

# Влияние коронного разряда на морфологию и интенсивности фотолюминесценции нанокompозитов на основе полипропилена (ПП) и наночастиц диоксида циркония ( $ZrO_2$ )

\*М. А. Рамазанов, Ф. В. Гаджиева, А. М. Магеррамов, У. А. Гасанова

*Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика,  
\*e-mail: [mamed\\_r50@mail.ru](mailto:mamed_r50@mail.ru), [nanomaterials@bsu.az](mailto:nanomaterials@bsu.az)*

Исследовано влияние коронного разряда на структуру и фотолюминесцентные свойства нанокompозитов на основе полипропилена (ПП) и диоксида циркония. Показано, что после поляризации под действием коронного разряда происходит измельчение структурных элементов, увеличивается интенсивность фотолюминесценции, причем увеличение интенсивности зависит от концентрации зарядов. Методом термостимулированной деполяризации (ТСД) изучены величины накопленных зарядов на границе раздела фаз между компонентами нанокompозиций и установлено, что в процессе поляризации на межфазном слое компонентами нанокompозиций ПП+ $ZrO_2$  накапливается большое количество электрических зарядов. Установлено, что за счет приграничных зарядов создается достаточно высокое внутреннее локальное поле и под действием этого поля в диоксиде циркония возбуждаются люминесцентные центры, а это приводит к росту величины интенсивности люминесценции.

*Ключевые слова: фотолюминесценция, коронный разряд, нанокompозиты, полипропилен.*

УДК 537.226.83

## ВВЕДЕНИЕ

Из-за большой химической активности фотоактивные наночастицы, находящиеся в полимерной матрице, проявляют большие межфазные взаимодействия. В нанокompозите, когда размеры наночастиц соизмеримы с надмолекулярным образованием под действием света, макромолекулы полимера могут более эффективно возбуждать в полупроводниковом наполнителе новые дополнительные люминесцентные центры [1–2]. В нанокompозитах, как и в низкомолекулярных соединениях, происходит передача энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. Одним из факторов, обуславливающих эффективность переноса энергии в полимерах, является миграция энергии. Отметим, что для двухфазной нанокompозиционной структуры образование имеет структуру наногетерогенной морфологии [3]. Межфазные взаимодействия между компонентами нанокompозиции можно менять различными технологическими путями. В процессе поляризации нанокompозиции из-за различия максвелловского времени релаксации между компонентами композиции за счет миграционной поляризации на границе раздела фаз могут накапливаться электрические заряды, а эти заряды могут менять межфазные взаимодействия между компонентами нанокompозиций [4]. В связи с вышеуказанными факторами исследование влияния коронного разряда

на структуру и фотолюминесцентные свойства представляет большой интерес.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовался порошок изотактического полипропилена с размером частиц 0,5–1,0 мкм, в качестве наполнителя – наночастицы диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) с размером частиц 21 нм, стабилизированного 3% оксидом иттрия ( $Y_2O_3$ ). Получение нанокompозитов на основе ПП+ $ZrO_2$  было осуществлено путем введения наночастиц  $ZrO_2$  в полимерный раствор [5].

Коронный разряд произведен с помощью электродов «игла-плоскость». Диаметр игл составляет примерно 0,3 мм, а расстояния между иглами и образцами пленки – 1 см. Напряжение зарядки  $U_k \approx 6–9$  кВ, время зарядки 5–10 мин. Толщина образцов – 100 мкм. Перед началом эксперимента образцы тщательно обезжиривались. После этого их помещали на заземленный электрод и при напряжении 6 кВ заряжали отрицательной короной посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии  $6 \times 10^{-3}$  м от поверхности образца.

Морфология нанокompозиций была изучена с помощью атомно-силового микроскопа «Интегра-Прима» (НТ-МДТ, Зеленоград). Для проведения сканирования использованы специальные кремниевые кантилеверы, изготовленные

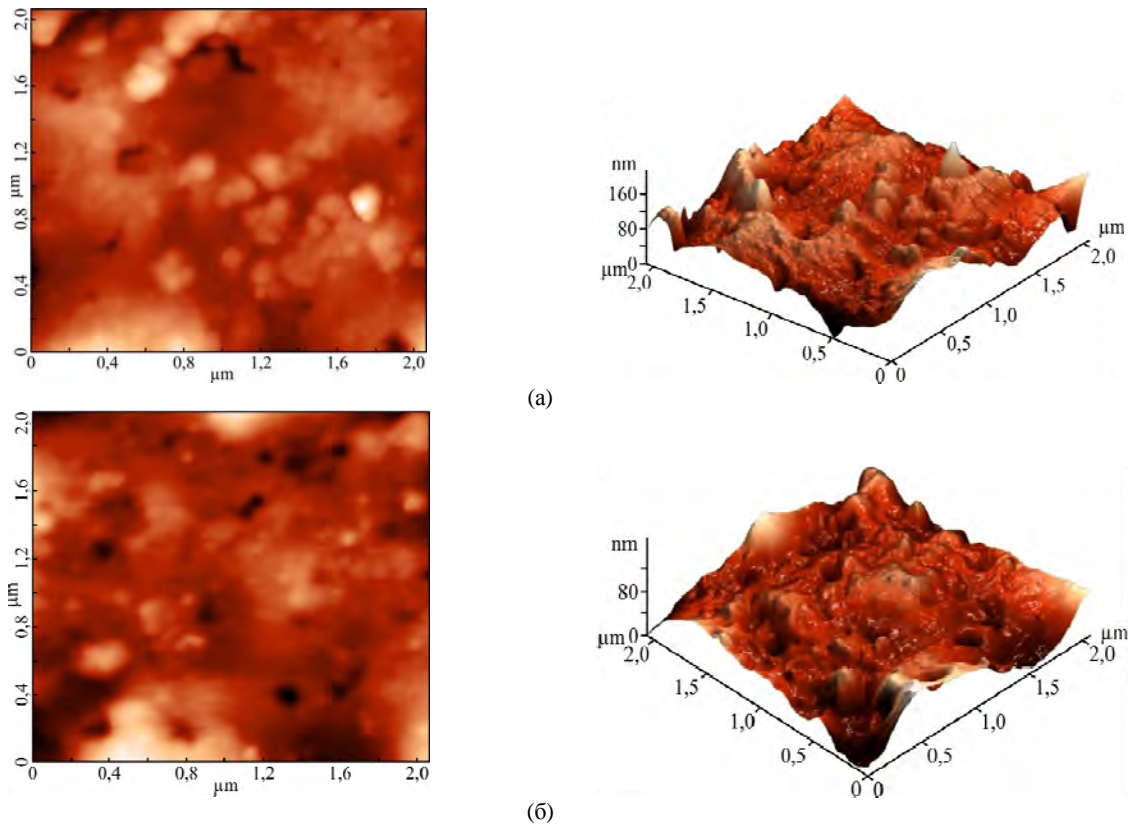


Рис. 1. 2D и 3D изображение нанокomпозиции ПП+5%ZrO<sub>2</sub> до (а) и после (б) поляризации коронным разрядом.

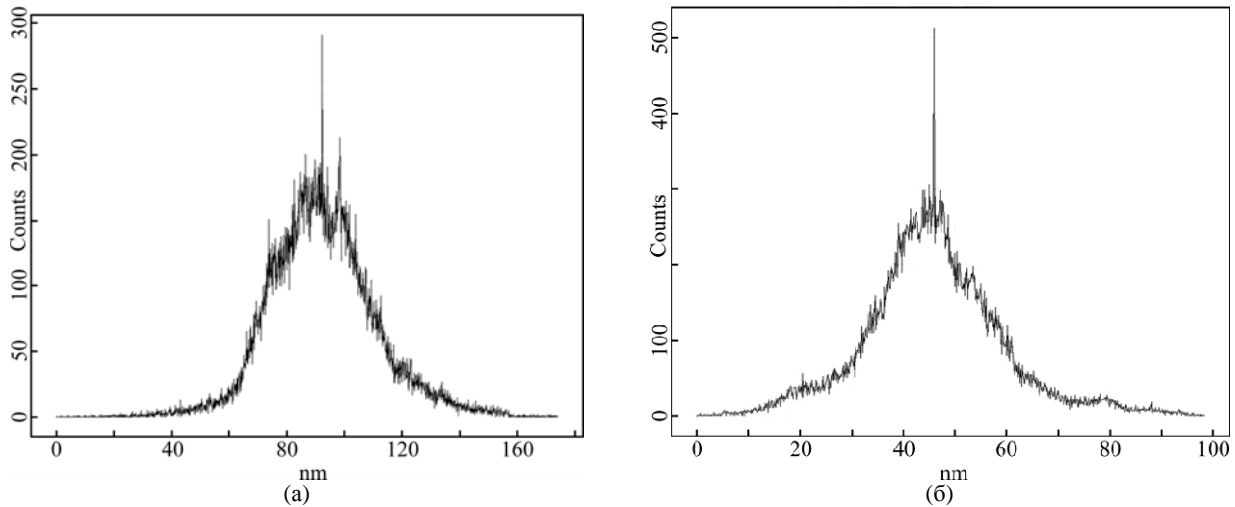


Рис. 2. Гистограмма шероховатости нанокomпозиции ПП+5%ZrO<sub>2</sub> до (а) и после (б) поляризации коронным разрядом.

плазмохимическим методом травления, с радиусом кривизны иглы 20 нм и резонансной частотой 1–5 Гц. Размер области сканирования составлял 2×2 мкм. Измерения выполнены в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе, фиксировалось изменение амплитуды колебаний иглы кантилевера, что определяет топографию поверхности. Скорость сканирования и число сканированных линий на изображении составляют соответственно 1,969 Гц и 256.

Зарядовое состояние и энергия активации зарядов изучены методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [6–8]. Запись тока ТСД проводилась в диапазоне температур 293–523 К при условии линейного роста нагрева со скоростью  $\beta = 6$  гр/мин.

Люминесцентные свойства пленок нанокomпозитов были изучены на спектрофлуориметре Varian CaryEclipse.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы поверхности нанокomпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> до и после поляризации под действием коронного разряда при концентрации ZrO<sub>2</sub> в 5% объемном содержании. На рис. 1 показаны 2D и 3D нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub> до и после поляризации коронным разрядом. АСМ исследование образцов композиций ПП+ZrO<sub>2</sub> показывает, что их рельеф сильно меняется после поляризации под действием

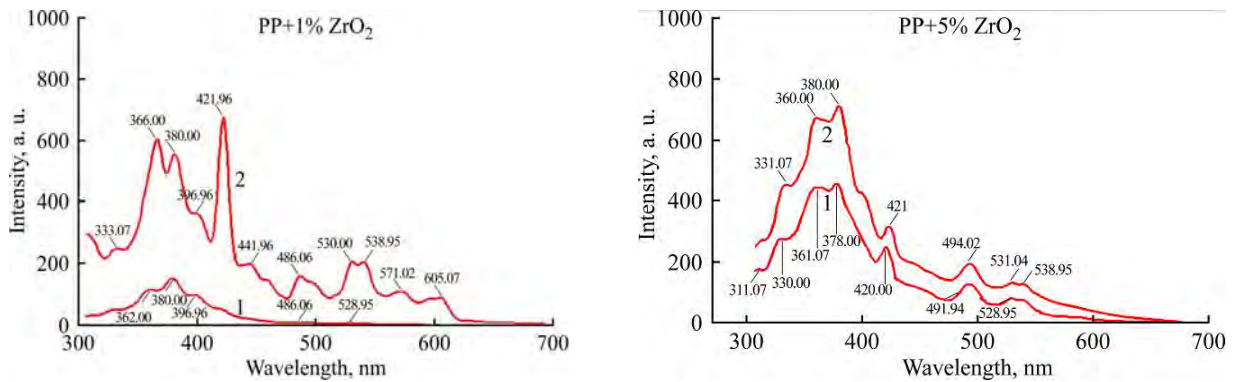


Рис. 3. Спектры люминесценции нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub> при концентрациях 1 и 5% до (1) и после (2) поляризации под действием коронного разряда.

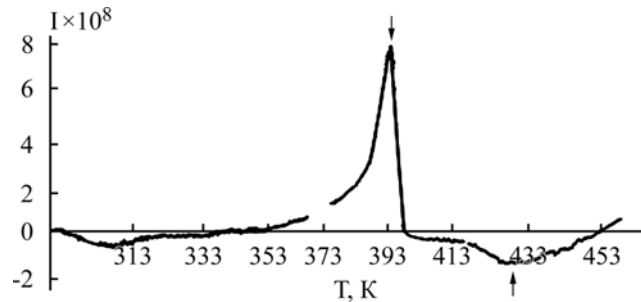


Рис. 4. Кривые ТСД нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub> при концентрации 5% ZrO<sub>2</sub> после поляризации под действием коронного разряда при  $T = 313$  К в течение 5 мин.

коронного разряда. Видно, что на поверхности образцов композиции после поляризации происходят структурные изменения. На рис. 2 показана гистограмма значений элементов изображения и среднеквадратичной шероховатости поверхности композиций ПП+ZrO<sub>2</sub>. Гистограмма неоднородности поверхности показывает, что после поляризации рельеф композиций становится относительно негладким. Среднеквадратичная шероховатость поверхности композиций для неполяризованных образцов составляет 80–120 нм, а для поляризованных – 40–60 нм, то есть после поляризации происходит измельчение структурных элементов. Также Фурье-анализ свидетельствует, что неоднородности рельефа распределены на поверхности равномерно.

Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+ZrO<sub>2</sub> исследованы до и после поляризации под действием коронного разряда при концентрациях ZrO<sub>2</sub> в 1 и 5% объемных содержаниях в диапазоне длин волн 300–700 нм при возбуждении светом с длиной волны 270 нм. На рис. 3 приведены спектры люминесценции нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub> при концентрациях 1 и 5% до (1) и после (2) поляризации под действием коронного разряда. Установлено, что после поляризации увеличивается интенсивность фотолюминесценции, причем это увеличение зависит от концентрации. Поскольку нанокomпозиция является системой, состоящей из двух сильно отличающихся по своим комплексным электрофизическим и физико-механическим свойствам систем, то в

ней вполне возможен процесс межслоевой поляризации. Вероятность развития этих физических процессов существенно зависит от условий поляризации, концентрации и глубины залегания ловушек в полимерной матрице и на границе раздела фаз полимера и наполнителя.

Видно, что закономерности изменения спектра фотолюминесценции нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub> до поляризации одинаковы, то есть изменения наблюдаются при длинах волн 330, 361, 378 и 531 нм. С увеличением концентрации ZrO<sub>2</sub> увеличивается интенсивность люминесценции. После поляризации под действием коронного разряда нанокomпозиций интенсивность люминесценции при всех содержаниях сильно растет.

Для выяснения причин увеличения интенсивности люминесценции методом ТСД изучены величины накопленных зарядов на границе раздела фаз между компонентами нанокomпозиций (рис. 4). Концентрация накопленных зарядов в нанокomпозициях исследована методом ТСД при скорости нагрева 6 гр/мин. Метод термостимулированной деполяризации успешно применяется для исследования зарядовых состояний и релаксационных процессов в диэлектриках [6–8].

