800 кгс/мм²; из никеля и железа – до 3000 кгс/мм²; из карбида вольфрама – до 3600 кгс/мм². Таким образом, методом ЭИЛ с использованием порошковых материалов была показана возможность синтеза алмазной фазы в формируемых слоях, позволяющая значительно повышать твёрдость создаваемых покрытий [84].

Достаточно сложный и эффективный по результатам эксперимент, связанный с обработкой в канале разряда при ЭИЛ порошковой массы урановой руды, обеспечил почти десятикратное увеличение выхода урана [85].

Технология ЭИЛ порошковыми материалами позволяет целенаправленно управлять структурой формируемого слоя. Варьирование энергетическими режимами процесса, расходом порошка, подаваемого в МЭП, даёт возможность создания как плотного покрытия, так и покрытия, обладающего капиллярно-пористой структурой [86]. Эта комплексная работа выполнялась группой ЭИЛ

(Н.Я. Парканский, В.М. Ревуцкий и др.) и сотрудниками Лаборатории электрических методов управления тепловыми процессами ИПФ (Л.М. Молдавский, В.Д. Шкилёв).

Использование импульсного высоковольтного (> 15 кВ) поджига даёт возможность располагать систему электродов (анод-катод) относительно детали таким образом, что образуются два МЭП, обеспечивающих одновременно процесс нанесения покрытия и её электроэрозионную шлифовку, при этом деталь не нуждается в токоподводе [87] и отпадает необходимость иметь двухимпульсный генератор, в котором обычно один импульс используется для формирования покрытия, а второй - для электроэрозионного шлифования. Предложенный способ эффективен для ЭИЛ тонкостенных ажурных деталей.

В НИИАТ была передана и запущена одна из установок типа «Разряд-М», на которой были изучены процессы формирования покрытий из различных материалов, в том числе с высоким удельным сопротивлением (Al_2O_3 , ZrO_2), представляющих интерес для авиационной технологии. Порошковый процесс позволил создать на титановых сплавах и спецсталих качественные и износостойкие покрытия [88]. В результате совместной работы ИПФ и НИИАТ был предложен способ электроискрового нанесения покрытий из порошковых материалов, повышающий производительность существующего процесса почти в 5 раз [89], что отражено в совместных публикациях.

Порошковый процесс позволил получать покрытия, толщина которых превышала в 1,5–2 раза слои, создаваемые при контактном варианте, но явления ограничения толщины слоя (ОТС) имели место и в новом процессе. Изучение влияния удельного времени обработки t на величину остаточных напряжений σ и привеса катода Δm , его периодический отжиг с контролем σ и Δm , а также электронно-микроскопические исследования состояния поверхности выявили комплексное влияние на ОТС (помимо уже известных факторов – хрупкого разрушения, фазовых превращений и т.п.) предварительного напряженно-деформированного состояния верхних зон покрытия и импульсных термических напряжений, возникающих при действии разряда [90]. Эта тема получила дальнейшее развитие в работе [91], где экспериментально и теоретически рассмотрена кинетика разрушения покрытий при электроискровом легировании.

В работах А.И. Михайлюка по исследованию ЭИЛ покрытий на железе, титане, меди при их обработке одноимёнными материалами была выявлена субструктура формируемых слоёв. Использовался метод съёмки в скользящем дифрагмированном пучке, разработанный в Московском Институте стали и сплавов. Согласно исследованиям основной вклад в дефектность структуры вносит дисперсность блоков, величина которых зависит от энергии разрядов. При этом степень упрочнения кристаллической решётки для железа и титана может приближаться к критической. Максимальная микротвёрдость отмечается при энергии разряда соответствующей минимальной дисперсности блоков мозаики 17–20 нм - для железа и титана и 130 нм – для меди; эти результаты получены при анализе механизма ограничения толщины слоя [92].

Исследования Н.Я. Парканского по использованию импульсных разрядов для создания новых технологий многие годы успешно продолжаются в Лаборатории электрических разрядов и плазмы Тель-Авивского университета в Израиле, о чём можно судить по его публикациям [93].

Н.Я. Парканский с аспирантом В.М. Ревуцким изучили порошковый процесс ЭИЛ с импульсным поджигом [82], создали макетный образец установки «Разряд-М» и с помощью скоростной съёмки проанализировали поведение частиц порошка в МЭП при импульсном поджиге [80, 94]. Эти работы открыли путь к новой серии установок типа «Разряд». На установке «Разряд-М» исследовано взаимодействие импульсных разрядов с поверхностью катода в отсутствие порошка. Благодаря этим данным появилась дополнительная информация о состоянии поверхности катода при взаимодействии с частицами порошка; были отмечены элементы многоканальности импульсных разрядов на промежутках больше пробивных и появление на катоде эрозионных следов 1-го и 2-го типа [95–96].

Интересный этап исследования группы ЭИЛ был связан с изучением распределения химических элементов в сформированном слое на катоде и установлением механизма диффузии в твёрдой фазе, наблюдаемой при воздействии импульсных разрядов. При ЭИЛ в процессе формирования поверхностного слоя на катоде происходит интенсивное взаимодействие жидких фаз материала электродов, обусловленных конвективным и гидродинамическим перемешиванием, способствующих установлению между ними химической связи и развитию объёмных процессов само- и гетеродиффузии, образованию интерметаллидов и т.п. Помимо явлений в жидкой фазе, из которой формируется слой покрытия, во многих случаях отмечается диффузия элементов анода в основу - катод в твёрдой фазе.

Эти явления определяют фазовые и структурные превращения, влияющие на свойства формируемых слоёв, и одну из важнейших характеристик ЭИЛ – высокую адгезионную связь покрытия с основой (обрабатываемой поверхностью). Количественный состав и распределение элементов, как

правило, определяются микрорентгеноспектральным анализом [97]. Для предварительной оценки распределения элементов (без использования достаточно сложного и дорогостоящего оборудования) была предложена одна из простейших аналитических моделей, позволяющая при определённых условиях ЭИЛ оценить характер распределения материала электродов в сформированном слое [98].

Более достоверные и полные данные по распределению элементов в поверхностных слоях катода можно получить с помощью разработанного в Институте металлофизики (ИМФ) УССР метода радиоактивных изотопов [99, 100]. Совместно были проведены работы по оценке массопереноса как в зоне, сформированной из жидкой фазы, так и в твёрдой фазе материала катода при ЭИЛ различных материалов (железа, титана). Анализ автордиограмм позволил судить о сплошности и равномерности покрытий в зависимости от режимов обработки, выявить эффекты аномальной диффузии в твёрдой фазе ее объёмный механизм. При этом концентрационные зависимости радиоактивного элемента в твёрдой фазе при ЭИЛ подобны таковым, получаемым при различных видах импульсного воздействия на металлы (многократного лазерного воздействия, электрогидроимпульсной обработки, импульсного магнитного поля, многократного ударного нагружения и т.п.) [97]. На этой основе была предпринята попытка разработать модель массопереноса, позволяющую количественно описать экспериментальные концентрационные зависимости как при ЭИЛ, так и при других видах импульсного воздействия на металлы [97, 99]. Решение этой задачи позволило утверждать, что интенсивность массопереноса в твёрдой фазе прямо пропорциональна плотности теплового потока на границе твёрдой фазы катода. Кроме того, на основании данных работы [99] можно предполагать, что одной из причин высокой подвижности атомов в твёрдой фазе является локальная деформация кристаллической решётки. Значительная часть (особенно математическая интерпретация) описанных исследований выполнена В.Ф. Душенко совместно с В.М. Ревуцким.