По кривым тока ТСД можно определить параметры диполей, электронных или ионных центров захвата носителей заряда. К ним относятся энергия активации, частотный фактор, концентрация. Наиболее просто эти параметры определяются по кривым тока ТСД, полученным в режиме линейного нагрева у объектов, содер-

Величины поверхностной плотности зарядов, накопленных на границе раздела фаз между компонентами нанокomпозиции, величины интенсивности внутреннего поля, инжектированных зарядов и энергий активации

Состав нанокomпозитов	Поверхностная плотность объемных зарядов $\times 10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup>	Интенсивность внутреннего локального поля инжектированных зарядов (кВ/см)	Энергия активации (эВ)
ПП+1%ZrO <sub>2</sub>	2,44	356	0,85
ПП+3%ZrO <sub>2</sub>	5,85	418	0,87
ПП+5%ZrO <sub>2</sub>	13,3	458	1,1
ПП+7%ZrO <sub>2</sub>	12,3	380	0,93
ПП+10%ZrO <sub>2</sub>	5,8	340	0,84

жащих один сорт электрически активных центров.

Энергия активации максимума рассчитывалась из кривых ТСД по методу температурного положения максимумов тока ТСД:

$$E = k \frac{T_m (T_m - \Delta T)}{\Delta T}.$$

Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда в процессе поляризации образцов.

Из таблицы видно, что в процессе поляризации накапливается достаточно большое количество электрических зарядов на границе раздела между компонентами нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub>. Рассчитаны величины интенсивности локального электрического поля зарядов, способствующих поляризации наночастиц ZrO<sub>2</sub>. Накопленные на границе раздела нанокomпозиции заряды меняют межфазные взаимодействия, которые приводят к возбуждению люминесцентных центров в наночастицах, а это увеличивает интенсивность люминесценции в нанокomпозитах.

Из кривых ТСД видно, что наблюдаются два основных максимума при температурах 394 и 430 К, причем знак этих зарядов противоположный, то есть происходит поляризация ответственных гомозарядов и гетерозарядов. Известно, что гомозаряды ответственны за заряды, накопленные на границе раздела между фазами нанокomпозиции, а гетерозаряды – за дипольную поляризацию. Из кривых ТСД рассчитано количество гомозарядов. Установлено, что величина гомозарядов в зависимости от концентрации изменяется с экстремумом, то есть величина гомозарядов получает свое максимальное значение при 5% концентрации наночастиц ZrO<sub>2</sub>.

Рассчитаны величины интенсивности внутреннего локального поля гомозарядов и установлено, что за счет приграничных зарядов создается достаточно высокое внутреннее локальное поле при концентрациях 5% ZrO<sub>2</sub> (таблица), под действием которого в нанокomпозитах возбуждаются дополнительные люминес-

центные центры и в результате величина интенсивности люминесценции существенно растет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

АСМ исследование нанокomпозиций ПП+ZrO<sub>2</sub> показало, что после поляризации под действием коронного разряда среднеквадратичная шероховатость поверхности композиций для неполяризованных образцов составляет 80–120 нм, а для поляризованных – 40–60 нм, то есть происходит измельчение структурных элементов. Установлено, что после поляризации увеличивается интенсивность фотолюминесценции, причем увеличение интенсивности зависит от концентрации наночастиц в матрице. Для выяснения причин увеличения интенсивности люминесценции методом ТСД изучены величины накопленных зарядов на границе раздела фаз между компонентами нанокomпозиции. Показано, что в процессе поляризации накапливается на границе раздела между компонентами нанокomпозиции ПП+ZrO<sub>2</sub> достаточно большое количество электрических зарядов. Рассчитана величина интенсивности внутреннего локального поля этих зарядов и установлено, что за счет приграничных зарядов создается достаточно высокое внутреннее локальное поле и под действием этого поля в нанокomпозитах возбуждаются дополнительные люминесцентные центры, в результате чего после поляризации возрастает величина интенсивности люминесценции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Metal Nanoparticles in Polymers*. Publishing House of Chemistry, 2000. 671 p.
2. Wonga Y.T., Ploss B., Or Y.T., Snin F.G. *J Appl Phys*. 2003, **93**(7), 341–345.
3. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Mustafaeva A.Kh. *Russ J Appl Chem+*. 2010, **83**(7), 1324.
4. Ramazanov M.A., Ismayilov A.A., Tagiyev O.B. *Proceedings SPIE*. Washington, USA. 2003, **5257**, 198–201.
5. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. *J Ovonic Res*. 2013, **9**(5), 133–141.

6. Ramazanov M.A., Quseynova A.S. *Optoelectron Adv Mat – Rapid Communications*. 2013, **7**(9–10), 789.
7. Mitra Tulika, Keller J.M., Bajpai R. *Indian J Phys*. 2005, **79**(4), 361–366.
8. Galihanov M.F., Eremeyev D.A., Deberdeev R.Ya. *Mater Sci*. 2003, **9**, 24–29.

*Посмунула 16.11.15*

### **Summary**

The influence of corona discharge on the structure and photoluminescence properties of nanocomposites based on polypropylene (PP) and zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) nanoparticles has been studied. It is shown that after the polarization under the influence of corona discharge the room-mean-square (rms) surface roughness of the polarized sample was for 40–60 nm whereas for unpolarized compositions it was 80–120 nm, i.e. the

grinding of the structural element took place. It was found that after the polarization, the intensity of photoluminescence increases depending on the concentration of charges. In order to determine the cause of the increase in the intensity of the luminescence by the thermostimulated depolarization method, the stored charge at the interface between the components of the nanocomposites was studied. It has been shown that the polarization process leads to the accumulation of a sufficiently large amount of electric charges at the interface between the components of the nanocomposite PP +  $ZrO_2$ . The intensity of the internal local field of charges was calculated and it was found that due to the border charges a high internal local field is created. As a result, the luminescence intensity rises when the value of the polarization goes up.

*Keyword: photoluminescence, corona discharge, nanocomposite, polypropylene.*



# Влияние гамма-облучения на электретные свойства полиэтилена

\* А. А. Гужова, М. Ф. Галиханов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, \*e-mail: [alina\\_guzhova@mail.ru](mailto:alina_guzhova@mail.ru)

Изучены электретные свойства полиэтилена высокого давления и влияние на них  $\gamma$ -облучения. Показано, что чем больше толщина полиэтиленовых пленок, тем выше и стабильнее значения их потенциала поверхности, напряженности электрического поля и эффективной поверхностной плотности заряда. Выявлено негативное влияние  $\gamma$ -облучения на электретные свойства полиэтиленовых пленок, обусловленное высвобождением инжектированных носителей зарядов из ловушек вследствие преодоления энергетических барьеров за счет энергии облучения. В свою очередь облученные полиэтиленовые пленки плохо электретируются в коронном разряде из-за наличия на их поверхности кислородсодержащих групп, образующихся в результате гамма-облучения и выступающих в роли мелких ловушек носителей заряда с низкой энергией их захвата. Установлено, что в облученных пленках за счет образования поперечных связей в объеме полиэтилена и карбонильных групп на его поверхности незначительно увеличиваются степень кристалличности и удельное объемное электрическое сопротивление и уменьшается удельное поверхностное электрическое сопротивление.

*Ключевые слова:* полиэтилен, гамма-облучение, коронный разряд, электрет.

УДК 678

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих отраслях промышленности идет поиск, разработка и применение «умных» материалов, обладающих комплексом улучшенных свойств, способных изменять свои параметры и характеристики при изменении внешних условий или воздействий. Одним из таких материалов можно считать электрет – диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле [1–4]. Электреты находят применение в электронике (в качестве преобразователей сигналов различной природы), дозиметрии, медицине, они используются в качестве элементов фильтров и т.д. [1, 3, 4]. Одной из новых областей применения полимерных электретов становится упаковочная промышленность, где подобные материалы благодаря своим антимикробным свойствам позволяют продлевать срок хранения пищевых продуктов [5, 6], сохранять стерильность медицинских инструментов [7].

Еще одним способом модификации полимеров и создания на их основе материалов с улучшенными свойствами является обработка их различными ионизирующими излучениями [8]. В упаковочной промышленности  $\gamma$ -облучение используется для стерилизации герметично упакованных изделий и продуктов: перевязочного материала, хирургического инструмента-

рия, фармацевтических препаратов, сывороток, пищевых продуктов и пр. [9].

Возникает вопрос о взаимном влиянии данных способов модификации на комплекс свойств (в первую очередь – электретных) полимерного материала. В этой связи цель настоящей работы – изучение влияния  $\gamma$ -облучения на электретные свойства полимерных пленок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны пленки полиэтиленовые высокого давления (ПЭВД) толщиной 40, 70, 100 и 130 мкм производства ООО «Данафлекс-Нано». Образцами для исследований служили пленки размерами 70 × 70 мм четырех различных толщин.

Электретирование осуществлялось следующим образом: образцы подвергались предварительному нагреву в термошкафу в течение 10 мин при 90°C, а затем охлаждались в поле отрицательного коронного разряда. Коронирующий электрод состоит из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 с. Воздействие  $\gamma$ -облучения осуществлялось на установке РВ-1200 (Co<sup>60</sup>) на воздухе при комнатной температуре со скоростью 1,5 кГр/ч. Образцы хранились при комнатных условиях в бумажных конвертах.

Часть образцов представляла контрольную группу, куда входили пленки, подвергнутые

только электретируванию. Другую часть составляли электретируванные образцы, подвергшиеся после стабилизации заряда (15–17-е сутки после электретирувания) различному уровню гамма-облучения (для второй группы поглощенная доза облучения составила 72 кГр, для третьей – 144 кГр). Остальная часть образцов сначала получала различную дозу радиации (четвертая – 72 кГр, пятая – 144 кГр), а затем подвергалась электретируванию. В каждой группе было по пять образцов.

Потенциал поверхности  $V_3$ , напряженность электрического поля  $E$  и эффективную поверхностную плотность заряда  $\sigma_{эфф}$  образцов определяли с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Погрешность измерения не превышала 3%. Приведенные в статье значения электретных характеристик являются средним арифметическим пяти параллельных измерений.

ИК-спектры пленок снимались на ИК-Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08».

Измерение удельного объемного и удельного поверхностного электрических сопротивлений пленок проводилось на тераомметре Е6-13 согласно ГОСТ 6433.2-71.

Размеры кристаллитов полиэтиленовых пленок определялись с помощью рентгеновского дифрактометра RIGAKU (XRD) Ultima IV. Степень кристалличности пленок рассчитывалась по дифрактограммам пленок по следующей формуле [10]:

$$\chi_c = \frac{I_k}{I_k + I_a} \times 100\%,$$

где  $\chi_c$  – степень кристалличности;  $I_k$  – суммарная интенсивность всех кристаллических рефлексов;  $I_a$  – интенсивность аморфного гало. Интенсивности кристаллических пиков и аморфного гало выражаются в единицах площади, которые вычислялись с помощью пакета обработки данных Origin.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэтилен является одним из самых распространенных полимерных материалов для изготовления упаковок пищевых и непивных продуктов. Это обусловлено рядом факторов: низкой стоимостью производства, легкостью переработки, возможностью придания специфических, заранее заданных свойств путем изменения технологических параметров или модификацией различного рода. В том числе в научной

литературе активно обсуждается придание полиэтилену высоких и стабильных электретных свойств [1, 3, 11–13].

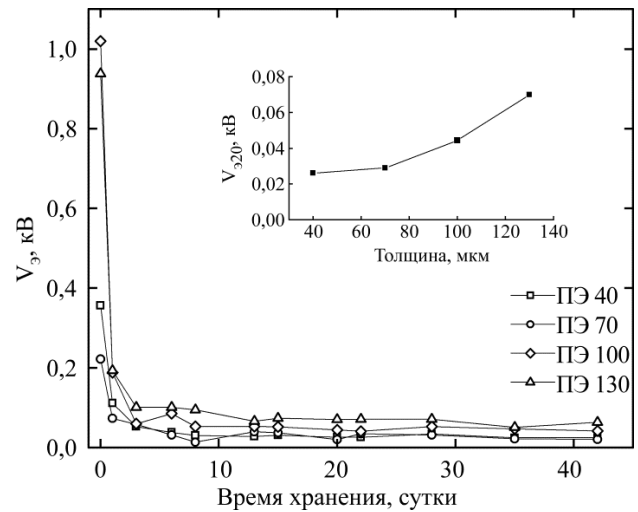


Рис. 1. Зависимость потенциала поверхности полиэтиленовых пленок различной толщины от времени хранения.

На рис. 1 представлены зависимости потенциала поверхности пленок различной толщины от времени хранения. Ход этих зависимостей определяется количеством носителей заряда, инжектируемых в полимер во время коронного разряда, и глубиной ловушек, в которые они попадают. Видно, что наиболее стабильными значениями электретных свойств обладает полиэтиленовая пленка с наибольшей толщиной (130 мкм). Подобное влияние толщины полимерных пленок на их электретные свойства уже описывалось в литературе [14–17]. Так, при изучении пленок сополимера полностью фторированного пропилена и этилена различной толщины было установлено, что у толстых пленок больше средняя глубина залегания заряда, что вызвано влиянием объемной проводимости [14]. При исследовании пористых пленок политетрафторэтилена также было показано, что чем толще пленка, тем большее количество заряда в ней может храниться и тем выше потенциал поверхности [15]. В работе [16] изучалась зависимость электретной разности потенциалов и спектров токов термостимулируемой деполяризации (ТСД) полиэтилентерефталатных пленок при разных толщинах. Было показано, что с уменьшением толщины образцов наблюдается постепенное увеличение высоты низкотемпературного максимума при  $T = 80^\circ\text{C}$  и уменьшение высоты максимума при  $T = 120^\circ\text{C}$ . Исследования зависимости электретной разности потенциалов от времени хранения электретов в комнатных условиях показали, что с уменьшением толщины полимерных пленок скорость релаксации заряда возрастает. Исследования по изучению влияния толщины пленки на электрофизические свойства

**Таблица 1.** Электретные свойства, удельное объемное и поверхностное электрические сопротивления полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм при электретирировании и  $\gamma$ -облучении

Способ обработки пленки	Начальные значения			Через 30 суток			$\rho_v$ , ТОМ·м	$\rho_s$ , ТОМ
	$V_3$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эфф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>	$V_3$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эфф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>		
Без обработки	–	–	–	–	–	–	32,0	0,680
Облучение 72 кГр	–	–	–	–	–	–	44,1	0,502
Облучение 144 кГр	–	–	–	–	–	–	54,8	0,404
Электретирирование	0,94	58,22	0,51	0,07	4,38	0,04	71,9	0,608
Электретирирование, облучение 72 кГр	0,97	58,72	0,52	0,01	0,66	0,01	69,3	0,596
Электретирирование, облучение 144 кГр	1,05	64,88	0,57	0	0	0	114,4	0,596
Облучение 72 кГр, электретирирование	0,34	21,24	0,19	0,02	1,10	0,01	129,1	0,499
Облучение 144 кГр, электретирирование	0,30	19,32	0,17	0,03	1,44	0,01	143,8	0,492

полидифениленфталаида выявили, что энергия активации центров захвата для электронов слабо увеличивается с ростом толщины ( $W = (0,65 \pm 0,02)$  эВ) [17]. К сожалению, объяснения выявленным закономерностям ни в одном из обозначенных источников не приводятся.

Представляются две возможные причины изменения электретных свойств в зависимости от толщины полиэтиленовых пленок. Во-первых, это может быть обусловлено особенностями высвобождения инжектированных носителей заряда из энергетических ловушек: при миграции инжектированных носителей заряда в объеме полимера (в процессе перезарядки) вероятность высвобождения заряда в тонких пленках выше, что и обуславливает более быструю его релаксацию. Во-вторых, определенную роль могут играть технологические особенности изготовления электретов. В конкретной работе в процессе изготовления электретов подразумеваются предварительный прогрев пленок и их охлаждение в поле коронного разряда. В более толстых образцах процесс теплоотдачи длится дольше, что позволяет захватить большее количество носителей заряда глубокими объемными ловушками полиэтилена.

Влияние  $\gamma$ -облучения на структуру полиэтилена и соответственно его физические характеристики также хорошо известно в полимерной промышленности [8, 18, 19]. При описании механизма данного способа модификации материала приводятся две противоположные тенденции, зависящие от условий облучения: сшивка полимерных молекул, увеличивающая механическую прочность, и окислительная деструкция, которая обычно вызывает разупрочнение материала. Какая из тенденций будет преобладать, по-видимому, зависит от количества кислорода, присутствующего в материале или окружающей среде, и способности материала замещать кисло-

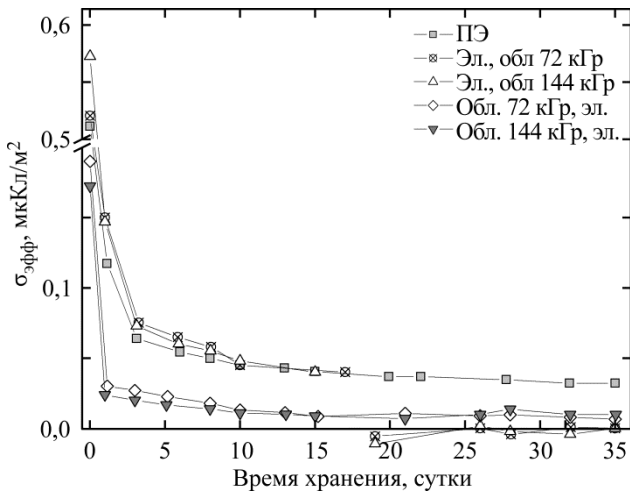
род, поглощаемый химическими реакциями с радикалами, возникающими в процессе облучения. Указывается [19], что реакции между свободными радикалами ПЭ, возникающими в результате отделения атома водорода и образующими сшивку между молекулами полимера, протекают в основном в случае облучения в вакууме или инертной атмосфере. При облучении на воздухе преобладают процессы образования пероксидных радикалов, вступающих в реакции со свободными макрорадикалами полиэтилена.

Значения эффективной поверхностной плотности заряда электретирированных образцов (показаны для полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм, так как она проявляет наибольшие значения и стабильность электретных свойств), подвергнутых и не подвергнутых воздействию  $\gamma$ -облучения, а также облученных образцов, прошедших электретирирование, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Видно, что гамма-облучение оказывает негативное влияние на электретные пленки полиэтилена вне зависимости от поглощенной дозы: после облучения на 19-е сутки наблюдается скачкообразный спад заряда полимера (рис. 2), то есть его полная релаксация. Скорее всего это происходит в результате высвобождения инжектированных носителей зарядов из ловушек вследствие преодоления энергетических барьеров за счет энергии облучения. Следует учитывать, что, несмотря на различную последовательность стадий получения всех групп образцов (для контрольной группы – это предварительный нагрев и электретирирование, для второй и третьей групп – предварительный нагрев, электретирирование и облучение, для четвертой и пятой групп – облучение, нагрев и электретирирование), нельзя говорить о том, что предварительный нагрев до



90°C может каким-либо образом нивелировать негативное воздействие облучения в четвертой и пятой группах образцов, так как в полиэтилене при данной температуре практически не происходит химического изменения структуры.

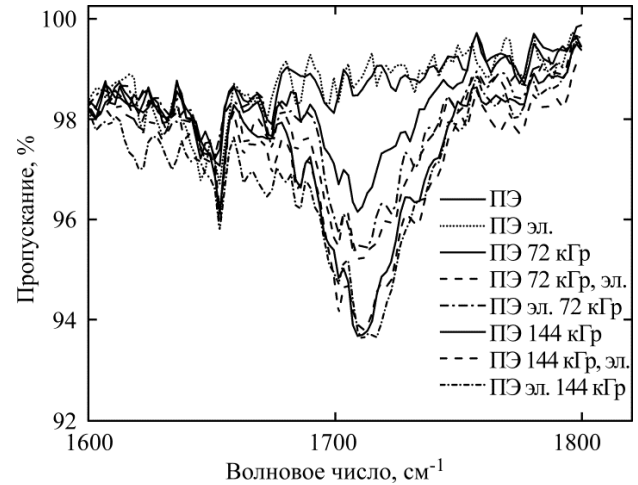


**Рис. 2.** Зависимость эффективной поверхностной плотности заряда полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм, электретированной до или после  $\gamma$ -облучения, от времени.

Существуют определенные методы снижения негативного воздействия радиации на структуру и свойства полимеров, например с помощью наполнителей и добавок различного рода. Однако в случае применения полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов использование многих подобных химических добавок недопустимо.

При электретировании облученных пленок начальные значения потенциала поверхности и эффективной поверхностной плотности заряда (рис. 2, табл. 1) ниже, чем у необлученных образцов контрольной группы, при этом релаксация заряда происходит с большей скоростью. Данное явление можно объяснить тем, что в результате облучения происходит окисление образца, подтверждаемое данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах всех исследуемых пленок (рис. 3) присутствуют полосы в диапазоне 720–770  $\text{см}^{-1}$  (маятниковые колебания групп  $-\text{CH}_2-$ ), 1450–1470 (деформационные колебания алифатических групп  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 2860–2880 (валентные симметричные колебания алифатических групп  $-\text{CH}_2-$ ), 2910–2935  $\text{см}^{-1}$  (валентные асимметричные колебания алифатических групп  $-\text{CH}_2-$ ) [20]. В облученных пленках появляется еще один пик в диапазоне 1700–1740  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует  $>\text{C}=\text{O}$  валентным колебаниям, причем интенсивность пика выше у пленок, подвергнутых большей дозе радиации. Данное явление было также описано в ряде работ [8, 18, 21]. Увеличение количества полярных карбонильных групп с повышением дозы облучения вызывает изменения диэлектрических

свойств полимера за счет изменения его полярности [22], что сказывается на его электретных свойствах. Более того, карбонильные группы создают мелкие ловушки [21], в которые попадают инжектированные носители заряда в процессе электретирования, а релаксация заряда из подобных ловушек происходит гораздо быстрее, что и можно наблюдать на рис. 2.



**Рис. 3.** ИК-спектры пропускания полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм при электретировании и  $\gamma$ -облучении.

Измерение электрического сопротивления пленок (табл. 1) показало, что как облучение, так и электретирование увеличивают удельное поверхностное электрическое сопротивление и уменьшают удельное поверхностное электрическое сопротивление образцов. Как уже было отмечено, при облучении полиэтилена происходит образование поперечных связей и создаются мелкие ловушки заряда, что, в свою очередь, мешает заряду свободно перемещаться в объеме полимера и увеличивает его объемное электрическое сопротивление [23]. Снижение удельного поверхностного электрического сопротивления можно объяснить увеличением в результате облучения количества полярных карбонильных групп на поверхности, которые обладают меньшим электрическим сопротивлением [24].

На изменение электретных свойств также могло оказать влияние изменение структуры полиэтилена в результате облучения. Известно, что граница раздела аморфной и кристаллической фаз полимера может выступать источником ловушек заряда [1, 3, 25]. Следовательно, изменение степени кристалличности или размера кристаллитов вследствие облучения может повлиять на электретные свойства. Данные рентгеноструктурного анализа и рассчитанной по ним степени кристалличности пленок представлены в табл. 2. Видно, что как облучение, так и электретирование незначительно увеличивают степень кристалличности полимера. Считается, что у полукристаллических полимеров, облучен-

**Таблица 2.** Данные рентгеновской дифракции ПЭ пленки толщиной 130 мкм при различных способах электретирирования и  $\gamma$ -облучения

Способ обработки пленки	Степень кристалличности, %
Контрольный образец	35,62
Облучение 72 кГр	37,86
Облучение 144 кГр	39,38
Электретирирование	39,17
Облучение 72 кГр, электретирирование	37,46
Облучение 144 кГр, электретирирование	40,32

ных высокоэнергетическими «легкими» ионами, уменьшается степень аморфизации [26]. Как правило, это объясняется различными факторами. К примеру, считается, что радиация вызывает сжатие цепей во время прохождения через полимер ионов, тем самым сокращая объем пор внутри него. К тому же облучение увеличивает размер кристаллитов благодаря радиационному нагреву [27]. Большая степень кристалличности пленок должна была привести к более стабильным электретным свойствам облученных образцов, однако в действительности этого не наблюдается, так как на электретные свойства оказывается более сильное негативное влияние процессов окисления, деструкции и сшивки полимера, когда создаются нестабильные мелкие поверхностные ловушки заряда.

Изменение степени кристалличности при электретирировании может быть связано с тем, что при выдержке в термошкафу перед поляризацией происходит перестроение макромолекул, ориентированных в процессе получения пленок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что на электретные свойства полиэтиленовых пленочных образцов оказывает влияние их толщина: чем толще образец, тем стабильнее его свойства. Это обуславливается двумя факторами: особенностями высвобождения инжектированных носителей заряда из энергетических ловушек и технологическими особенностями изготовления электретов.

Гамма-облучение негативно влияет на электретные характеристики полиэтилена: в электретирированных образцах, подвергнутых облучению, заряд полностью релаксирует, а облученные образцы обладают низкими значениями электретных свойств, быстро релаксирующих во времени. Это объясняется образованием на поверхности полиэтилена кислородсодержащих групп при его  $\gamma$ -облучении на воздухе.

Облучение и электретирирование незначительно увеличивают степень кристалличности и удельное объемное электрическое сопротивление и уменьшают удельное поверхностное электрическое сопротивление полиэтилена.

### ЛИТЕРАТУРА

- Sessler G.M., Gerhard-Multhaupt R. (eds). *Electrets*. California, USA: Laplacian Press, 1998. 472 p.
- Драчев А.И. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(5), 342–347.
- Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. New York: Springer Science & Business Media, 2000. 281 p.
- Yovcheva T.A. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers, 2010. 60 p.
- Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. *Пищевая промышленность*. 2006, (12), 42.
- Galikhanov M., Guzhova A., Borisova A. *Bulgarian Chemical Communications*. 2014, **46** (Special Issue B), 142–145.
- Ando K., Ogawa K., Nishiura E., Okumura Y., Ii Y. US Patent 5266369, 1993.
- Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений*. М.: Наука, 2005. С. 188.
- da Silva Aquino K.A. Sterilization by Gamma-Irradiation. In *Gamma Radiation*. Feriz Adrovic, InTech, 2012, P. 171–206.
- Brady D.G. *J Appl Polym Sci*. 1976, **20**(9), 2541–2551.
- Rychkov D., Gerhard R., Ivanov V., Rychkov A. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2012, **19**(4), 1305–1311.
- Ramazanov M.A., Guseinova A.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 97–100.
- Yovcheva T., Viraneva A., Galikhanov M. *J Phys Conference Series*. 2014, **558**(1), 1–7.
- Xia Zhongfu, Wu Jun, Jiang Jian. 1991. (ISE 7) *Proceedings, 7th International Symposium on Electrets*, p. 100–105.
- Chen Gang-jin, Xiao Hui-ming, Zhu Chun-feng. *J of Zhejiang University Science*. 2004, **5**(8), 923–927.
- Борисова М.Э., Койков С.Н., Новиков Г.К., Цобкало Е.Г. *Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках*. Межвузовский сборник. М.: МИЭМ, 1984. С. 70.
- Гороховатский Ю.А., Карамов Д.Д., Мусралиева Ю.Ж., Пономарев А.Ф. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*. 2013, (157), 60–69.

18. Costa S.S., Vasconcelos V., Senne Jr.M., Carvalho L.L., et al. *Braz J Chem Eng.* 2007, **24**(2), 259–265.
19. Singh A. *Radiat Phys Chem.* 1999, **56**(4), 375–380.
20. Kuptsov A.H., Zhizhin G.N. *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers.* Amsterdam: Elsevier, 1998, **45**, C. 24.
21. Kacarevic-Popović Z., Kostoski D., Novaković L., Miljević N., et al. *J Serb Chem Soc.* 2004, **69**(12), 1029–1041.
22. Kacarevic-Popović Z., Kostoski D., Novaković L.J. *Radiat Phys Chem.* 1999, **55**(5–6), 645–648.
23. Sabet M., Hassan A., Ratnam C.T. *Polym Bull.* 2012, **68**(9), 2323–2339.
24. Ziaie F., Ziaie F. *Int J Polym Mater.* 2011, (60), 939–946.
25. Nath R., Perlman M.M. Effect of Crystallinity on Charge Storage in Polypropylene and Polyethylene. *Electrets, (ISE 6) Proceedings.* 1988, 47–51.
26. Mallick B., Panigrahi S. *Appl Phys.* 2012, (1), 20–25.
27. Olvera-Gracia M., Aguilar-Hernandez J.R. *J Appl Res Technol.* 2014, **12**(3), 598–601.

*Поступила 18.12.15*  
*После доработки 06.01.16*

### Summary

The paper describes electret properties of low density polyethylene and the effect of gamma irradiation on them. It was shown that the thicker polyethylene film is, the more stable surface potential, electric field strength and effective surface charge density values are. A negative impact of gamma-radiation on electret properties of the films was revealed that was caused by the injected charge carriers release from the traps due to clearing the energy barrier owing to radiation energy. Irradiated polyethylene films, in turn, are polarized badly in corona discharge because of oxygen-containing groups on the surface formed during gamma-irradiation and acting as charge carrier traps with low capture energy. It was found that formation of cross-bonds in the bulk of the polymer and carbonyl groups on its surface slightly raises the degree of crystallinity and the specific volume resistivity and decreases the specific surface resistivity.

*Keywords: polyethylene, gamma-irradiation, corona discharge, electret.*

# Электропроводность и диэлектрическая проницаемость $\gamma$ -облученных нанокompозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителем $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

\* Р. С. Исмаилова<sup>а</sup>, А. М. Магеррамов<sup>а</sup>, М. М. Кулиев<sup>а</sup>, \*\* Г. А. Ахундова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,

\*e-mail: [rafiqa55@rambler.ru](mailto:rafiqa55@rambler.ru), [arif.m50@yandex.ru](mailto:arif.m50@yandex.ru)

<sup>б</sup>Азербайджанская государственная морская академия,

ул. З. Алиева, 18, г. Баку, Az-1000, Азербайджанская Республика, \*\* e-mail: [gulakhundova@gmail.com](mailto:gulakhundova@gmail.com)

Из гомогенной смеси порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и диоксида кремния ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) методом горячего прессования получены композиты СВМПЭ/SiO<sub>2</sub>. Изучены температурная зависимость (20–170°C) их удельной электропроводности  $\sigma_{dc}$  до и после  $\gamma$ -облучения ( $D = 200$  кГр), влияние поглощенной дозы на значение  $\sigma_{dc}$  (дозовая зависимость), а также поведение функции  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  в условиях нагрева-охлаждения и частотные зависимости (25–10<sup>6</sup> Гц) вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости. Показано, что зависимость  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  в обоих случаях имеет сложный характер: наблюдаются «изломы», связанные с фазовыми переходами. С увеличением концентрации  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице возрастают значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  ( $\text{tg} \delta$ ), а зависимости этих величин от частоты отвечают экспоненциальному закону.