Так как в тематику группы ЭИЛ входили задачи, связанные с изучением ограничения толщины формируемых слоёв и разработкой новых вариантов процесса, то в итоге исследований можно было ожидать новых технологий, позволяющих существенно увеличить толщину наносимых слоёв (как минимум в 2–3 раза и более) по отношению к максимальной (~0,1–0,15 мм), получаемой по стандартной технологии. Разработанный вариант ЭИЛ с использованием порошка частично решил эту задачу, и толщина покрытий повысилась в 1,5–2,0 раза.

Увеличению толщины формируемого слоя при ЭИЛ посвящено достаточно много работ с различными технологическими подходами к решению задачи. Наиболее простой вариант связан с использованием относительно высоких энергетических параметров ЭИЛ, например: энергии разряда $W > 10–15$ Дж, рабочего тока $I_p > 20–30$ А, длительности импульсного разряда $\tau_u > 300–400$ мкс. При таком варианте можно получить толщину слоя, равную (по наиболее выступающим частям покрытия) 1–2 мм и более, но при значительном снижении качественных характеристик покрытий (равномерности, сплошности, пористости, изменяется структура, фазовый состав, появляются пригары, окислы и т.п.). Было показано, что использование инертных сред, вакуума, периодического отжига, поверхностно–пластической деформации, подогрева электродов, применение поверхностно–активных веществ и т. п. – все это также влияет на увеличение толщины формируемого слоя. В работе И.А. Бакуто и М.К. Мицкевича [101] было установлено, что при нанесении бронзы, алюминия и других относительно легкоплавких материалов на сталь при определённых режимах обработки и видах движения электрод–инструмента (вибрирующий не перемещающийся анод) удаётся локально получить линейную зависимость привеса катода от времени обработки и формируемые слои толщиной несколько миллиметров ($> 2–4$ мм). Аналогичная зависимость получена В.В. Михайловым [47] при исследовании ЭИЛ титана алюминием с помощью роторного вращающегося электрод–инструмента с проволочным алюминиевым анодом.

Наиболее эффективное и приемлемое для практики решение проблемы “толстых” слоёв было разработано группой ЭИЛ в содружестве с Научно–исследовательским институтом завода “Сибэлектротяжмаш” г. Новосибирска [102–103]. Сочетание ряда условий ЭИЛ, которые влияют на широкий спектр эффектов на электродах (агрегатное состояние переносимого материала анода на катод, температурный режим, структуру и т.д.), позволило формировать покрытия толщиной 1–3 мм из различных сталей, сплавов, никеля, меди, алюминия и других материалов по всей обрабатываемой поверхности детали. По этой технологии ЭИЛ осуществляется с помощью роторных вращающихся инструментов при энергетических параметрах разряда, обеспечивающих перенос материала анода в капельно–жидкой фазе, что создаётся определённой плотностью энергии разряда на торце анода, и с заданным временным интервалом между двумя последовательными разрядами. На этой основе в ИПФ и на Опытном заводе были разработаны механизированные установки типа “Элитрон–354” и “Элитрон–ТСП”, а также технологические процессы для ЭИЛ деталей типа тел вращения, которые существенно

расширили возможности ЭИЛ, особенно в ремонтном производстве [104,105]. На рис. 7 показана первая установка для получения толстых (1–3 мм) покрытий, изготовленная в НИИ завода “Сибэлектротяжмаш” при участии сотрудников ИПФ АН МССР.

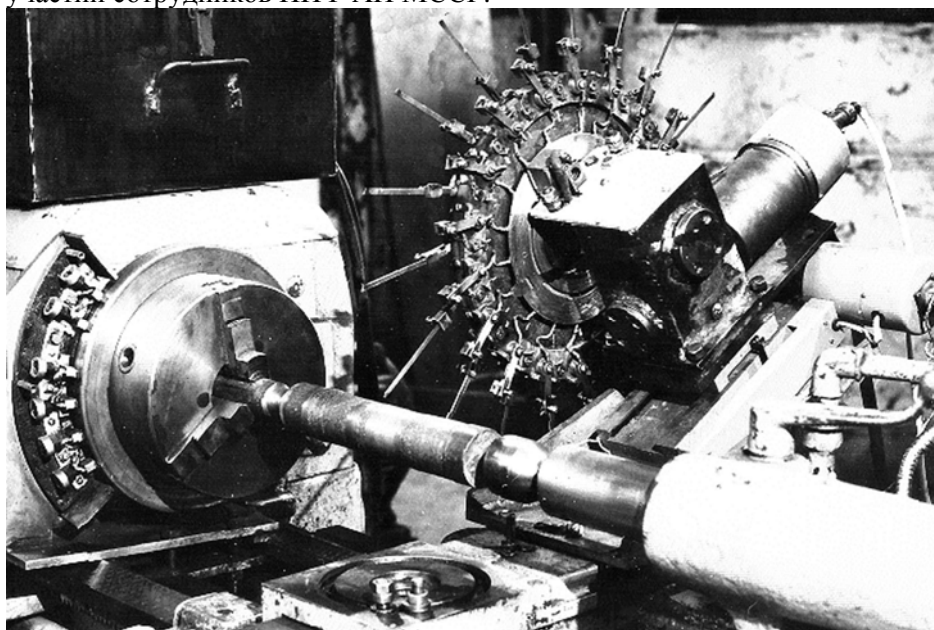


Рис. 7. Механизированная установка для получения толстых покрытий

Разработка и исследование второго варианта формирования покрытий из порошковых материалов с помощью мощного искрового разряда (“МИР”) проведены В.Н. Ткаченко [106]. Анализ физических процессов, сопровождающих “МИР”, показал, что при определённых условиях нагрева и транспортировки порошков для создания покрытий этот вариант может быть альтернативой газопламенному, плазменному, детонационному и другим методам напыления. Покрытия, наносимые наиболее универсальными методами – газопламенным, плазменным напылением, обладают значительной пористостью и недостаточно прочным сцеплением с основой из-за низкой скорости напыляемых частиц. Состав и эксплуатационные свойства покрытий, нанесённых детонационным методом, электрическим взрывом проволочек и фольги, по их качеству существенно выше. Но эти методы не универсальны из-за ограниченной температуры взрывогазовой смеси и технологической сложности у первого и невозможности нанесения материала с большим удельным сопротивлением у второго.

С помощью “МИР” в системе коаксиальных плазменных ускорителей (КПУ) могут быть получены плазменные потоки в широком диапазоне скоростей (от десятков до нескольких тысяч м/с), что в свою очередь позволяет в больших пределах регулировать скорость и температуру напыляемых материалов (до $(1-2) \cdot 10^3$ м/с) и температуры испарения. Такие параметры потоков наносимых материалов обеспечивают формирование покрытий с большой когезионной и адгезионной прочностью, малой пористостью ($< 1-2\%$), высокой плотностью и равномерностью.