*Ключевые слова:* сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), композит СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, частота,  $\gamma$ -облучение.

УДК 541.64:539.26:537.529

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большие успехи, достигнутые в области синтеза полимеров с собственной проводимостью, проблема получения электропроводящих полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих сочетанием разнообразных свойств, не теряет свою актуальность, поскольку невысокая механическая прочность и химическая нестабильность синтезированных полимеров ограничивают возможности их практического использования [1]. Одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся направлений в науке и технологии полимерных композитов в последние годы является разработка новых нанокompозитов. Композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) являются незаменимыми материалами для атомной, электротехнической промышленности, криогенной техники, медицины и др. областей [2]. Разработан комплекс методов, позволяющих формировать наночастицы в полимерной матрице [3–6]. Такие композиты обладают рядом необычных и перспективных в прикладном отношении электрофизических [4], электретных [6] и оптических свойств, что делает их пригодными для использования в

качестве базовых материалов при разработке новых сенсоров, фотоэлектрических преобразователей, различных датчиков, пьезоматериалов и т.д. [7]. Однако расширение практического применения полимерных композитных материалов ограничивается отсутствием детальной информации об адгезии между частицами и матрицей и иными возможными взаимодействиями между фазами, образованием граничного слоя вблизи микро- и наночастиц наполнителя, механизмом переноса носителей заряда, о роли границы раздела фаз, электронно-ионных и поляризационных процессов в формировании их активных свойств.

Следует отметить, что при разработке новых ПКМ необходимо иметь информацию о температурной и частотной дисперсии действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), тангенсе угла диэлектрических потерь ( $\text{tg} \delta$ ), об удельной электропроводности на постоянном ( $\sigma_{dc}$ ) и переменном ( $\sigma_{ac}$ ) полях и основных закономерностях структурной релаксации при введении в полимерную матрицу микро- и нанонаполнителя [8]. Подобные исследования привлекательны и с точки зрения миниатюризации электронных

элементов, и перехода к технологиям на молекулярном уровне. Известно также [9–12], что одним из эффективных способов модифицирования полиолефинов является применение ионизирующих излучений. Модифицирование композитов путем воздействия ионизирующего излучения на композиционные материалы является более универсальным. При этом важное значение имеют дисперсность структуры и образование межфазных слоев. При этом возможно как суммарное воздействие на полимеры модифицирующих факторов, так и их неаддитивный вклад. В этой связи исследование диэлектрических свойств и электропроводности композитной системы СВМПЭ и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в широком температурном и частотном диапазоне представляется актуальным. Кроме того, улучшение свойств полимерных нанокompозитов представляется интересным также с точки зрения расширения области их применения в микро- и наноэлектронике.

С целью поиска возможностей управления свойствами композитных материалов на основе наночастиц аморфного диоксида  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице СВМПЭ в настоящей работе изучены температурная зависимость их удельной электропроводности  $\sigma_{dc}$  до и после  $\gamma$ -облучения, влияние поглощенной дозы на значение  $\sigma_{dc}$  (дозовая зависимость), а также поведение функции  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  в условиях нагрева-охлаждения и частотные зависимости вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы был выбран порошкообразный сверхвысокомолекулярный полиэтилен со средней молекулярной массой  $1,55 \cdot 10^6$  г/моль, степенью кристалличности 65%, температурой плавления 190°C, плотностью 940 кг/м<sup>3</sup>, температурой перехода в пластическое состояние 138–142°C и коэффициентом линейного расширения  $2 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>. Выбор СВМПЭ как матрицы обусловлен тем, что он обладает уникальным комплексом физико-механических свойств, высокой износостойкостью и ударной вязкостью, устойчивостью в агрессивных средах. В качестве наполнителя применялся аморфный диоксид кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (Sky Spring Nanomaterials, Inc. Nauston, USA) с размером сферических частиц 20 нм, удельной поверхностью  $S = 160$  м<sup>2</sup>/г и плотностью 2,65 г/см<sup>3</sup> [13, 14].

При изготовлении пленочных образцов применялась следующая технологическая схема [2, 11]:

– смешивание в фарфоровой ступке порошков СВМПЭ и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>;

– прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при 190°C в течение 5 мин и получение образцов композитов в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 80–100 мкм;

– для обеспечения надежного электрического контакта между образцом и электродами из нержавеющей стали впрессование на обе рабочие поверхности образцов электродов из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм с последующим охлаждением в смеси «вода-лед» (режим закалки).

При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры (электрическое сопротивление, емкость, диэлектрические потери, добротность) для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Отдельные образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Предполагается, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно.

Значения  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  определяли по двухэлектродной системе в интервале частот от 25 до 10<sup>6</sup> Гц, при температуре 20°C и напряжении  $U = 1$  В с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов диаметром 15 и 30 мм соответственно. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержавеющей стали. Измерение емкости  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  образцов осуществляли с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа E7-20, а объемного сопротивления  $\rho_v$  – с помощью тераомметра E6-13A. Затем на основании измеренных значений указанных параметров и геометрических размеров образцов стандартными методами определялись величины действительной  $\epsilon'$  ( $\epsilon' = C \cdot d / \epsilon_0 S$ ), где  $S$  – площадь плоского образца;  $d$  – толщина пленки;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная) и мнимой  $\epsilon''$  ( $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости. Облучение образцов композита проводилось на источнике  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Co на установке РХ- $\gamma$ -30. Мощность дозы излучения  $3,3 \cdot 10^3$  Гр/ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты исследований температурно-частотной и дозовой дисперсий  $\sigma_{dc}$  проводимости, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости образцов СВМПЭ и композиционных материалов на его основе представлены на рис. 1–4.

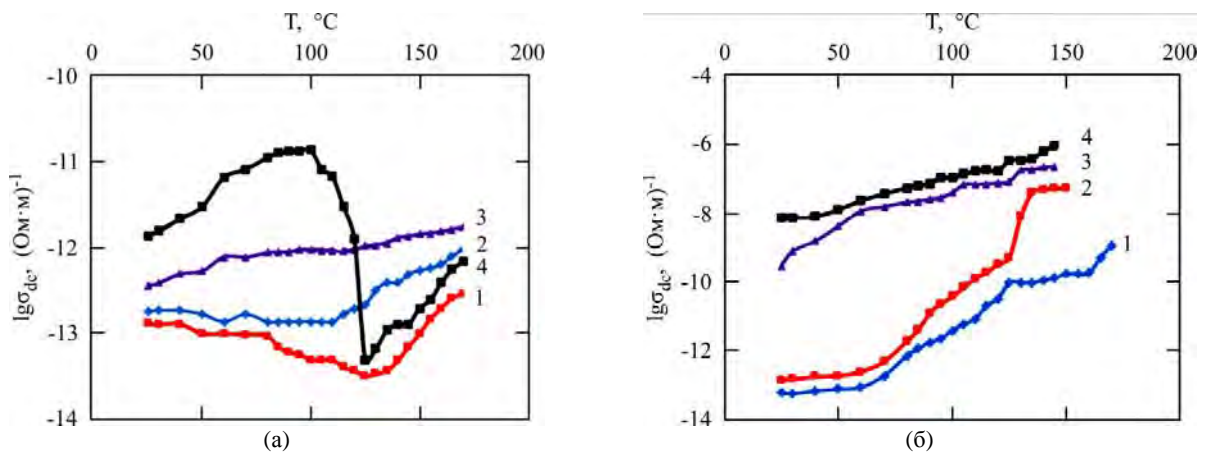
На рис. 1 приведены зависимости  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  композиционных материалов на основе СВМПЭ от содержания  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> до (а) и после (б) воздействия – облучения дозой 200 кГр. Отметим, что при увеличении концентрации наполнителя до 5 об.% значение удельной электропроводности образцов нанокompозита увеличивается на 5 порядков. Проводимость системы СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> больше, чем исходного связующего СВМПЭ, во всем исследованном температурном интервале. Все образцы имеют низкую проводимость ( $\sigma \approx 10^{-13}$ – $10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>), характерную для диэлектриков. Для сравнения на этом же рисунке показана температурная зависимость чистого СВМПЭ. При увеличении температуры до 80 и 110°C проводимость СВМПЭ и композита с концентрацией наполнителя 1 об.% соответственно (кривые 1 и 2) незначительно уменьшается, затем при дальнейшем росте температуры  $\sigma_{dc}$  продолжает уменьшаться, достигает минимума при температуре 125°C и дальше до конца температурной шкалы растет. В случае композита СВМПЭ+1об.%SiO<sub>2</sub> рост  $\sigma_{dc}$  наблюдается после 110°C. Электропроводность композита СВМПЭ+3%об.%SiO<sub>2</sub> во всем температурном интервале медленно увеличивается приблизительно на порядок (кривая 3), а композита с концентрацией 5% об. (кривая 4) проводимость до 100°C сильно увеличивается, затем, резко уменьшаясь, достигает минимума при 135°C, а потом вновь увеличивается. Выше 125°C ход зависимости  $\ln \sigma_{dc}$  ( $10^3/T$ ) идентичен графикам образцов исходного СВМПЭ и СВМПЭ+1%SiO<sub>2</sub>.

Влияние  $\gamma$ -радиации на электропроводность системы СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> исследовано в интервале поглощенной дозы до 200 кГр. Результаты представлены на рис. 1б. Видно, что температурная зависимость проводимости  $\sigma_{dc}$  всех образцов после воздействия ионизирующего излучения претерпевает серьезные изменения, а именно: 1) для чистого СВМПЭ (кривая 1) и композита СВМПЭ+1%SiO<sub>2</sub> (кривая 2) в отличие от необлученных образцов сравнительно резкий рост  $\sigma_{dc}$  происходит в интервале температур 60–125°C, затем для СВМПЭ в интервале 125–160°C наблюдается «плато», а после вновь растет; для СВМПЭ+1об.%SiO<sub>2</sub> в интервале 125–135°C наблюдается резкий рост  $\sigma_{dc}$ , после чего значе-

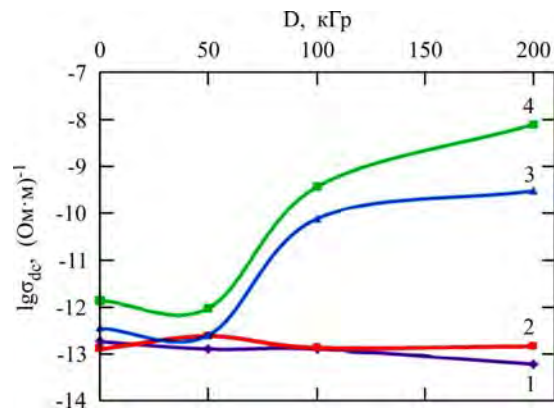
ния проводимости стабилизируются; 2) температурный ход проводимости для образцов композита СВМПЭ+3% об. $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (кривая 3) после  $\gamma$ -облучения остается неизменным, лишь растет крутизна температурной зависимости; 3) после  $\gamma$ -облучения область резкого спада проводимости необлученного композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в интервале 100–125°C полностью исчезает, проводимость этих образцов до конца температурной шкалы практически линейно растет (кривая 4). Во всех зависимостях наблюдается общее свойство – возрастание проводимости с ростом температуры.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых изменений после  $\gamma$ -облучения. Известно [7], что по мере накопления дозы все большее значение приобретают сначала радиационно-химические эффекты (образование радикальных и молекулярных продуктов радиолиза, что приводит к изменению энергетического распределения ловушек за счет появления радиационно-генерированных ловушек), а затем превалируют процессы глубоких химических превращений в полимере (деструкция, сшивание, аморфизация, газовыделение и т.д.), приводящие к изменению природы структурно-модифицированных слоев полимера и усилению необратимых дозных эффектов. В процессе облучения происходит также разрушение кристаллитов (уменьшение их размеров, увеличение эффективной поверхности границ), перераспределение ловушек по глубине: уменьшение плотности межфазных глубоких ловушек, но одновременно увеличивается концентрация мелких электронных ловушек, связанных с карбонильными (C=O) группами (продукт окисления) или с радиационно-индуцированными дефектами. Захват зарядов, образованных после  $\gamma$ -радиации, происходит преимущественно на межфазных границах аморфных и кристаллических фаз [9, 11, 15]. Карбонильные и различные пероксидные группы, образующиеся в процессе  $\gamma$ -облучения, дают мелкие и промежуточные уровни захвата, лежащие на глубине до 1 эВ. При  $\gamma$ -облучении в СВМПЭ накопление объемного электрического заряда коррелирует с формированием и накоплением пероксидных радикалов, которые, являясь акцепторами электронов, определяют весь процесс накопления зарядов. Поэтому большинство авторов считают, что дозовый эффект, то есть влияние на электропроводность композитов предварительного облучения, обусловлен, скорее всего, не изменением спектра молекулярных движений, а накоплением в облученном материале стабилизированных носителей заряда и их пострадиационными эффектами [16]. К такому же

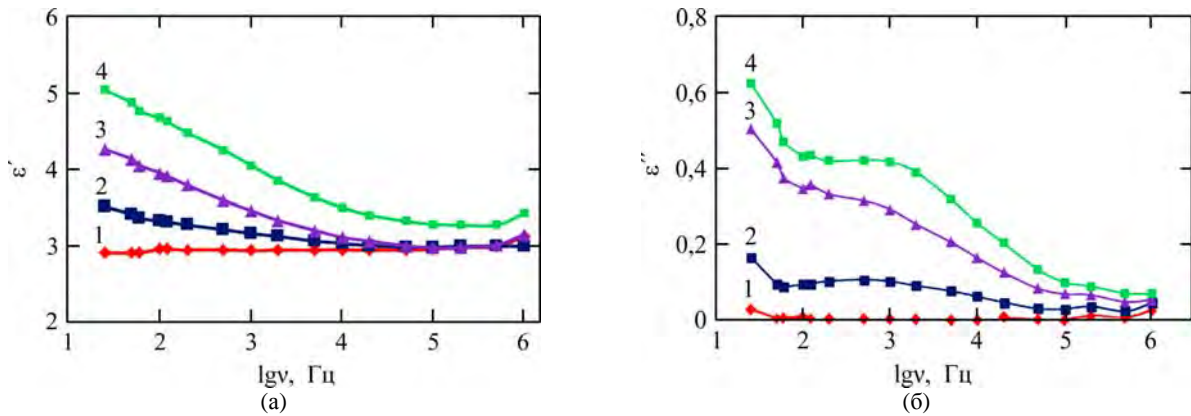




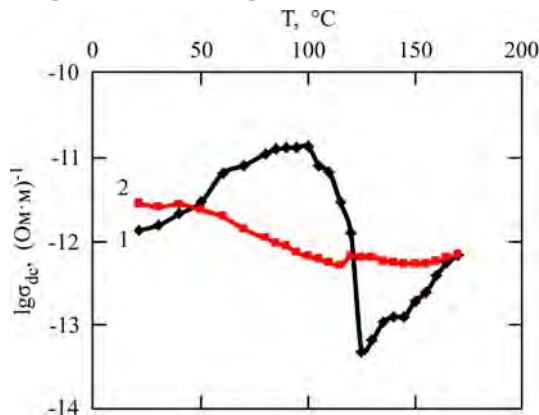
**Рис. 1.** Температурные зависимости электропроводности СВМПЭ, содержащих 0(1), 1(2), 3(3), 5(4) микрочастиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> до (а) и после (б)  $\gamma$ -облучения 200 кГр.



**Рис. 2.** Зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) от дозы ( $D$ ) облучения композитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>: 1 – чистый СВМПЭ; 2 – 1%; 3 – 3%; 4 – 5%  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> от логарифма частоты приложенного электрического поля.



**Рис. 4.** Температурная зависимость электропроводности для образца композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в условиях нагрева-охлаждения.

выводу пришли и авторы [17]. Они наблюдали, что облучение материала нанокompозита потоком электронов (с энергией 10 кэВ в течение 10–15 мин) приводит к изменению температурных зависимостей диэлектрических свойств и наблюдению ряда новых эффектов (в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры появляется своеобразная «полка»). По мнению этих авторов, данный эффект связан с захватом падающих электронов пучка ловушками в объеме матрицы, что исключает захват носителей в области истощения примеси и образует горизонтальный участок, а постепенное освобождение ловушек ведет к исчезновению «полки» и увеличению (изменению) емкости (диэлектрической проницаемости) при нагреве. Связь между зависимостями величин диэлектрической проницаемости и проводимости нанокompозитов на основе полиэтиленовой матрицы рассмотрена в работе [18] этих же авторов. Известно, что СВМПЭ не обладает выраженными электрическими свойствами, а начинает проявлять их лишь после стабилизации наночастиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Так же, как авторы [18], мы предполагаем, что обнаруженный характер изменения проводимости необлученных композитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> при изменении температуры можно объяснить с помощью механизма, предполагающего рассматривать наночастицы, стабилизированные в объеме матрицы, как точечные источники тепловой генерации носителей заряда. Нагрев материала ведет к повышению концентрации носителей, сосредоточенных в наночастицах. В работе [19] авторы, изучая влияние электронного облучения (50–675 кГр) на структуру и диэлектрические свойства пленочных композитов ВаTiO<sub>3</sub>/PVDF, пришли к выводу, что облучение приводит к увеличению подвижности и концентрации носителей зарядов, а это обуславливает рост электропроводности. Предполагаем, что наблюдающееся увеличение  $\sigma_{dc}$  и изменение ее температурной зависимости после  $\gamma$ -облучения обусловлены ионизацией. Ионизация поставляет способные к перемещению заряды (свободные электроны и положительные ионы), которые могут принимать участие в процессе проводимости.

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности на постоянном токе от поглощенной дозы ( $D$ )  $\gamma$ -облучения для СВМПЭ (кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2–4). Как видно, увеличение  $D$  до 200 кГр практически не влияет на  $\sigma_{dc}$  чистого СВМПЭ и пленок композита СВМПЭ+1% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Предполагаем, что неизменность  $\sigma_{dc}$  пленок СВМПЭ и композита СВМПЭ+1% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с ростом  $D$  в исследованном

диапазоне обусловлена тем, что большинство электронов, порожденных при каждом акте ионизации, не выходя за пределы сферы кулоновского поля своих ионов, рекомбинируют с ними и не могут участвовать в процессе проводимости. При переходе от чистого СВМПЭ к наполненным системам, содержащим 3 и 5% об.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, наблюдается увеличение  $\sigma_{dc}$ . Следует отметить, что степень увеличения  $\sigma_{dc}$  композита с наполнением СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> больше, чем в случае СВМПЭ+3% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Таким образом, эти данные показывают, что именно наполнитель, а не полимер является донором носителей тока.

На рис. 3 приведены результаты исследования частотных зависимостей  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) ПКМ на основе СВМПЭ с различным объемным содержанием наполнителя  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Видно, что с повышением концентрации наполнителя до 5% об.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости при частоте 10<sup>2</sup> Гц увеличиваются соответственно примерно в 1,74 и 21,1 раза по сравнению с полимерной матрицей и при изменении частоты внешнего электрического поля от 10<sup>2</sup> до 10<sup>6</sup> Гц величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  композитов с объемным содержанием наполнителя до 1% слабо зависят от частоты. С повышением концентрации наполнителя до 5% об. степень изменения (уменьшения) величины  $\epsilon'$  увеличивается и в случае композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> значение  $\epsilon'$  снижается примерно в 1,54 раза, а параметр  $\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_\infty)$ , где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_\infty$  – соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающий полную ширину дисперсии, оказывается равным 0,57. Отсутствие максимума диэлектрических потерь в частотной зависимости исследуемых композитов свидетельствует о слабой релаксационной поляризации в этих образцах [19]. Из рисунка видно, что в исследованном диапазоне частот  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  исходного СВМПЭ практически остается постоянным, при переходе к композитам функции  $\epsilon'(v)$  и  $\epsilon''(v)$  с увеличением частоты уменьшаются соответственно до 10<sup>4</sup> и 10<sup>5</sup> Гц, затем скорость уменьшения замедляется. При этом с увеличением концентрации  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> степень уменьшения растет. В случае композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в диапазоне частот (10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup>) Гц наблюдается «плато». Фактор диэлектрических потерь  $\epsilon''$  композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с увеличением частоты от 10<sup>2</sup> до 10<sup>6</sup> Гц уменьшается примерно в 9 раз.

На рис. 4 представлены кривые температурной зависимости проводимости в условиях нагрева-охлаждения в координатах  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$

для СВМПЭ+5%SiO<sub>2</sub>. Кривая 1 – прямой (нагрев); 2 – обратный ход (охлаждение).

Из представленных зависимостей видно, что проводимость обратного хода  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$  до 115°C выше, чем прямого хода, после этого кривые прямого и обратного хода пересекаются (при 120 и 50°C соответственно), и в интервале  $50 < T < 110^\circ\text{C}$  значения  $\sigma_{dc}$  для одних и тех же температур больше при нагревании, чем при охлаждении образца. При  $T < 50^\circ\text{C}$   $\sigma_{dc}$  обратного хода вновь становится больше, чем  $\sigma_{dc}$  прямого хода. Из представленной зависимости также следует, что начало охлаждения композита не вызывает последующего спада проводимости.

Согласно [20], поведение  $\sigma_{dc}(T)$  при нагреве–охлаждении можно объяснить двояко: либо перестройкой структуры фрактальных цепей вблизи точки плавления, либо эффектами «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов при нагревании и охлаждении. Отсутствие ярко выраженных гистерезисных процессов для композитной среды СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> дает основание считать, что основным механизмом в нашем случае является эффект «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов. Значение проводимости образцов в результате нагрева–охлаждения принимает новое значение, композитный материал переходит в новое состояние с повышенной проводимостью, сохраняющееся в течение некоторого времени (по меньшей мере в течение десяти дней). Такое поведение композитов СВМПЭ+5%SiO<sub>2</sub>, по-видимому, связано с термостимулированным процессом перераспределения заряда на границе «микро-частица – полимерная матрица» и протеканием медленных релаксационных процессов.

В то же время, согласно выводам [21, 22], такое поведение зависимости  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$  в условиях нагрева–охлаждения можно объяснить тем, что твердые частицы активного нано-SiO<sub>2</sub> при охлаждении расплава СВМПЭ способствуют переводу его кристаллической части в более равновесное, а аморфной (неупорядоченной) – в менее равновесное состояние. В обоих случаях это приводит к стабилизации структуры и свойств полимера при  $\gamma$ -облучении, но по разным механизмам. Структура и свойства СВМПЭ обуславливаются степенью дисперсности, природы и величины удельной поверхности частиц диоксида кремния.

Следует отметить, что представленные экспериментальные данные еще не позволяют сделать заключительный вывод о конкретном механизме электропроводности в  $\gamma$ -модифицированных композитных материалах. Вопросы, связанные с

определением механизма транспорта и захвата носителей заряда, в зависимости от температурной, частотной и дозы облучения, требуют дальнейших модельных исследований.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы температурные, частотные и дозовые зависимости свойств нанокompозитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и выявлены особенности этих зависимостей.

2. Показано, что с увеличением концентрации  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице уменьшение  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  в зависимости от частоты отвечает экспоненциальному закону и объясняется присутствием ряда дипольных элементов, которые появляются во время добавления  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и получения методом термопрессования и обработки материала в результате частичного термоокисления, и их способностью ориентироваться под действием электрического поля.

3. Установлено, что для композитов СВМПЭ с концентрацией  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 5% при  $T < 100^\circ\text{C}$  значения  $\sigma_{dc}$  для одних и тех же температур меньше при нагревании, чем при охлаждении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф. и др. *Высокомолекулярные соединения, серия А*. 2004, **46**(6), 1061–1070.
2. Мешкова И.Н., Крашенинников В. Г., Оптов В.А., Гаврилов Ю.А. и др. *Высокомолекулярные соединения, серия А*. 2014, **56**(5), 536–541.
3. Ramanatham T., Stankovich S., Dikin D.A., Liu H. et al. *J Polym. Sci Pol Phys*. 2007, **45**, 2097–2112.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений*. М.: Наука, 2005. 453 с.
5. Guo N., DiBenedetto Sara A., Tewari P., Lanagan Michael T. et al. *Chem Mater*. 2010, **22**(4), 1567–1578.
6. Гороховатский Ю.А., Тазенков Б.А., Анискина Л.Б., Чистякова О.В. и др. *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. 2009, (95), 63–66.
7. Yang D. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. Eds. Boreddy S.R. Reddy Rijeka. Croatia: In Tech., 2011. P. 857–882.
8. Гефле О.С., Лебедев С.М., Похолков Ю.П. *Известия Томского политехнического университета*. 2007, **310**(1), 87–91.
9. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1986. 176 с.

10. Гордиенко В.П., Вапиров Ю.М., Ковалева Г.Н. *Пластические массы*. 2008, (4), 6–8.
11. Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 327 с.
12. Кулиев М.М., Магеррамов А.М., Исмаилова Р.С., Набиев А.А. *Перспективные материалы*. 2015, (7), 17–22.
13. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности*. Ленинград: Химия, 1982. 80 с.
14. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н., Захаров И.А., и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010, (18), 375–388.
15. Kulivev M.M., Ismayilova R.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(5), 447–451.
16. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства*. М.: Наука, 1982. 272 с.
17. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. *Письма в ЖТФ*. 2011, **37**(3), 1–6.
18. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Кособудский И.Д. *Письма в ЖТФ*. 2009, **35**(10), 80–86.
19. Radwan R.M., Aly S.S. and Abd El Aal S. *J Radiat Res Appl Sci*. 2008, **11**, 9–16.
20. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. *ЭОМ*. 2009, (4), 51–54.
21. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В. и др. *ФТТ*. 2012, **54**(10), 1993–1998.
22. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. *Пластические массы*. 2014, (5–6), 9–13.

Поступила 22.06.16

### Summary

Ultra-high-molecular polyethylene (UHMPE)/SiO<sub>2</sub> composites were obtained from a homogeneous mixture of UHMPE and silicon dioxide powders by hot pressing method. Under study were: the temperature dependence (20–170°C) of their conductivity  $\sigma_{dc}$  before and after  $\gamma$ -irradiation ( $D = 200$  kGy); the influence of the absorbed dose on the value of  $\sigma_{dc}$  (dose dependence), as well as the behavior of the function  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  under the conditions of heating-cooling and the frequency dependence (25–10<sup>6</sup> Hz) of the real ( $\epsilon'$ ) and imaginary ( $\epsilon''$ ) parts of the complex dielectric permittivity. It was shown that the dependence  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  in both cases has a complicated character: "fractures" are observed resulting from the phase transition. With an increase of the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> concentration in the matrix, a growth in the values of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  ( $\text{tg}\delta$ ) is observed, whereas the dependence of these values on frequency corresponds to the exponential law.

*Keywords:* ultra-high-molecular-polyethylene, UHMPE+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> composite, dielectric loss, dielectric permittivity, electric conductivity, frequency,  $\gamma$ -irradiation.

# Повышение электретных свойств полистирола при введении диоксида титана

М. Ф. Галиханов

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, e-mail: [mgalikhanov@yandex.ru](mailto:mgalikhanov@yandex.ru)

Изучены электретные свойства композиций полистирола с диоксидом титана. Определены оптимальные параметры приготовления короноэлектретов на основе полистирола. Выяснено, что наполнение полистирола 2–10 об.% диоксида титана ведет к росту значений его электретных характеристик, что обуславливается появлением и увеличением доли макромолекул полимера с пониженной подвижностью, возникновением межфазной поляризации и образованием высокоэнергетических ловушек, находящихся на границе раздела фаз «полимер – наполнитель». Показано, что при наполнении полистирола диоксидом титана значительно повышается термостабильность его электретных свойств.

*Ключевые слова:* электрет, полимерная композиция, полистирол, диоксид титана.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

## ВВЕДЕНИЕ

Перспектива применения полимерных электретов в традиционных и новых областях техники, технологии [1–3] обуславливает рост научных исследований, касающихся изучения электретных свойств распространенных полимерных материалов – полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, полистирола и т.д. [3–8]. Важным становится поиск путей возрастания величины и стабильности электретного эффекта в данных полимерах, среди которых оптимизация условий поляризации полимеров [9–10], химическая модификация [11–12], облучение [13] и т.д. Наиболее простым и технологическим способом изменения электретных свойств полимеров является их наполнение дисперсными частицами [14–19]. При этом на поверхности наполнителя образуется граничный слой из макромолекул полимера с пониженной подвижностью [20, 21], затрудняющей протекание релаксационных процессов (в т.ч. – релаксации электретного состояния). Кроме того, на границе раздела фаз «полимер – наполнитель» наблюдается поляризация Максвелла-Вагнера – эффект, обусловленный разностью электропроводности двух компонентов системы [22].

Одним из наиболее крупнотоннажных полимеров является полистирол [23]. Однако электретные свойства полистирола не всегда достаточны для практического применения.

Цель настоящей работы – создание электретов на основе композиций полистирола с порошкообразным наполнителем и изучение взаимосвязи их состава, условий получения и свойств.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны полистирол (ПС) марки ПСМ 115

(ГОСТ 20282-86) плотностью 1,06 г/см<sup>3</sup>, средневязкостной молекулярной массой  $3 \times 10^5$  и удельным электрическим объемным сопротивлением  $2 \times 10^{14}$  Ом·м и диоксид титана марки Р-02 с плотностью 4,10 г/см<sup>3</sup>, диаметром частиц 0,3 мкм и удельной поверхностью  $S_{уд}$  12,5 м<sup>2</sup>/г.

Смешение полимера с наполнителем осуществлялось на лабораторных микровальцах при  $170 \pm 5^\circ\text{C}$  и времени смешения 3 мин. Приготовление пластинок толщиной 0,4 мм осуществлялось прессованием на гидравлическом прессе при  $190 \pm 5^\circ\text{C}$  и времени выдержки под давлением 5 мин.