Высокие скорости и температуры потоков плазма-порошок обеспечивают прочное сцепление наносимых покрытий с основой. Так, при формировании слоёв из Cu, Ni, WC+ 6% Co на стали 45 прочность сцепления покрытий в 2–2,5 раза выше, чем при газопламенном и плазменном напылении. Покрытия из карбида, титана, хрома, сформированные с помощью “МИР”, повышают износостойкость деталей по сравнению с борированной и закалённой сталью ХВГ почти в 10 раз. Системы “МИР” позволяют также создавать эффективные жаро- и коррозионностойкие покрытия из алюминия и его сплавов, соединений алюминия с никелем и т.п.

Следует отметить, что рассматриваемый метод, как один из наиболее универсальных, даёт возможность моделировать практически все методы формирования покрытий, получаемых из порошковых материалов, - от газопламенных до взрывных, причём не требует транспортирующих газов, так как ускорение и перемещение материалов осуществляются за счёт электродинамических и газодинамических сил, а их нагрев импульсной плазмой обеспечивает широкий диапазон температур частиц - от плавления до кипения. Импульсные плазменные потоки с частицами порошка позволяют формировать покрытия практически из любых металлических и керамических материалов, если они могут быть получены из порошков определённой дисперсности ($\sim 10-100$ мкм). Несмотря на широкие возможности “МИР” для создания технологических процессов нанесения покрытий и обработки поверхностей высокоскоростными плазменными потоками, только в восьмидесятые и девяностые годы появились разработки и исследования в этой области [107–108], хотя еще в 1972 г. Б.Р. Лазаренко в ста-

тье “Плазмоиды – мощный технологический фактор” [109] отметил перспективность подобных технологий.

В соответствии с задачами, возложенными Б.Р.Лазаренко на группу ЭИЛ, практически все ее сотрудники многие годы систематически участвовали в опытно-конструкторских разработках, в наладке и испытаниях новых установок для ЭИЛ, создаваемых как по планам новой техники ИПФ и договорам, так и по плановым разработкам Опытного завода. ОКР, изготовление и испытание серии установок «Разряд» («Разряд 1», «Разряд М», «Разряд 2, 3»), «Плоскость 3», «Плоскость 4», «Серебро», «Серебро 3», «Программа», «Антик» и другие были выполнены по техническим заданиям ИПФ, составленным совместно с сотрудниками ОЗ. Установки «Элитрон-354», «Элитрон-ТСП», «Элитрон-50 и 52» испытывались и доводились до стабильного рабочего состояния при участии специалистов группы ЭИЛ. Многоконтурная установка ЭФИ-87 (следующая модель «Элитрон-180»), разработанная на первом этапе ОЗ, в дальнейшем была модернизирована с помощью сотрудников ИПФ (В.М. Ревуцким и другими) [104]. Некоторые установки ОЗ для серийного производства создавались на базе совместных авторских свидетельств ОЗ и ИПФ, например «Элитрон-52» [105] и т.д. Значительный вклад в совместные разработки с ИПФ внёс руководитель технологического сектора ОЗ В.И. Иванов.

Немногим более чем за 10 лет через группу ЭИЛ (выполнение ОКР, разработок, испытаний и внедрений в производство) прошло свыше 20 типов ручных и механизированных установок, большая часть которых была поставлена заказчикам и запущена в работу. Ряд установок (в основном ручных) выпускался относительно большими партиями (50–100 шт.). Значительная часть результатов НИР группы ЭИЛ совместно с Опытным заводом была реализована в опытных и опытно-промышленных образцах установок и технологиях различных вариантов ЭИЛ, которые в большинстве случаев нашли своих потребителей.

Проблемные направления исследований группы ЭИЛ связаны прежде всего с научным руководством Бориса Романовича, с учетом того, что ещё в ЦНИИ-Электром он возглавлял Отдел новых процессов. Это и отразилось на основных направлениях исследований созданной им группы. Помимо изучения ряда важных для контактного процесса физико-технологических проблем, Борис Романович считал, что разработка новых вариантов ЭИЛ (по существу новых процессов) поможет значительно повысить эффективность и расширить возможности исходного метода, созданного им ещё в 1943 г.

После кончины Бориса Романовича практически все его ученики, уже будучи руководителями аспирантов или научных сотрудников - соискателей учёных степеней, продолжали исследования как в области физико-технологических проблем контактного процесса (диссертационная работа А.И. Михайлюка [92], соруководитель А.Е. Гитлевич), так и новых вариантов ЭИЛ (диссертационные работы А.П. Абрамчука [110], П.В. Перетятку [111] – руководитель В.В. Михайлов, П.А. Топала [112] – руководитель А.Е. Гитлевич).

Тесное творческое содружество с ведущими НИИ СССР в области материаловедения, электрофизики и электрофизических методов обработки, которые рекомендовал Борис Романович, сочеталось (по его же инициативе) с совместными работами лабораторий внутри ИПФ. Многочисленные работы были выполнены с Лабораторией физических методов исследования твёрдого тела (при участии Ю.А. Симонова, Г.И. Димитровой, М.М. Маркус, Г.Ф.Володиной, М.Д. Мазус и других), Лабораторией электрохимической обработки металлов (при участии С.П. Сидельниковой, Л.Н. Андреевой, Ж.И.Бобановой), Лабораторией электрических методов управления тепловыми процессами (при участии М.К. Бологи, Л.М. Молдавского, В.Д. Шкилёва), Лабораторией электрической флотации (при участии К.А. Киселёва). От физической части ИПФ (Отдел статфизики) активное и многолетнее участие в НИР группы ЭИЛ принимал к.ф.-м. н. В.Ф. Душенко. Высокий уровень математической подготовки, широкий кругозор физика-теоретика позволили ему участвовать в теоретических исследованиях и интерпретации большой гаммы физических процессов, протекающих при различных вариантах ЭИЛ. Совместно с сотрудниками группы он опубликовал более десяти научных статей, например [98–100].

В статье, посвящённой столетию со дня рождения Б.Р. Лазаренко (в разделе “Развитие метода ЭЭО в Кишинёве”), рассмотрены научные исследования сотрудников и аспирантов ИПФ, руководителем которых в области ЭЭО и ЭИЛ был непосредственно Б.Р. Лазаренко, а также работы группы ЭИЛ, созданной и руководимой им же. Б.Р. Лазаренко был научным руководителем диссертационной работы М.Я. Любчика “Разработка и исследование полупроводниковых генераторов для питания электроэрозионных установок”.

В ИПФ были выполнены несколько диссертационных работ в области ЭИЛ без прямого участия Б.Р. Лазаренко. Так, научным руководителем работы И.И. Сафронова [45], выполненной в ИПФ

и представленной к защите в ИПМ АН УССР, был член-корреспондент АН МССР Ю.Н. Петров, заведующий Отделом электрохимической обработки металлов. Под руководством заведующего Лабораторией импульсно-газовой электроники С.П. Фурсова были выполнены исследовательские работы по разработке и созданию оборудования для высокочастотного вибрационного ЭИЛ (А.М. Парамонов) [113].

Решение Бориса Романовича в конце 60-х гг. об интенсивном развитии процесса ЭИЛ в ИПФ АН МССР, а также подготовка и выпуск Опытным заводом первых партий промышленных образцов установок для ЭИЛ вызвали интерес и дали толчок к проведению работ, связанных с процессом ЭИЛ в Кишиневском сельскохозяйственном Институте (КСХИ). Можно с большой долей уверенности утверждать, что этому способствовало научное содружество и коллегиальные отношения Бориса Романовича с зав. Отделом электрохимической обработки материалов академиком Ю.Н. Петровым, одновременно заведовавшим кафедрой эксплуатации и ремонта сельхозмашин. Кафедра сопротивления материалов КСХИ (зав. проф. Л.И. Дехтярь) на тот период обладала современной методикой и оборудованием для изучения физико-механических характеристик конструкционных материалов, деталей машин и аппаратов, которые позволяют достаточно надежно определять модуль упругости в неоднородных материалах, остаточные напряжения, усталостную прочность, выносливость валов (в том числе с покрытиями) и т.д. Эти методики и оборудование при непосредственном участии сотрудников кафедры (Л.И. Дехтярь, Д.А. Игнатков и другие) были широко использованы для оценки физико-механических свойств различных деталей, подвергнутых ЭИЛ [114], что давало возможность корректировать процесс с целью получения оптимальных физико-механических характеристик, а также выбирать методы дополнительной поверхностной обработки. Большой объем работ сотрудники кафедры провели совместно с коллегами ОЗ, разработали достаточно важную для практики комплексную технологию (ЭИЛ + выглаживание) восстановления изношенных поверхностей поворотных кулаков автомашин [115], что позволило определить ряд особенностей порошкового ЭИЛ [116]. Упомянутое сотрудничество ИПФ, ОЗ и КСХИ поддерживалось Б.Р. Лазаренко, чтобы доводить разработки института и Опытного завода до стадии надежного промышленного применения.

Развитие метода ЭЭО в Москве

В 40–60-х гг. – период научной деятельности Б.Р.Лазаренко – Москва стала самым крупным и авторитетным центром в области исследований физической природы ЭЭО и ЭИЛ, изучения и разработки принципиально новых технологических процессов для практического применения этих методов и создания оборудования для различных отраслей промышленности. Высокий уровень состояния и развития ЭЭО и ЭИЛ объясняется прежде всего тем, что Москва была столицей СССР, где располагалась значительная часть академических и ведомственных НИИ (в том числе военно-промышленного комплекса), Ведущие ВУЗы, опытно-конструкторские бюро основных министерств технического профиля, а также ряд крупных гражданских и оборонных предприятий.

Для многих из этих организаций открытия Б.Р. и Н.И.Лазаренко представляли принципиально новые направления обработки материалов, требовавшие широких теоретических, экспериментальных и практических изысканий. Как известно, ведущей организацией в этом направлении в Союзе была ЦНИИЛ-Электром, которая практически являлась Всесоюзным научно-исследовательским центром в области ЭЭО и ЭИЛ на академическом уровне. Для конкретных промышленных разработок и использования в основном ЭЭО непосредственно на предприятиях были сформированы крупные отделы в научно-производственных объединениях «Техномаш» и «Исток», в Научно-исследовательском институте авиационной технологии (НИИАТ), в Московском машиностроительном объединении «Салют», в проектно бюро по станкам и оборудованию «ОКБСА», экспериментальном НИИ металлорежущих станков «ЭНИМС», а также в других научно-технических коллективах ряда отраслей промышленности, где ЭЭО позволяла выйти на новый технологический уровень производства и была экономически эффективна.

Что касается процесса ЭИЛ, то наиболее широкие и детальные НИР проводились в ЦНИЛ-Электроме в отделе Н.И. Лазаренко при творческом участии Б.Р.Лазаренко как директора лаборатории и соавтора метода. Н.И. Лазаренко предложила физическую модель процесса, осуществила цикл исследований, связанных с массопереносом материала анода на катод и с механизмом образования покрытий, а также с влиянием на эти процессы энергетических параметров разряда, межэлектродной среды, особенностей работы электродной механической системы и т.д.

На базе этих исследований разработаны основные технологии формирования различных видов покрытий, обеспечивающих повышение износо-, жаро- и коррозионно-стойкости значительной номенклатуры деталей и инструмента, применяемых в машино- и приборостроении [55–57]. Был отмечен и продемонстрирован большой спектр возможностей ЭИЛ, например его использование в да-

лекой от техники области – прикладном декоративном искусстве [27–30] и хотя Борис Романович не являлся соавтором основных публикаций Натальи Иоасафовны по ЭИЛ, но его тесное участие и поддержка оставались на высоком уровне, как и на начальном пути их творческой деятельности (в 1943 г.)

Публикации Б.Р. и Н.И. Лазаренко в сороковые и в начале пятидесятых годов в области ЭИЛ вызвали большой интерес у специалистов, занимающихся упрочняющими технологиями, восстановлением и ремонтом деталей машин, механизмов и инструмента. Несмотря на некоторые недостатки ЭИЛ, широкие технологические возможности процесса, простота и надежность оборудования, относительно невысокая стоимость и малогабаритность – все это способствовало очень быстрому внедрению ЭИЛ в практику. Стимулом к использованию процесса в промышленности также служил и дефицит запчастей к машинам и механизмам и небольшой ресурс работы деталей (особенно тяжелонагруженных), что было характерно для промышленного производства СССР.

Уже в начале 50-х годов многие московские научно-производственные организации, ОКБ ряда ведомств и отдельные предприятия начали заниматься разработкой технологий и специализированного оборудования для освоения ЭИЛ в своих отраслях производства.

Процесс ЭИЛ интенсивно использовался в Центральном научно-исследовательском институте тяжелого машиностроения (ЦНИИТМАШ, Г.П. Иванов) [117]. Применение более мощных установок, чем созданные в ЦНИЛ-Электром, позволили в 1,5–2 раза увеличить толщину формируемых слоев, восстанавливать и упрочнять крупногабаритные детали (например, бандаж и буксы паровозов, лемехи тракторных плугов и т.п.) при более высокой производительности процесса во время их эксплуатации, хотя при этом снижалось качество (равномерность, сплошность, неоднородность, шероховатость и т.д.) формируемого слоя. Последующая обработка нанесенного слоя поверхностно-пластической деформацией и другими методами позволяла обеспечить требуемые условия и ресурс работы упрочненных или восстановленных деталей.

В эти же годы ряд работ провел А.В. Поляченко [118] по упрочнению и восстановлению деталей и инструмента методом ЭИЛ применительно к предприятиям сельхозтехники. Несколько позже в системе Министерства сельского хозяйства большой объем работ по технологии и модернизации оборудования для ЭИЛ осуществила организация «Ремдеталь» под руководством д.т.н. Ф.Х. Бурумкулова. В настоящее время исследования и разработки в крупном масштабе продолжаются в Государственном научно-исследовательском технологическом институте ремонта машинотракторного парка (ГОСНИТИ) под руководством Ф.Х. Бурумкулова и В.И. Иванова.