Поляризация полимерных пластинок проводилась в поле отрицательного коронного разряда с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Расстояние между пластинкой и электродами составляло 20 мм. При этом варьировали напряжение поляризации ( $U_{пол}$ , кВ), время поляризации ( $\tau_{пол}$ , с), температуру ( $T_{нагр}$ , °С) и время предварительного нагрева образцов ( $\tau_{нагр}$ , с). Электреты хранили при комнатной температуре в незакороченном состоянии.

Измерение электретной разности потенциалов  $U_{ЭРП}$  проводили ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пленки до первого измерения потенциала ее поверхности составляло 1 час. Поверхностную плотность зарядов ( $\sigma_{эф}$ ) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{эф} = U_k \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 / \delta,$$

где  $U_k$  – компенсирующее напряжение ( $U_{ЭРП}$ );  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость полимера,

$\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,854 \times 10^{-12}$  Ф/м;  $\delta$  – толщина электрета [1]. Погрешность измерения электретных характеристик не превышала 3%.

Спектры термостимулированных токов (ТСТ) измерялись при нагревании образцов со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  с помощью специальной измерительной ячейки, снабженной блокирующими алюминиевыми электродами и тефлоновой прокладкой на пикоамперметре А2-1. Регистрацию и визуализацию спектров ТСТ осуществляли на персональном компьютере. Глубину ловушек инжектированных носителей заряда рассчитывали методом Гарлика-Гиббсона по начальному наклону пиков ТСТ.

Для исследования влияния повышенных температур на электретные образцы их помещали в термошкаф с температурой  $170^\circ\text{C}$  на 60 минут, затем снова производили замер электретных характеристик.

Снятие ИК-спектров пленок полимеров проводили на спектрометре «SPECORD 75 IR».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

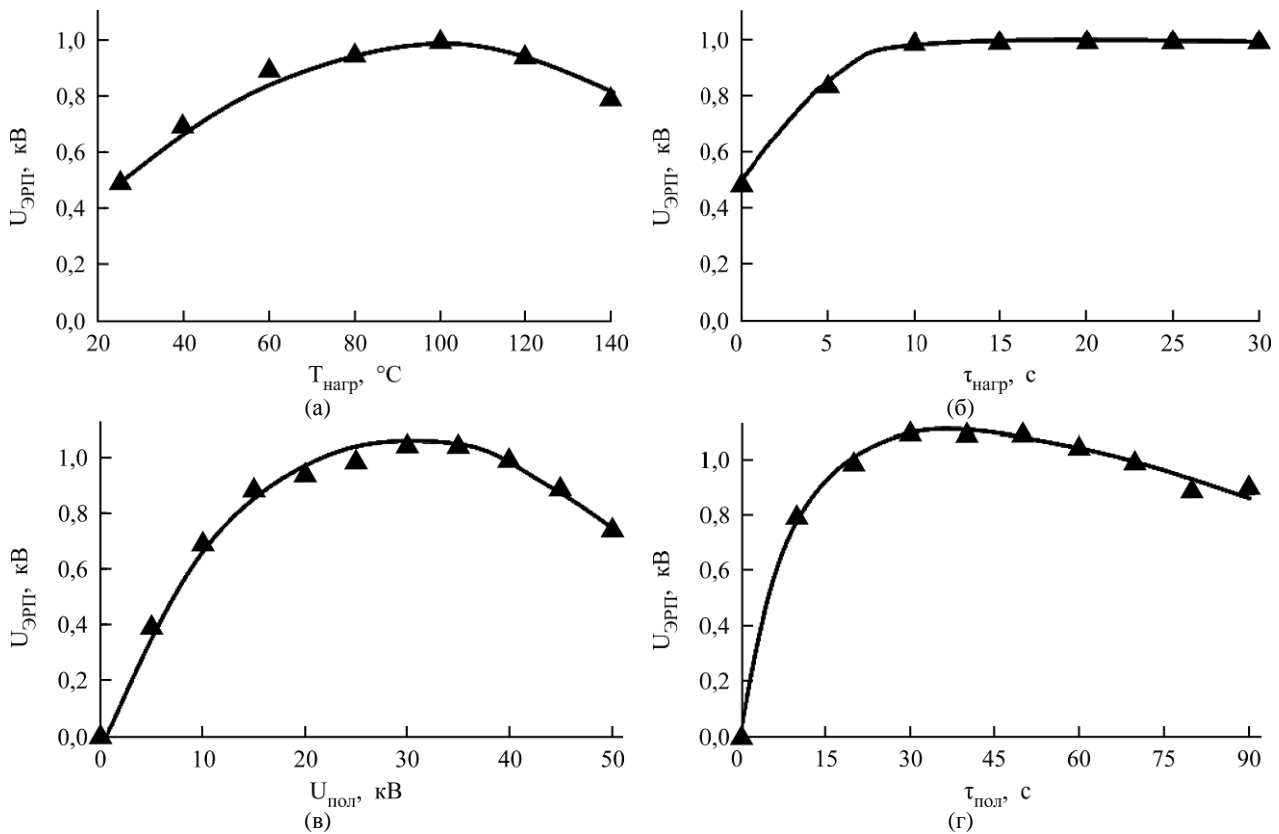
Использование униполярного коронного разряда для получения полимерных электретов обусловлено рядом преимуществ – простотой конструкционного оформления, относительно высокой скоростью процесса, равномерным распределением зарядов по поверхности материала. При этом в объеме диэлектрика осуществляется накопление инжектированных носителей заряда (для отрицательной короны – электроны, ионы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{CO}_3^-$  [3]). Величина и стабильность электретного заряда зависят от количества и энергетической глубины проникновения гомозаряда, а это, в свою очередь, зависит от условий поляризации и наличия структур, способных играть роль ловушек инжектированных носителей заряда (дипольных группировок, примесей, структурных аномалий, свободного объема полимера, границы раздела фаз и т.д.) [1, 3].

Зависимость свойств полимерных электретов от условий их приготовления (времени поляризации, напряжения электрического поля, формирующего электретный заряд, температуры и давления) изучали и ранее [9, 10, 24–26]. Однако исследования не всегда носили системный характер, зачастую при выявлении оптимальных условий поляризации авторы не приводили объяснение наблюдаемых закономерностей. Сравнительный анализ полученных зависимостей электретных свойств от условий поляризации провести затруднительно, так как объекты исследования, методы поляризации в разных

работах не были идентичными. Поэтому представляло интерес оптимизировать параметры приготовления короноэлектретов на основе полистирола (рис. 1). Следует заметить, что, хотя распределение зарядов по поверхности образцов не изучалось специальными методами [1, 3], измерения их электретных характеристик в различных точках позволяют говорить о небольшом разбросе показаний по поверхности образцов – не более 5%.

Исследования показали, что характер влияния температуры предварительного прогрева пленок на электретную разность потенциалов (рис. 1а) и эффективную поверхностную плотность заряда полистирольного короноэлектрета экстремален с максимумом при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Улучшение электретных свойств полистирола после предварительного прогрева связано с более глубоким проникновением носителей заряда в объем полимера за счет большей молекулярной подвижности его цепей, а следовательно, возросшей электропроводности [27]. Время предварительного нагрева пластинок играет определенную роль только до определенного значения – 10 мин (рис. 1б). Очевидно, что данное время необходимо для полного прогрева полимера по всему объему. Дальнейший нагрев полистирольных образцов практически не влияет на их электретные свойства. Зависимость  $U_{ЭРП}$  полистирольных короноэлектретов от напряжения поля коронного разряда носит экстремальный характер (рис. 1в). При увеличении напряжения поляризации значения электретных свойств возрастают, что связано с увеличением количества инжектированных носителей, попадающих внутрь материала. С дальнейшим повышением  $U_{пол}$  возрастает вероятность пробоя образцов, что ведет к уменьшению заряда электретов (рис. 1в). Такой же характер имеет и зависимость электретной разности потенциалов от времени поляризации  $\tau_{пол}$  (рис. 1г). Повышение  $U_{ЭРП}$  полистирола с увеличением  $\tau_{пол}$  также связано с ростом числа носителей заряда, инжектируемых в полимер. Однако при обработке полимеров в коронном разряде идет окисление его поверхности с накоплением в поверхностном слое дипольных групп (гетерозаряда), оказывающих негативное влияние на величину электретного заряда как разницы между инжектированным зарядом и поляризацией. Окисление полистирола под действием коронного разряда зафиксировано с помощью данных ИК-спектроскопии – замечено небольшое увеличение интенсивности полос поглощения полистирола при электретировании, относящихся к С–О-группам ( $1150\text{ см}^{-1}$ ) и к карбонильным группам ( $1750\text{ см}^{-1}$ ). При длительном воздействии коронного разряда (более 45 с)





**Рис. 1.** Зависимость электретенной разности потенциалов короноэлектретов на основе полистирола от условий приготовления. Параметры поляризации: (а) –  $U_{пол} = 30$  кВ,  $\tau_{пол} = 60$  с,  $\tau_{нагр} = 600$  с; (б) –  $U_{пол} = 30$  кВ,  $\tau_{пол} = 60$  с,  $T_{нагр} = 90^\circ\text{C}$ ; (в) –  $\tau_{пол} = 60$  с,  $\tau_{нагр} = 600$  с,  $T_{нагр} = 100^\circ\text{C}$ ; (г) –  $U_{пол} = 30$  кВ,  $\tau_{нагр} = 600$  с,  $T_{нагр} = 100^\circ\text{C}$ . Срок хранения электретов – 30 суток.

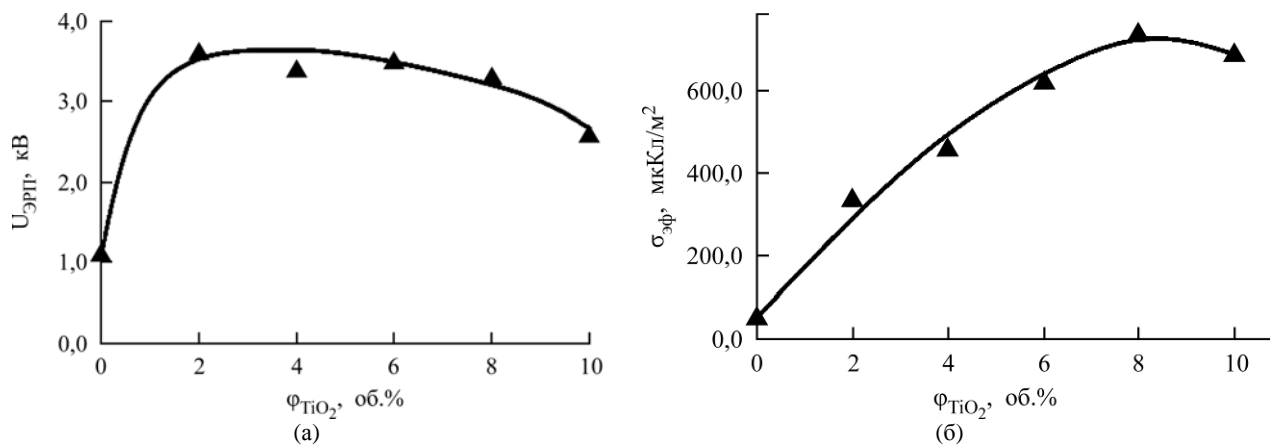
процессы образования кислородсодержащих групп на поверхности полистирола (формирования гетерозаряда) начинают превалировать над процессами накопления гомозаряда, что и проявляется на свойствах полистирольного электрета (рис. 1г). В дальнейшем все исследуемые короноэлектреты были получены при оптимизированных параметрах приготовления:  $T_{нагр} = 100^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{нагр} = 600$  с,  $U_{пол} = 30$  кВ,  $\tau_{пол} = 30$  с. При данных условиях поляризации значения электретенных характеристик полистирола достигают наибольших величин (для используемого коронатора):  $U_{ЭЭП} = 1,1$  кВ,  $\sigma_{эф} = 55,98$  мкКл/м<sup>2</sup>. Конечно же, одним из параметров поляризации, существенно влияющим на величину и стабильность заряда электрета, является полярность коронного разряда. Однако большинство работ, посвященных исследованию электретенных свойств полистирола и композитов на его основе, касаются именно отрицательно заряженных материалов [3, 4, 28, 29].

Как видно (рис. 1), изменением параметров поляризации существенно повысить электретенные свойства полистирола не удастся. Поэтому далее были получены композиции полистирола с дисперсным наполнителем и изучены их электретенные свойства. В качестве наполнителя был выбран диоксид титана как один из наиболее распространенных наполнителей в полимерной

индустрии [20, 30]. К тому же применение диоксида титана для повышения электретенных свойств различных полимеров описано в литературных источниках [28, 31, 32].

Исследования показали, что свойства короноэлектретов на основе композиций полистирола с диоксидом титана зависят от содержания наполнителя: его добавление ведет к росту значений электретенных характеристик полимера (рис. 2). Наблюдаемое повышение электретенных характеристик полистирола при введении наполнителя ожидаемо и объясняется многими факторами. Во-первых, как уже было отмечено выше, в объеме композиции увеличивается доля макромолекул полимера с пониженной подвижностью (в граничном слое поверхности наполнителя) [20, 21]. Это значительно затрудняет протекание релаксационных процессов в поле инжектированных зарядов, аккумулированных на границе «полимер-наполнитель».

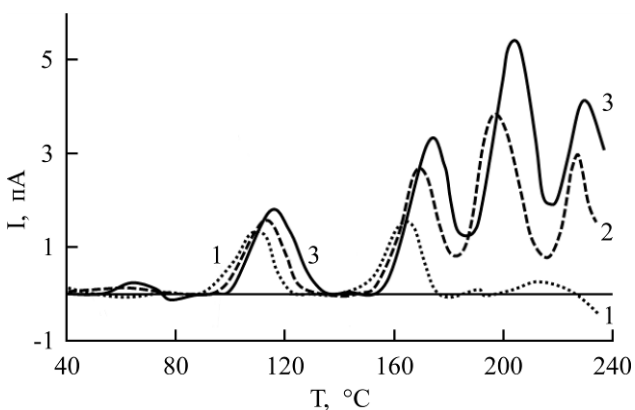
Во-вторых, при электретировании в коронном разряде образуется объемный заряд, в поле которого на границах частиц наполнителя превалирует межфазная поляризация. Это явление известно как эффект Максвелла-Вагнера, согласно которому накопление зарядов в неоднородных материалах (композициях) обусловлено разницей проводимости двух фаз (полистирола и диоксида титана). При электризации



**Рис. 2.** Зависимость электретной разности потенциалов (а) и эффективной поверхностной плотности заряда (б) полистирольных композиционных коронозлектретов от содержания диоксида титана. Срок хранения электретов – 30 суток.

такого материала носители будут собираться вблизи межфазной границы [16, 22].

В-третьих, введение дисперсного наполнителя в состав полимера обуславливает образование высокоэнергетических ловушек, находящихся на границе раздела фаз «полимер – наполнитель» [14, 16]. Для определения энергии активации ловушек различной природы был привлечен метод термостимулированной деполяризации, заключающийся в нагреве коронозлектрета и регистрации тока, обусловленного движением носителей заряда, высвобождающихся при разрушении тех или иных энергетических ловушек. Различие в спектрах термостимулированных токов полистирола и его композиций с различным содержанием диоксида титана представлено на рис. 3.



**Рис. 3.** Спектры термостимулированных токов коронозлектретов на основе полистирола (1) и композиций полистирола с 4 (2) и 8 об.% (3) диоксида титана. Срок хранения электретов – 30 суток.