С ликвидацией ЦНИЛ-Электром Н.И. Лазаренко перешла на работу в Московский Всесоюзный институт авиационных материалов (ВИАМ), не прекращая исследования в области ЭИЛ применительно к требованиям и технологиям авиационной космической техники, самых передовых и инновационных отраслей машино- и приборостроения. Вместе со своими коллегами (Л.А. Чатинян, В.П. Разумов, О.М. Еган, А.Н. Герман, А.В. Беляков, О.Е. Кестнер, Л.Н. Леонова и другие) Н.И. Лазаренко выполнила серию работ, которые обеспечили использование ЭИЛ в новых отраслях техники при самых жестких технических условиях. Например, был рекомендован процесс ЭИЛ для пар трения без смазки до 800°C при использовании в качестве анодов ряда тугоплавких металлов их карбидов и некоторых боридов, а также алюминия [119]. Созданы технологии процесса ЭИЛ длительноресурсных узлов авиационной техники с применением электродных материалов из бронзы Бр5М (БРОИСМО, БРОИСГРИ). Эти работы показали необходимость в комплексном подходе к разработке технологических процессов ЭИЛ с учетом физических особенностей, выборе электродных материалов и оптимальных энергетических параметров. Убедительным примером такого подхода явилось создание покрытий для узлов трения «Лунохода-1» (Н.И. Лазаренко, О.М. Еган, В.П. Разумов).

Другой центр по внедрению ЭИЛ в авиационные и космические технологии организуется в Научно-исследовательском институте авиационной технологии (НИИАТ), где под руководством В.А. Снежкова были развернуты исследования и разработки технологии для упрочнения и восстановления деталей авиационных агрегатов методом ЭИЛ, создания универсального и специализированного автоматизированного оборудования для осуществления этих технологий, а также использования ЭИЛ в космических изделиях (в том числе на деталях корабля «Буран»). На основе изучаемых процессов ЭИЛ деталей из конструкционных материалов, используемых в авиационных агрегатах и космических изделиях, было показано, что основное влияние на свойства легированного слоя оказывают фазовые превращения и термопластическая деформация, приводящие к формированию высокой плотности дефектов и возникновению остаточных напряжений. В конечном итоге эти явления при определенных условиях являются причиной разрушения сформированного поверхностного слоя де-

тали.

Экспериментально была получена температурная зависимость разрушения электродного материала (хрома) в зоне действия искрового разряда и установлено, что в интервале температур хрупко-вязкого перехода степень его разрушения скачкообразно уменьшается. Разрушение при действии искрового разряда сопровождается акустической эмиссией. Обнаружена корреляция между площадью поверхности раскрывшихся трещин и параметрами акустической эмиссии. Подогрев поверхности, подвергаемой ЭИЛ, до температуры хладноломкости материала электрода-анода, а также обработка в инертной среде уменьшают количество дефектов в сформированном поверхностном слое.

При ЭИЛ сталей, как правило, сформированный слой представляет собой метастабильную систему из материалов подложки и легирующего электрода с большими колебаниями по составу и содержит дисперсные выделения карбидов, нитридов, оксидов. Объективным критерием качества процесса прецизионного ЭИЛ может являться концентрация легирующего элемента в поверхности. Количественная оценка переноса и концентрации легирующего элемента при неразрушающем контроле нанесенных слоев может осуществляться рентгенофлуоресцентным анализом, основанным на возбуждении и регистрации характеристического излучения анализируемого элемента.

С помощью анализа физических особенностей процесса ЭИЛ были разработаны конструкции плавающих, самоустанавливающихся электродов-инструментов, обеспечивающие интенсификацию электроэрозионных процессов в условиях автоматической регулировки межэлектродного промежутка. В результате анализа влияния геометрических и кинематических параметров (скорость и шаг обработки, размер и форма электродов) на производительность и качество процесса созданы технологические схемы, позволившие осуществить устойчивый режим обработки деталей различного типа. На основании проведенных исследований создано универсальное и специализированное автоматизированное оборудование для процесса ЭИЛ, разработаны технологии по упрочнению и восстановлению деталей авиационных агрегатов и космических изделий.

Московские центры по ЭИЛ, созданные в ВИАМ и НИИАТ, работали в тесном контакте, активно сотрудничали с Институтом прикладной физики АН МССР и Институтом проблем материаловедения АН УССР в области физических и технологических исследований, разработки новых вариантов процесса, электродных материалов и оборудования для ЭИЛ, о чем свидетельствуют совместные публикации и изобретения.

Широкий спектр проблем в области ЭИЛ, которые сообща решали эти организации, их совместные исследования и разработки привели фактически к образованию неофициального Всесоюзного центра по научным, технологическим и внедренческим направлениям в области ЭИЛ, обеспечившего решение целого ряда научно-технических задач в различных отраслях машино- и приборостроения.

Однако допущенное отставание в исследовании и практическом использовании метода ЭИЛ (по сравнению с передовыми мировыми державами) требует усиленной работы в этом направлении.

Фундаментальные и прикладные исследования по ЭЭО проводились в научных центрах Днепропетровска, Харькова, Днепродзержинска, Ленинграда, Новосибирска, Нижнего Новгорода и других городов Союза. В конце века страна осталась без научного центра, занимающегося проблемами и перспективным развитием метода ЭЭО и его практическим использованием. Наметилось значительное отставание СССР в использовании электроискровых технологий. В работе [1] отражены причины, которые привели к отставанию России от ведущих мировых держав в области ЭЭО (в том числе в компьютеризации технологических процессов). Указывается, что главная причина отставания от зарубежных фирм – “отрицательное и пренебрежительное отношение чиновников всех рангов к становлению в стране отечественной отрасли перспективного направления”.

Авторы выражают благодарность Л.А. Коневцову (ИМ ХабНЦ ДВО РАН), а также сотрудникам НИИАТ и ВИАМ, кандидатам технических наук В.А. Снежкову, В.И. Ливурдову и Ф.В. Белякову за предоставленные материалы и участие в обсуждении проблем ЭИЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ставицкий Б.И. Из истории электроискровой обработки материалов: почему СССР потерял лидерство в электроискровых технологиях. *Металлообработка*. 2007, (4), 52–56.
2. Голованов Л.В. Соперники резца. М.: *Машиностроение*. 1973. 144 с.
3. Зворыкин А.А., Осьмова Н.И., Чернышев В.И., Шухардин С.В. *История техники*. М.: Изд-во социально-экономической литературы. 1962. 772 с.

4. Верхотуров А.Д., Шпилёв А.М. *Начала материаловедения*. Комсомольск-на-Амуре: КнАГТУ. 2007. 438 с.
5. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Способ обработки металлов, сплавов и других токопроводящих материалов*. А.с. 70010 СССР/Б.И. 1971, (7), с.205.
6. Самсонов В.Г., Винницкий И.М. *Тугоплавкие соединения*. М.: Металлургия. 1976. 560 с.
7. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В. *Сверхтвёрдые материалы*. Киев: Наук. Думка. 1980. 296 с.
8. Анисимов С.И., Имас Я.Л., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. *Действие излучения большой мощности на металлы*. М.: Наука. 1970. 272 с.
9. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. *Лазерная и электроннолучевая обработка*. Справочник. М.: Машиностроение. 1985. 496 с.
10. Физико-химические процессы обработки материалов концентрированными потоками энергии: *Сб. науч. Трудов. ред. А.А. Углова*. М.: Наука. 1989. 268 с.
11. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А. *Эрозия тугоплавких материалов при воздействии концентрированных потоков энергии*. Препринт, Владивосток: Изд-во ДВО РАН. 1987. 64 с.
12. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электрическая эрозия металлов*. (1), М.: Госэнергоиздат, 1944. 60 с.
13. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Физика искрового способа обработки металлов*. М.: РИОЦБТИ, 1946. 76 с.
14. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Изыскание новых применений электричества. *Электронная обработка материалов*. 1977, (5), 5–19.
15. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электроискровой способ обработки металлов*. *Станки и инструмент*. 1946, (12).
16. Лазаренко Б.Р. Электрический способ обработки металлов, сплавов и других токопроводящих материалов. *Электронная обработка материалов*. 1967, (5), 3–19.
17. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электрическая эрозия металлов*. М.: Госэнергоиздат. 1946, (2), 32 с.
18. Беленький Б.А. *И повторить себя в учениках*. Кишинёв: «Штиинца». 1988, 254 с.
19. Золотых Б.Н. Об открытии и развитии электроэрозионной обработки материалов. К 60-летию открытия способа. *Электронная обработка материалов*. 2003, (3), 4–8.
20. Левинсон Е.М. Развитие технологии электроискровой обработки в массовом производстве. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР. 1960, (2), 233–247 (Труды ЦНИЛ-Электром АН СССР).
21. Ставицкий Б.И. Некоторые виды оборудования для прецизионной электроискровой обработки металлов. *Электронная обработка материалов*. 1966, (1), 11–22.
22. Ставицкий Б.И. Современный уровень и перспективы развития электроискровой прецизионной обработки материалов. *Электронная обработка материалов*. 1967, (5), 20–35.
23. Ставицкий Б.И. Электроискровая обработка материалов. Способ Лазаренко на рубеже столетий. *Электронная обработка материалов*. 2000, (5), 25–40.
24. *Проблемы электрической обработки материалов*. ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 5–90.
25. Сенецкий Ладислав. Воспоминания словацких машиностроителей к 60-летию электроэрозионных технологий. *Электронная обработка материалов*. 2003, (2), 86–94.
26. Ли Цзин Чун, Чен Цзэн Цин, Ху Чун Цзинь, Ю Цзя Шань. Путь искры электроэрозионной обработки материала в Китае будет более ярким! *Электронная обработка материалов*. 2003, (2), 95–96.
27. *Электроискровая обработка металлов*. ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР, 1957. (1).257 с.
28. *Электроискровая обработка металлов*. ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР. 1960. (2). 364с.
29. *Проблемы электрической обработки материалов*. ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР. 1960. 248 с.
30. *Физические основы электроискровой обработки материалов*. ред. Б.А. Красюк. М.: Наука. 1966. 60 с.
31. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Библиограф. указатель литературы за 1943–1973 г.г. ред. Б.Р. и Н.И. Лазаренко. Кишинёв: “Штиинца”. 1974. 88 с.
32. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Библиограф. указатель литературы за 1974–1979 г.г. ред. Б.Р. и Н.И. Лазаренко. Кишинёв: “Штиница”. 1981. 62 с.
33. Самсонов Г.В., Муха И.М., Крушинский А.Н. О выборе материала электродов для электроискровой обработки. *Электронная обработка материалов*. 1966, (1), 28–32.

34. Самсонов Г.В., Муха И.М. Закономерности, определяющие износ катода при искровой обработке металлов. *Электронная обработка материалов*. 1967, (1), 17–24.
35. Самсонов Г.В., Муха И.М. Анализ данных по износу материала обрабатываемых электродов. *Электронная обработка материалов*. 1967, (3), 3–13.
36. Артамонов А.Я., Бовкун Г.А., Казаченко М.В., Лемешко А.М. Повышение износостойкости легких сплавов. *Порошковая металлургия*. 1968, (8), 91–94.
37. Бовкун Г.А. *Исследование сопротивления абразивному изнашиванию тугоплавких соединений*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1969. 26 с.
38. Лемешко А.М. *Исследование эрозии электродов при электроискровой обработке тугоплавких металлов и их соединений с углеродом, бором и азотом*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1971. 24 с.
39. Верхотуров А.Д. *Исследование закономерностей процесса электроискрового легирования поверхностей тугоплавкими металлами и соединениями*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1971. 34 с.
40. Сафронов И.И., Струк Л.И., Морозов В.А. Исследование влияния некоторых тугоплавких соединений переходных металлов на ударную вязкость образцов, легированных электроискровым способом. *Электронная обработка материалов*. 1966, (4), 80–83.
41. Сафронов И. И., Середа Н.Н., Морозов В.А. Влияние электроискровых легирующих параметров на твердость и сопротивление износу металлических поверхностей. *Порошковая металлургия*. 1967, (5), 371–375.
42. Верхотуров А.Д., Зайцев Е.А. Закономерности формирования упрочнённого слоя при электроискровом легировании на механизированной установке ЭФИ-66. *Электронная обработка материалов*. 1975, (4), 16–21.
43. Верхотуров А.Д., Сычев В.С., Михайлов В.В. Закономерности эрозии карбидов и боридов при электроискровом легировании и их связь с электронным строением. *Конфигурационная локализация электронов в твёрдом теле*. Киев: Наукова думка. 1975. с. 206–210.
44. Самсонов Г.В., Сычев В.С., Верхотуров А.Д., Михайлов В.В. Закономерности эрозии карбидов и боридов при электроискровом легировании. *Электронная обработка материалов*. 1974, (2), 24–27.
45. Сафронов И.И. *Исследование возможности применения карбидных и боридных соединений титана, ниобия, циркония и хрома в качестве электродов для электроискрового легирования*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1967. 30 с.
46. Гитлевич А.Е. *Исследование особенностей электроэрозии некоторых полупроводников и полуметаллов*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1969. 16 с.
47. Михайлов В.В. *Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1977. 19с.
48. Парканский Н.Я. *Исследование процесса электроискрового нанесения покрытий из порошковых материалов в электрическом поле*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1979. 19с.
49. Мицкевич М.К. Исследование явления электрической эрозии в Белоруссии. К 60-летию электроэрозионного способа обработки. *Электронная обработка материалов*. 2003, (2), 86–50.
50. Мицкевич М.К., Бушик А.И., Бакуто И.А., Шилов В.А., Девойно И.Г. *Электроэрозионная обработка металлов*. Минск: Наука и техника, 1988, 216 с.
51. Верхотуров А.Д., Аблесимов Н.Е., Пячин С.А. Развитие метода электроискрового легирования в институте материаловедения ДВО РАН. *Электронная обработка материалов*. 2000, (6), 41–49.
52. Болога М.К. Исследования и инновации в Институте прикладной физики. Эволюция и достижения. *Электронная обработка материалов*. 2006, (3), 4–91.
53. Трофимов В.И., Мильман Ю.В. О механизме пластической деформации кристаллов с ковалентными связями. *Вопросы физики металлов и металловедение*. Киев: Изд-во АН УССР, 1963, (17), 19–25.
54. Захаров А.Г., Сеченов Д.А., Беспятов В.В., Котов В.Н. Гетерирование дефектов в кремнии при электроискровой обработке. *Электронная обработка материалов*. 1989, (1), 9–11.
55. Лазаренко Н.И. Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде. Сб. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 70–94.
56. Лазаренко Н.И. *Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами*. Сб. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР. 1960. (2) 26–66.