На спектрах термостимулированных токов полистирольного коронозлектрета (рис. 3, кривая 1) наблюдается наличие двух положительных пиков – при  $\sim 105$  и  $\sim 165^\circ\text{C}$ . Они связаны с релаксацией гомозаряда, то есть с высвобождением инжектированных носителей зарядов из энергетических ловушек, характерных для чистого полимера [14]. Первый пик проявля-

ется вблизи температуры стеклования полистирола. При нагреве полистирола выше данной температуры резко повышается сегментальная подвижность его макромолекул, что ведет к высвобождению инжектированных носителей зарядов из структурных энергетических ловушек. Рассчитанная энергия активации релаксации заряда, соответствующая данному пику, составила  $1,00 \pm 0,05$  эВ. Второй пик ТСТ регистрируется при достижении температуры текучести полистирола, при которой в полимере разрушаются межцепные взаимодействия. Энергия, необходимая для высвобождения носителей зарядов (глубина ловушек), составляет при этом  $1,05 \pm 0,05$  эВ. При дальнейшем нагреве полистирольного коронозлектрета пиков термостимулированных токов не наблюдается, что говорит о его полной деполяризации. Если учитывать, что площадь под кривой «ток деполяризации – температура» пропорциональна заряду электрета, то видно, что распределение носителей зарядов по наблюдаемым двум категориям ловушек примерно равномерное (рис. 3, кривая 1).

При нагреве коронозлектретов на основе композиций полистирола с диоксидом титана наблюдается иная картина (рис. 3, кривые 2, 3). Помимо пиков ТСТ, характерных для чистого полистирола, регистрируются дополнительные пики при температурах, гораздо выше температуры текучести полистирола. Причем увеличивается и интенсивность тока, появляющегося при температуре стеклования и в более значительной мере температуре текучести полимера. Это обусловлено наличием вблизи поверхности частиц диоксида титана адсорбционного слоя полистирола с малой подвижностью, вследствие чего увеличивается время релаксации его макромолекул. Для композиции полистирола с 4 об.% диоксида титана глубина ловушек равна  $1,05 \pm 0,05$  и  $1,35 \pm 0,05$  эВ соответственно для

Изменение электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности зарядов полистирольных композиционных короноэлектретов при выдержке 170°C в течение 60 минут

Композиция	До термообработки		Через 1 час после термообработки		Через 14 суток после термообработки	
	$ U_{ЭРП} $ , кВ	$ \sigma_{эф} $ , мкКл/м <sup>2</sup>	$ U_{ЭРП} $ , кВ	$ \sigma_{эф} $ , мкКл/м <sup>2</sup>	$ U_{ЭРП} $ , кВ	$ \sigma_{эф} $ , мкКл/м <sup>2</sup>
ПС	1,1	55,98	0	0	0	0
ПС + 2% TiO <sub>2</sub>	3,6	338,85	2,0	188,25	1,3	122,36
ПС + 4% TiO <sub>2</sub>	3,4	467,00	1,9	260,97	1,4	192,29
ПС + 6% TiO <sub>2</sub>	3,5	632,04	2,1	379,22	1,9	343,09
ПС + 8% TiO <sub>2</sub>	3,3	738,59	2,0	447,63	1,8	313,01
ПС + 10% TiO <sub>2</sub>	2,6	694,33	1,6	427,28	1,5	400,58

первой и второй категорий ловушек носителей заряда.

Наличие новых пиков ТСТ при 200–210 и 230–235°C, безусловно, связано с наличием в полимерных композициях границы раздела фаз «полимер – наполнитель», с образованием на ней новых ловушек инжектированных носителей зарядов. Адсорбционные взаимодействия макромолекул полистирола с поверхностью частиц диоксида титана достаточно сильны, следовательно, энергия, необходимая для высвобождения носителей зарядов, попавших на межфазные границы, тоже велика. Расчет энергий активации релаксации заряда из новых категорий ловушек для короноэлектрета из композиции полистирола с 4 об.% диоксида титана (рис. 3, кривая 2) показал значения  $1,55 \pm 0,05$  и  $1,40 \pm 0,05$  эВ для третьего и четвертого пиков термостимулированных токов. Увеличение содержания наполнителя (увеличение протяженности границы раздела фаз) ведет к увеличению доли макромолекул полистирола, взаимодействующих с поверхностью наполнителя, что сказывается на незначительном росте значений энергии активации (для короноэлектрета на основе композиции полистирола с 8 об.% диоксида титана –  $1,60 \pm 0,05$  и  $1,45 \pm 0,05$  эВ соответственно для третьей и четвертой категорий ловушек носителей заряда). При этом наблюдается и перераспределение инжектированных носителей заряда по категориям ловушек. Для композиций ПС с 4 об.% TiO<sub>2</sub> ~ 14% носителей заряда высвобождается при нагреве выше температуры стеклования (разрушении первой категории ловушек), ~ 25% – при нагреве выше температуры текучести, ~ 39 и ~ 22% – при разрушении третьей и четвертой категорий ловушек. Для композиций полистирола с 8 об.% наполнителя эти значения – ~ 11, ~ 24, ~ 40 и ~ 25% соответственно (рис. 3).

Для проверки данных расчетов был проделан следующий эксперимент. Короноэлектреты на основе полистирола и его композиций с диоксидом титана были нагреты до температур теку-

чести (170°C), после чего значения электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности заряда образцов сравнивались с начальными значениями (до нагрева). Действительно, процесс перехода полистирола в вязкотекучее состояние привел к полной релаксации его заряда, то есть к деполяризации (см. таблицу). Нагрев же композиционных материалов ведет к 40–45% потере электретных свойств. Сохранение заряда короноэлектретов при повышенных температурах имеет большое практическое значение. Например, появляется возможность создания электретных изделий, работающих при повышенных температурах. Также листовые полистирольные композиционные короноэлектреты можно перерабатывать методами, не подразумевающими больших сдвиговых деформаций (например, штампованием, вакуумформованием) без значительной потери ими электретных свойств. Другими словами, может быть разработана новая технология получения полимерных электретных элементов различных устройств и приборов, подразумевающая обработку в постоянном коронном разряде листовых заготовок в потоке с последующим формованием изделий необходимой конфигурации.

## ВЫВОДЫ

1. Оптимальными параметрами приготовления короноэлектретов на основе полистирола являются: температура предварительного нагрева 100°C, время предварительного нагрева 600 с, напряжение поляризации 30 кВ и время поляризации 30 с. При данных условиях поляризации значения электретных характеристик полистирола достигают наибольших значений (для используемого коронатора): электретная разность потенциалов 1,1 кВ, эффективная поверхностная плотность заряда 55,98 мкКл/м<sup>2</sup>.

2. Наполнение полистирола 2–10 об.% диоксида титана ведет к росту значений его электретных характеристик. Повышение электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности заряда полистирола при

наполнении обуславливается появлением и увеличением доли макромолекул полимера с пониженной подвижностью, возникновением межфазной поляризации и образованием высокоэнергетических ловушек, находящихся на границе раздела фаз «полимер – наполнитель».

3. При наполнении полистирола диоксидом титана значительно повышается термостабильность его электретных свойств. При выдержке при 170°C в течение 60 минут значения электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности заряда у композиционных короноэлектретов снижаются на 40–45%, тогда как у полистирольных падают до нуля.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.
- Goel M. *Curr Sci India*. 2003, **85**, 443–453.
- Yovcheva T. *Corona charging of synthetic polymer films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
- Erhard D.P., Lovera D., Giesa R., Altstädt V. et al. *J Polym Sci Pol Phys*. 2010, **48**(9), 990–997.
- Yovcheva T.A., Avramova I.A., Mekishev G.A., Marinova T.S. *J Electrostat*. 2007, **65**(10–11), 667–671.
- Ignatova M., Yovcheva T., Viraneva A., Mekishev G. et al. *Eur Polym J*. 2008, **44**, 1962–1967.
- Li J., Zhou F., Min D., Li S., Xia R. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2015, **22**(3), 1723–1732.
- Guzhova A., Yovcheva T., Viraneva A. *Bulgarian Chemical Communications*. 2015, **47**(Special Issue B), 115–120.
- Herous L., Nemamcha M., Remadnia M., Dascal L. *J Electrostat*. 2009, **67**(2–3), 198–202.
- Xia Z., Buechtemann A., An Z., Jiang J. et al. *J Electrostat*. 2005, **63**, 387–398.
- Rychkov A.A., Trifonov S.A., Kuznetsov A.E. et al. *Russ J Appl Chem+*. 2007, **80**(3), 461–465.
- Tang M., An Z., Xia Z., Zhang X. *J Electrostat*. 2007, **65**(4), 203–208.
- Yovcheva T., Marudova M., Viraneva A., Gencheva E. et al. *J Appl Polym Sci*. 2013, **128**(1), 139–144.
- Galikhanov M.F., Goldade V.A., Deberdeev R.Ya. *Polym Sci Ser A*. 2005, **47**(2), 134–138.
- Fomicheva E. *J Phys Conference Series*. 2013, **461**, 012018.
- Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Zeinalov Sh.A., Osmanova S.S. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(6), 615–619.
- Parali L. *J Electrostat*. 2015, **76**, 89–94.
- Kerimov M.K., Kurbanov M.A., Bayramov A.A., Mamedov A.I. *Matrix Active Micro and Nanocomposites Based on the Polymer, Semiconductive and Ferropiezoceramic Materials. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. Book 3. Ed. John Cuppoletti. INTECH Open Access Publisher, 2011. P. 375–404.
- Гурбанов М.А., Дадашев З.А., Татардар Ф.Н., Рамазанова И.С. и др. *Transactions of Azerbaijan national academy of sciences. Physics and Astronomy*. 2015, **XXXV**(5), 98–103.
- Functional Fillers for Plastics*. Ed. Marino Xanthos. John Wiley & Sons, Inc., 2006. 451 p.
- Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия, 1977. 308 с.
- Bonincontro A., Cametti C., Di Biasio A. *J Phys D Appl Phys*. 1980, **13**, 1529–1535.
- Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. *Основы технологии полистирольных пластиков*. СПб.: Химиздат, 2005. 272 с.
- Jiang J., Xia Z., Zhang H., Wang Z. *Proc of 9<sup>th</sup> Int Symp on Electrets*. Shanghai, China, 1996. P. 128–132.
- Mekishev G.A., Yovcheva T.A., Gentcheva E.A., Nedev S.R. *J Electrostat*. 2005, **63**, 1009–1015.
- Galikhanov M., Guzhova A., Efremova A., Nazmieva A. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2015, **22**(3), 1492–1496.
- Blythe T., Bloor D. *Electrical Properties of Polymers, Second Edition*. New York. Cambridge University Press, 2005. 480 p.
- Gulyakova A., Frübing P., Gorokhovatskiy Yu.A. *Proc of 14<sup>th</sup> Int Symp on Electrets*. Montpellier, France, 2011. P. 139–140.
- Erhard D.P., Lovera D., Giesa R., Altstädt V. et al. *J Polym Sci Pol Phys*. 2010, **48**, 990–997.
- Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Plastics Additives Handbook*, 6th edition, Carl. 2/3. 2008. 451 p.
- Viraneva A., Yovcheva T., Bodurov I., Galikhanov M.F. *Bulgarian Chemical Communications*. 2013, **45**(Special Issue B), 73–76.
- Bodurov I., Yovcheva T., Sainov S. *Colloid Polym Sci*. 2014, **292**(11), 3045–3048.

Поступила 01.08.16

После доработки 01.12.16

#### Summary

The electret properties of polystyrene composites with titanium dioxide have been studied. Optimal parameters were defined for manufacturing of corona electrets based on polystyrene. The introduction of 2–10 vol.% titanium dioxide to polystyrene resulted in better electret performances due to an increased portion of the polymer macromolecules with reduced mobility, appearance of interphase polarization and formation of high-energy traps at a polymer-filler interphase boundary. The thermal stability of the electret properties significantly increased for titanium dioxide-filled polystyrene.

*Keywords:* electret, polymer composite, polystyrene, titanium dioxide.

# Исследование процесса электролизного борирования стальных деталей

В. Н. Буйлов, \*И. В. Люляков

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова»,  
Театральная пл., 1, г. Саратов, 410012, Россия, \*e-mail: [Lyulyakoff@mail.ru](mailto:Lyulyakoff@mail.ru)

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния режимов электролизного борирования и марки стали упрочняемой детали на распределение бора и углерода по толщине диффузионного слоя. Проведены исследования структуры, фазового состава, концентрации бора и углерода по толщине упрочненного слоя и основных служебных свойств боридного покрытия. Выявлено оптимальное значение начальной концентрации углерода и определены оптимальные технологические режимы процесса упрочнения, позволяющие получить поверхности с минимальной скоростью изнашивания в абразивной среде.

*Ключевые слова:* электролизное борирование, абразивное изнашивание, упрочнение, поверхность, режим, концентрация, фаза.

УДК 621.793;621.785

## ВВЕДЕНИЕ

Борирование – один из эффективных методов повышения износостойкости стальных деталей. Известны следующие методы диффузионного насыщения: в порошках, газовых средах, в расплавах солей и электролитов [1–3]. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. При сравнительной оценке существующих методов борирования, учитывая их технологические достоинства и недостатки, производительность (скорость насыщения) и стоимость (экономическую эффективность), наиболее предпочтительным остается метод электролизного борирования. По сравнению с твердым борированием в порошках электролизное не требует специальных подготовительных работ и приготовления порошковых смесей. Процесс ведется при температуре на 50–100°C ниже, что влияет на стойкость термического оборудования и свойства борированной стали. Продолжительность процесса, обеспечивающего получение борированного слоя одной и той же глубины, меньше, чем при твердом борировании. В отличие от газового электролизное борирование не сопряжено с применением токсичных и взрывоопасных газовых смесей и не заставляет соблюдать особые меры противопожарной безопасности, а по сравнению с жидкостным является стабильным процессом, не требует частой корректировки расплава и за небольшой промежуток времени обеспечивает получение упрочненного слоя, обладающего высокой твердостью, плотностью и износостойкостью.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Длительность эксплуатации борированных деталей, подвергающихся абразивному изнаши-

ванию, определяется структурой и составом упрочненного слоя, которые в свою очередь зависят от диффузионных процессов, протекающих в системе «насыщающая среда – поверхность детали – металл основы детали». Минимальную скорость изнашивания в абразивной среде имеют слои, поверхность трения которых представляет собой матрицу из диборида ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ), содержащего 10–30% включений моноборида ( $\text{FeB}$ ). При этом толщина упрочненного слоя должна находиться в пределах 0,12–0,3 мм. Скорость изнашивания однофазных слоев, состоящих из борида  $\text{Fe}_2\text{B}$ , на 40–50% больше [4].

Известно, что на проникновение бора в глубь детали и формирование нужного соотношения фаз оказывает влияние углерод, содержащийся в стальной детали. При увеличении содержания углерода в стали происходит существенное уменьшение боридной зоны слоя и его структуры [5]. Наиболее сильно толщина боридного слоя уменьшается при изменении содержания углерода от 0,04 до 0,4–0,5% [6]. Дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к незначительному уменьшению боридного слоя.

Следовательно, при электролизном борировании состав и структура упрочненного слоя непосредственно будут зависеть от плотности тока, температуры и состава насыщающей среды, длительности обработки и химического состава материала основы.