57. Лазаренко Н.И. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. М.: Машиностроение. 1976. 47 с.
58. Бакал С.З. *Исследования процесса электроискрового легирования в вакууме*. Автореф. дис. к.т.н. Киев: Институт проблем материаловедения. 1974. 23 с.
59. Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р., Бакал С.З. *Способ нанесения металлических покрытий*. Авт. св. № 329807 (не публикуется) заявлено 30.10.1969.
60. Михайлов В.В., Дураджи В.Н., Гитлевич А.Е., Андреева Л.Н. Воздействие искрового разряда и электрометной плазмы на поверхностный слой металла. *Электронная обработка материалов*. 1981, (5), 26–28.
61. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Факторович А.А. Об эффекте увеличения глубины диффузии через поверхность, подвергнутую электроискровому легированию. *Электронная обработка материалов*. 1991, (4), 28–30.
62. Михайлюк А.И. Житару Р.П. Особенности механизма пластической деформации электроискровых покрытий и пути повышения их прочностных характеристик при трении. *Электронная обработка материалов*. 2008, (5), 49–56.
63. Верхотуров А.Д. Балов В.П., Гузанов Д.С., Потепова Н.М. Совмещённое поверхностное легирование безвольфрамовых твёрдых сплавов электроискровым и термодиффузионным методом. *Электронная обработка материалов*. 1991, (6), 12–14.
64. Рискин И.В., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Тимонин В.А. Коррозионное и электрохимическое поведение титана с покрытиями, полученными методом электроискрового легирования, в растворах NaCl, насыщенных хлором. *Электронная обработка материалов*. 1978, (6), 25–28.
65. Рискин И.В., Тимонин В.А., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В. Анодное поведение титана с покрытиями, полученными электроискровым легированием в хлоридно-щелочных растворах. *Защита металлов*. 1982, (3), 410–413.
66. Морарь Н.Н., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Рискин И.В. Влияние условий электроискрового легирования титана никелем и отжига на фазовый состав поверхностного слоя. *Электронная обработка материалов*. 1983, (5), 23–26.
67. Рискин И.В., Тимонин В.А., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Кадралиев М.И., Губайдуллин З.Х. *Способ изготовления анода*. Авт. св. № 783365 СССР / Б.И. 1980, № 44.
68. Чернова Г.П., Томашов Н.Д., Федосеева Т.А., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Решетников С.М., Вдовин С.Ф. Повышение пассивируемости и коррозионной стойкости нержавеющей стали X18N10T методом электроискрового легирования поверхности. *Защита металлов*. 1984, **20**(6), 872–875.
69. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Федосеева Т.А., Решетников С.М., Федосеева Т.А., Вдовин С.Ф., Корниенко Л.П. Повышение пассивируемости и кислотостойкости титана и нержавеющей стали путём электроискрового легирования их поверхности палладием. *Защита металлов*. 1979, **15**(6), 651–655.
70. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. *Пассивность и защита металлов от коррозии*. М.: Наука. 1965. 208 с.
71. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Плавник Г.М., Хрусталёва Г.Н., Томашов Н.Д. Влияние условий электроискрового легирования поверхности титана палладием на состав образующих фаз и коррозионную стойкость титана. *Защита металлов*. 1978, **24**(1), 53–59.
72. Томашов Н.Д., Устинская Т.Н., Плавник Г.М., Кожевников А.И., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Дураджи В. Н. Анодное поведение поверхностных слоёв, сформированных при электроискровом легировании титана никелем. *Защита металлов*. 1985, **21**(3), 367–371.
73. Устинская Т.Н., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Абрамчук А.П. Метод определения ресурса работы малорастворимых анодов с электроискровыми титан–никелевыми покрытиями. *Электронная обработка материалов*. 1985, (6), 20–24.
74. Бандуркин В.В., Гитлевич А.Е., Чукаловская Т.В. Электрохимическое и коррозионное поведение карбидных и нитридных покрытий на титане, полученных методом электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1992, (1), 51–54.
75. Вдовин С.В., Махнёв Е.С., Минеева Н.Л., Тарасов В.В., Андреев А.П. Защита от атмосферной коррозии методом электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1988, (6), 15–17.
76. Козырь А. В. *Исследования коррозионностойкости и жаростойкости стали 45, легированной хромоникелевыми сплавами электроискровым методом*. Автореф. дис. к.т.н. Комсомольск–на–Амуре: Амурский гос. технич. ун-т. 2005. 19 с.

77. Глабец Т.В. *Влияние природы легирующих элементов на жаростойкость и коррозионные свойства электроискровых покрытий*. Автореф. дисс. к.т.н. Комсомольск–на-Амуре: Амурский гос. техн. ун-т. 2005. 21 с.
78. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е. Бобанова Ж.И., Сидельникова С.П. *Способ изготовления анода*. Патент № 1705 (13F1) C25B 11/10. Республика Молдова. 1999.
79. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Фурсов С.П., Парканский Н.Я. *Способ электроискрового нанесения покрытий*. А.С. № 509381 СССР/Б.И. 1976. № 13.
80. Лазаренко Б.Р., Парканский Н.Я., Гитлевич А.Е., Ревуцкий В.М. Особенности взаимодействия частиц порошка с разрядом при электроискровом легировании. *Электронная обработка материалов*. 1979, (1), 29–31.
81. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М., Речанник И.С., Покровский А.М., Говберг М.Г. Оборудование для электроискрового легирования металлических поверхностей порошковыми материалами. *Электронная обработка материалов*. 1983, (6), 78–81.
82. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М., Михайлов В.В. *Способ электроискрового нанесения покрытий*. А.С. 837716. СССР /Б.И. 1981, № 22.
83. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я. *Способ нанесения интерметаллидных покрытий*. А.С. 932717 СССР /Б.И.-не публикуется, заявлено 11.07.1980.
84. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я. *Способ формирования покрытий*. А.С. 1121853 СССР /Б.И.-не публикуется/ заявлено 10.05.1983.
85. Парканский Н.Я., Киселёв К.А., Гитлевич А.Е. А. С. 178092 СССР (не публикуется) заявлено 27.07.1981.
86. Гитлевич А.Е., Молдавский Л.М., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М., Шкилёв В.Д. *Способ изготовления тепловой трубы*. А.С. 981814 СССР /Б.И. 1982, № 46 с.
87. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я. *Способ электроискровой обработки токопроводящих поверхностей*. А.С. 965699 СССР / Б.И. 1982.38.
88. Ливурдов В.И., Парканский Н.Я., Гитлевич А.Е., Снежков В.А., Ревуцкий В.М. Структура и эксплуатационные свойства деталей с покрытиями, полученными электроискровым легированием порошковыми материалами. *Электронная обработка материалов*. 1980, (5), 33–35.
89. Парканский Н.Я., Мазур В.А., Гитлевич А.Е., Ливурдов В.И., Снежков В.А., Худяков В.М. *Способ электроискрового нанесения покрытий из порошковых материалов*. А.С. 1089872 СССР /не подлежит опубликованию/ заявлено 4.08.1982.
90. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я., Игнатьков Д.А. Об ограничении толщины слоёв, формируемых в процессе электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1981, (3), 25–30.
91. Парканский Н.Я., Кац М.С., Гольдинер М.Г., Гитлевич А.Е. Кинетика разрушения покрытий при электроискровом легировании. *Электронная обработка материалов*. 1982, (3), 20–23.
92. Михайлюк А.И. *Влияние электроискрового легирования металлических поверхностей на их износостойкость*. Автореф. дис. канд. тех. наук. М.: Институт приборостроения. 1990. 16 с.
93. Parkansky N., Voxman R. I., Alterkop B., Zontag I., Lereah Y. and Barky Z.. Single-pulse ark production of carbon nano tubes in ambient air. *I. Phys. D. :Appl. Phys.* 2004, (37), 2715–2719.
94. Гитлевич А.Е. Топала П.А., В.М.Ревуцкий, Шистик Л.Н. Взаимодействие частиц порошка с каналом импульсного разряда в условиях электроискрового нанесения покрытий. *Электронная обработка материалов*. 1988, (6), 20–25.
95. Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Взаимодействие импульсных разрядов с частицами порошковых материалов. *Всесоюз. конф. «Импульсные методы обработки материалов»*. Минск, 1978. с.24.
96. Гитлевич А.Е., Ревуцкий В.М. Особенности явлений на электродах при низковольтном разряде на промежутках больше пробойных. Там же. Минск, 1978, с. 24.
97. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я. Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985, с.196.
98. Ревуцкий В.М., Душенко В.Ф., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В. О распределении элементов в поверхностных слоях при электроискровом легировании. *Электронная обработка материалов*. 1980, (5), 41–43.
99. Ревуцкий В.М., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Мазанко А.Ф., Фальченко В.М., Душенко В.Ф. Исследование распределения элементов в электроискровых поверхностях с помощью радиоактивных изотопов. *Электронная обработка материалов*. 1981, (6), 29–35.
100. Душенко В.Ф., Гитлевич А.Е., Ревуцкий В.М., Михайлов В.В. О возможном механизме диффузии при электроискровом легировании и других видах импульсного воздействия на металлы. *Электронная обработка материалов*. 1980, (3), 36–39.

101. И.А.Бакуто, И.Г.Некрашевич, М.К.Мицкевич. *Способ электроискрового нанесения покрытий*. А.С. 474418 СССР/Б.И. 1975, №23.
102. Гитлевич А.Е., Золотов А.А., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Потехин К.Ф., Ревуцкий В.М., Чжен Н.А. *Способ нанесения покрытий электрическими разрядами*. А.С. 10866231 – не подлежит публикации. Заявлено 25.03.1983.
103. Чжен Н.А., Золотов А.А., Потехин К.Ф., Максимов Н.Г. Исследование влияния некоторых факторов на интенсификацию механизированного электроискрового легирования металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1982, (4), 26–28.
104. Гитлевич А.Е., Ревуцкий В.М., Коваль Н.П., Хайт М.Л., Корниенко А.И. Возможности повышения производительности процесса электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1984, (5), 28–31.
105. Гитлевич А.Е., Коваль Н.П. *Способ электроискрового легирования*. А.С. 1042265 СССР/Б.И., 1983, №7.
106. Ткаченко В.Н. *Исследование процесса получения покрытий из порошковых материалов с помощью искрового разряда*. Автореф. дис. канд.техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения, 1977, 24 с.
107. Гасин Д.А., Урюков Б.А. Движение и нагрев частиц в коаксиальном ускорителе. *Известия Сибирского отд. АН СССР, сер.техн.наук*, 1985, (16), 92–99.
108. Лукина Г.Н. *Технология нанесения аморфизированных покрытий импульсно-плазменным методом*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Львов: Физико-механический институт им. Г.В.Карпенко. 1991, 18 с.
109. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Плазмоиды – мощный технологический фактор. *Электронная обработка материалов*. 1972, (5), 3–8.
110. Абрамчук А.П. *Разработка и оптимизация процесса поверхностного упрочнения алюминия и его сплавов методом электроискрового легирования компактными и порошковыми материалами*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Институт проблем материаловедения. 1988, 19 с.
111. Перетятку П.В. *Интенсификация процесса электроискрового легирования при воздействии внешних источников энергии*. Автореф. дис. докт. тех. наук. Кишинев: Институт прикладной физики. 2008, 21 с.
- 112.Топала П.А. *Бесконтактное электроискровое легирование металлических поверхностей при использовании порошковых материалов*. Автореф. дис. канд. тех. наук. Кишинев, Институт прикладной физики. 1988. 20 с.
- 113.Парамонов А.М. *Технология и оборудование для высокочастотного вибрационного электроискрового упрочнения деталей и инструмента*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: Киевский политехнический институт. 1986. 16 с.
114. Дехтярь Л.И., Игнатков Д.А., Андрейчук В.К. *Выносливость валов с покрытиями*. Кишинев: Штиинца, 1983, 174 с.
115. Игнатков Д.А., Коваль Н.П., Ханин А.Я., Иванов В.И. и др. Повышение выносливости поворотных кулаков автомобилей, восстановленных электроискровым способом. *Электронная обработка материалов*. 1980, (5), 75–78.
116. Игнатков Д.А., Парканский Н.Я., Дехтярь Л.И. Характеристики упругости, остаточные напряжения и усталостная прочность при электроискровом легировании порошковыми материалами. *Повышение прочности деталей сельскохозяйственной техники*. Кишинев: изд. КСХИ, 1978, с. 27–74.
117. Иванов Г.П. *Технология электроискрового упрочнения инструментов и деталей машин*. Изд. 2-е, Машгиз, 1961, 300 с.
118. Поляченко А.В. *Исследование электроискрового упрочнения как опыт повышения износостойкости деталей тракторов при ремонте*. Дис. канд.техн.наук, Москва, ВИМ, 1953. 23 с.
119. Чатынян Л.А., Лазаренко Н.И. Повышение износостойкости поверхностей трения, работающих при высоких температурах, электроискровым легированием. *Электронная обработка материалов*. 1966, (2), 33–38.

Поступила 19.07.10