Взаимодействие поверхности изделия с окружающей насыщающей средой происходит в результате двух совместно действующих процессов [7]:

1) перехода атомов бора из окружающей среды на поверхность изделия; при этом содержание бора повышается до равновесной концентрации;

2) диффузии атомов бора в глубь металла, которая обеспечивает образование диффузионного слоя и понижает концентрацию элемента на поверхности.

Первый процесс происходит на границе «насыщающая среда – металл», причем активные атомы бора поглощаются металлической поверхностью. Указанный процесс можно представить как внедрение на вакантные места решетки металла (имеющиеся в большом количестве на поверхности) атомов бора или как электрохимическую реакцию между атомами металла и бора. Вследствие высокой температуры процесса (1193 К) и разряжающихся на поверхности дислокаций, плотность которых составляет  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , количество вакансий в тонком поверхностном слое доходит до  $\sim 2,5 \cdot 10^{18} \text{ атомов/см}^3$  [8]. В первом случае на поверхности образуется твердый раствор, во втором – химическое соединение.

Второй процесс состоит в проникновении адсорбированных атомов бора в глубь металла. Данный процесс возможен при высокой температуре, обеспечивающей тепловую энергию атомов (до 300 кДж/моль) [9]. Диффузия обусловлена стремлением к выравниванию концентрации, так как равномерное распределение соответствует состоянию с минимумом свободной энергии.

Цель работы – определение оптимальных параметров электролизного борирования стальных деталей (состава насыщающей среды, выбора марки стали упрочняемой детали, плотности тока, температуры и продолжительности процесса упрочнения) для получения упрочненного слоя толщиной 0,12–0,3 мм, представляющего собой матрицу из диборида  $\text{Fe}_2\text{B}$ , содержащего 10–30% включений моноборида  $\text{FeB}$  и обладающего повышенной абразивной износостойкостью.

Программа экспериментальных исследований включает в себя лабораторные методы с целью проверки теоретических предпосылок и обоснования режимных параметров упрочнения стальных образцов.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В процессе электролизного борирования образцы, изготовленные из сталей марок Ст3 (ГОСТ 380-94), 20, 30, 45 (ГОСТ 1050-88), помещали в ванну с расплавом шлака, который используется в качестве теплоносителя при восстановлении деталей наплавкой металлических порошков (см. таблицу), где выдерживали в течение 1,5–2,5 ч при температуре 850–950°C и плотности тока 0,1–0,3 А/см<sup>2</sup>.

Поташ вводится в расплав с целью предотвращения обезуглероживания и защиты поверхности детали от кислорода [10]. Фторцирконат калия улучшает смачивание поверхности металла, предотвращает окисление, уменьшает адгезию шлаковой пленки, образует легкоплавкую эвтектику, делает расплав жидкоподвижным, снижает поверхностное натяжение, уменьшает вязкость, улучшает отделимость шлаковой корки. Шлак при охлаждении ниже температуры начала окисления самопроизвольно удаляется с обрабатываемой детали. Это обеспечивается разностью коэффициентов термического расширения стали и шлака. Из-за возникновения напряжения сжатия пленка самопроизвольно осыпается. Введение в состав до 7%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  повышает стабильность свойств шлака в процессе эксплуатации (способствует образованию на поверхности стальной детали шлаковой пленки с устойчивой когезией, плотностью и малой кислородопроницаемостью, уменьшает обезуглероживание, растворяет окислы железа, препятствует насыщению ими расплава). При большем количестве метасиликата увеличивается вязкость расплава, снижается скорость нагрева.

Основными компонентами насыщающей среды являются бура и борный ангидрид [11]. Количество борного ангидрида до 18% в составе ванны уменьшает вязкость шлака, делает состав более легкоплавким и улучшает отделимость. Превышение указанного предела способствует снижению скорости нагрева из-за возрастающей вязкости (уменьшается конвекция), а оставшийся более толстый слой стекла на поверхности детали замедляет ее охлаждение в закалочной среде. Повышается также поверхностное натяжение.

Образцы для металлографических исследований вырезали вулканическими кругами при обильном охлаждении, исключая возникновение структурных превращений, из прямоугольных пластин ( $30 \cdot 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-3} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ), изготовленных из сталей марок Ст3 (ГОСТ 380-94), 20, 30, 45 (ГОСТ 1050-92), подвергнутых электролизному борированию. Плоскость микрошлифов отстояла от плоскости срезов не менее чем на  $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , лишний металл снимали на наждачном круге. Вначале шлифы изучали в нетравленном виде на предмет наличия макродефектов. Затем темплеты подвергались тонкой шлифовке на водостойкой абразивной бумаге № 2 и № 1, ГОСТ 13344-89, грубой и тонкой алмазной полировке. Для выявления микроструктуры металла основы и боридного слоя использовалось химическое травление раствором, состоящим из  $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  азотной кислоты и



Состав ванны для электролизного борирования [10]

Составляющие	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>
Концентрация, % к массе	55	16	17	7	5

10<sup>-4</sup> м<sup>3</sup> этилового спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) в течение 15–20 с. После этого шлифы промывали и сушили на воздухе. Подготовленные таким образом образцы исследовали на микротвердомере ПМТ-3, ГОСТ 23677-88 (наносили уколы при нагрузке 0,981 Н в виде дорожек) и металлографическом микроскопе МИМ-8М при 100- и 600-кратном увеличении.

Количественный фазовый анализ исследуемых стальных образцов, упрочненных электролизным борированием, осуществлялся рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3,0, ТУ 25-05.2420-79 в фильтрованном FeK $\alpha$ -излучении с фокусировкой по Брегу-Брентано [12]. Для определения оптимального режима работы ванны электролизного борирования стальных изделий был использован метод ротатбельного центрального композиционного планирования (ЦКП) эксперимента. При этом изучалось влияние условий насыщения и содержания углерода в стали на соотношение фаз FeB и Fe<sub>2</sub>B в упрочненном слое.

Для определения концентраций бора и углерода по толщине упрочненного слоя проводились исследования образцов методом масс-спектрометрии вторичных ионов на установке, состоящей из масс-спектрометра МИ-1305 и универсальной приставки, включающей в себя ионную пушку и камеру мишени. Глубинные профили концентраций бора и углерода по толщине измерялись путем регистрации сигнала вторичных ионов исследуемого вещества как функции времени распыления (толщины анализируемого слоя). При этом принималось, что концентрация вещества пропорциональна интенсивности вторичных ионов [13].

Исследование хрупкости диффузионных слоев проводилось с помощью микротвердомера ПМТ-3. Оценка хрупкости материала осуществляли по числу и характеру трещин у отпечатка алмазной призмы, вдавливаемой при нагрузке 0,196, 0,49 и 0,98 Н в исследуемую поверхность, а также по темпу нарастания разрушения слоя с ростом нагрузки. По характеру трещин и сколов у отпечатка определяли показатель хрупкости [14].

Для сравнительной оценки износостойкости упрочненных поверхностей проводились испытания в условиях трения деталей в абразивной среде. Для изучения износа материалов в зависимости от абразивности почв испытания проводились на лабораторной установке. Абразивным материалом служил кварцевый песок марки

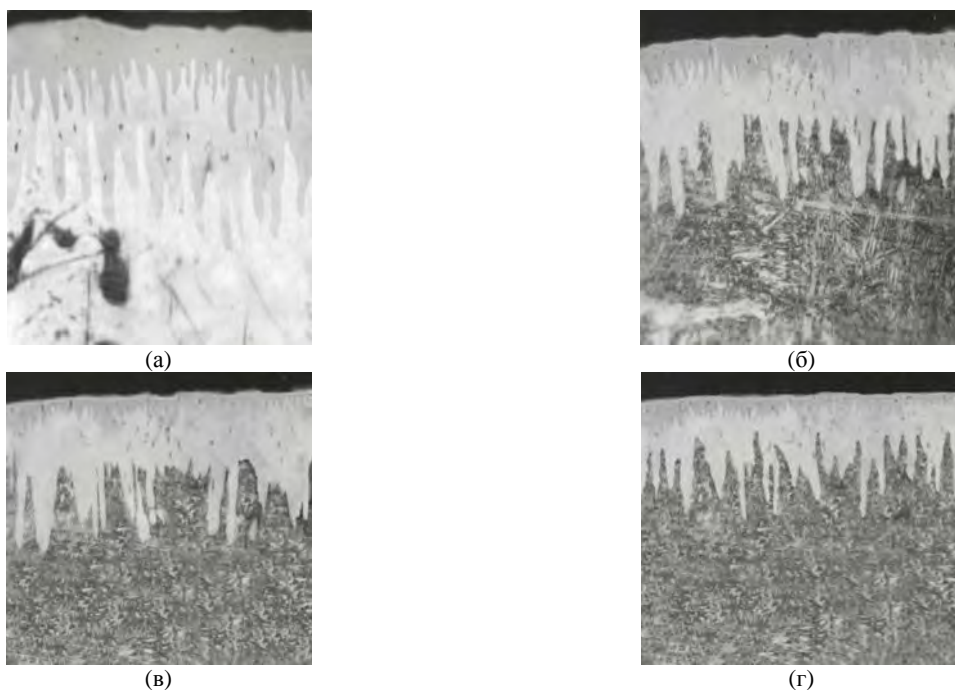
2K<sub>1</sub>O<sub>3</sub>025 по ГОСТ 2138-91 с размером частиц 0,25–0,3 мм и влажностью 0–2%, так как изнашивание в нем подчиняется тем же закономерностям, что и в натуральных почвах. Большинство почв в естественном состоянии содержит наибольшее количество песчинок такого размера (18–20%). Эталонные образцы были изготовлены из стали 65Г по ГОСТ 1050-92 (закалка при 810°C; отпуск при 450°C). Период испытаний на износ составил для одного образца 15 повторных опытов продолжительностью 4 мин (установлено на основании предварительных опытов). После 3–4 опытов абразивную массу меняли, так как острые грани отдельных абразивных частиц стирались, что вело к потере изнашивающей способности. Испытания повторялись для 3 экспериментальных и 3 эталонных образцов. Перед опытами образцы подвергали приработке в такой же абразивной среде, чтобы затем оценивать установившийся процесс изнашивания. Величина износа образцов определялась путем взвешивания их до и после испытаний.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионный слой, как показано на рис. 1, состоит из переплетающихся столбчатых кристаллов разного оттенка, более темные располагаются у самой поверхности. Исследования слоя показали, что поверхностная зона, имеющая более темный оттенок, представляет собой борид железа FeB, а зона, имеющая более светлый оттенок, – борид железа Fe<sub>2</sub>B. Бориды обоих типов имеют столбчатое игольчатое строение. Между концами игл боридов Fe<sub>2</sub>B, вблизи границы с основным металлом (сердцевинной), находятся включения твердого раствора бора в  $\alpha$ -железе.

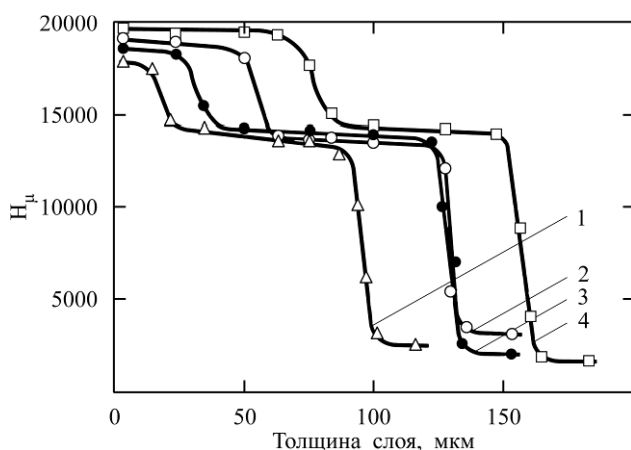
Располагающаяся за боридным слоем  $\alpha$ -фаза по травимости и строению отличается от боридов, а ее количество зависит от состава стали [15, 16].

Важным свойством боридных слоев является высокая поверхностная твердость. Она складывается из микротвердости структурных составляющих, характеризующей сопротивление кристаллической решетки упругопластической деформации при контактной сжатии, и, следовательно, весьма чувствительна к факторам, связанным с энергией решетки. Высокая микротвердость борированного слоя, и главным образом поверхностной зоны, связана с количеством образовав-



**Рис. 1.** Микроструктура зоны боридного слоя ( $\times 500$ ): (а) – сталь марки Ст3; (б) – сталь марки 20; (в) – сталь марки 30; (г) – сталь марки 45.

шегоса моноборида, которое зависит от состава стали и режимов насыщения [17, 18]. Фаза FeB обладает наибольшим значением микротвердости (17600–22900 МПа). Микротвердость зоны, состоящей преимущественно из Fe<sub>2</sub>B, несколько ниже (12600–19600 МПа). Увеличение содержания углерода в стали приводит к снижению твердости боридов FeB и практически не влияет на твердость Fe<sub>2</sub>B (рис. 2). Как видно из графиков (рис. 2), максимальной микротвердостью на поверхности (около 19700 МПа) обладают боридные слои на стали марки Ст3, а наименьшей (17100 МПа) – на стали марки 45.



**Рис. 2.** Распределение микротвердости по толщине диффузионных слоев: 1 – сталь марки 45 (режимы:  $i_k = 0,20$  А/см<sup>2</sup>,  $T = 1203$  К,  $\tau = 2,1$  ч); 2 – сталь марки 20 (режимы:  $i_k = 0,20$  А/см<sup>2</sup>,  $T = 1202$  К,  $\tau = 1,8$  ч); 3 – сталь марки 30 (режимы:  $i_k = 0,22$  А/см<sup>2</sup>,  $T = 1194$  К,  $\tau = 1,74$  ч); 4 – сталь марки Ст3 (режимы:  $i_k = 0,16$  А/см<sup>2</sup>,  $T = 1203$  К,  $\tau = 2,3$  ч).

Рентгенофазовые исследования показали, что в процессе формирования боридного слоя угле-

род интенсивно оттесняется в переходную зону, так как он практически не растворяется в боридных фазах. Влияние углерода на твердость боридных фаз является косвенным. В частности, содержание углерода в стали существенно влияет на величину остаточных напряжений в боридном слое, поэтому можно предположить, что изменение поверхностной твердости упрочненного слоя связано с изменением величины и характера распределения остаточных напряжений [1].

Процесс формирования упрочненного слоя во многом объясняется, исходя из диаграммы состояния системы Fe – В и теории формирования многофазного диффузионного слоя. Первоначально происходит диффузия активного атомарного (элементарного) бора в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -фазу железа до полного их насыщения [19]. После достижения этого состояния на поверхности начинается образование в соответствии с диаграммой состояния следующей, стабильной и термодинамически наиболее вероятной при данной температуре фазы – Fe<sub>2</sub>B. Дальнейшая диффузия бора вызывает перестройку тетрагональной решетки Fe<sub>2</sub>B в ромбическую FeB. Таким образом, борированный слой обладает следующим строением (от поверхности к основе): FeB – Fe<sub>2</sub>B –  $\alpha$ Fe-B. Следует иметь в виду, что бориды представляют собой также твердые растворы на базе химических соединений – иначе нельзя объяснить образование боридных фаз. Одновременно с процессом диффузии бора в сталь равномерное распределение углерода в поверхностных слоях нарушается, происходит обезуглероживание зоны боридов, а также насы-

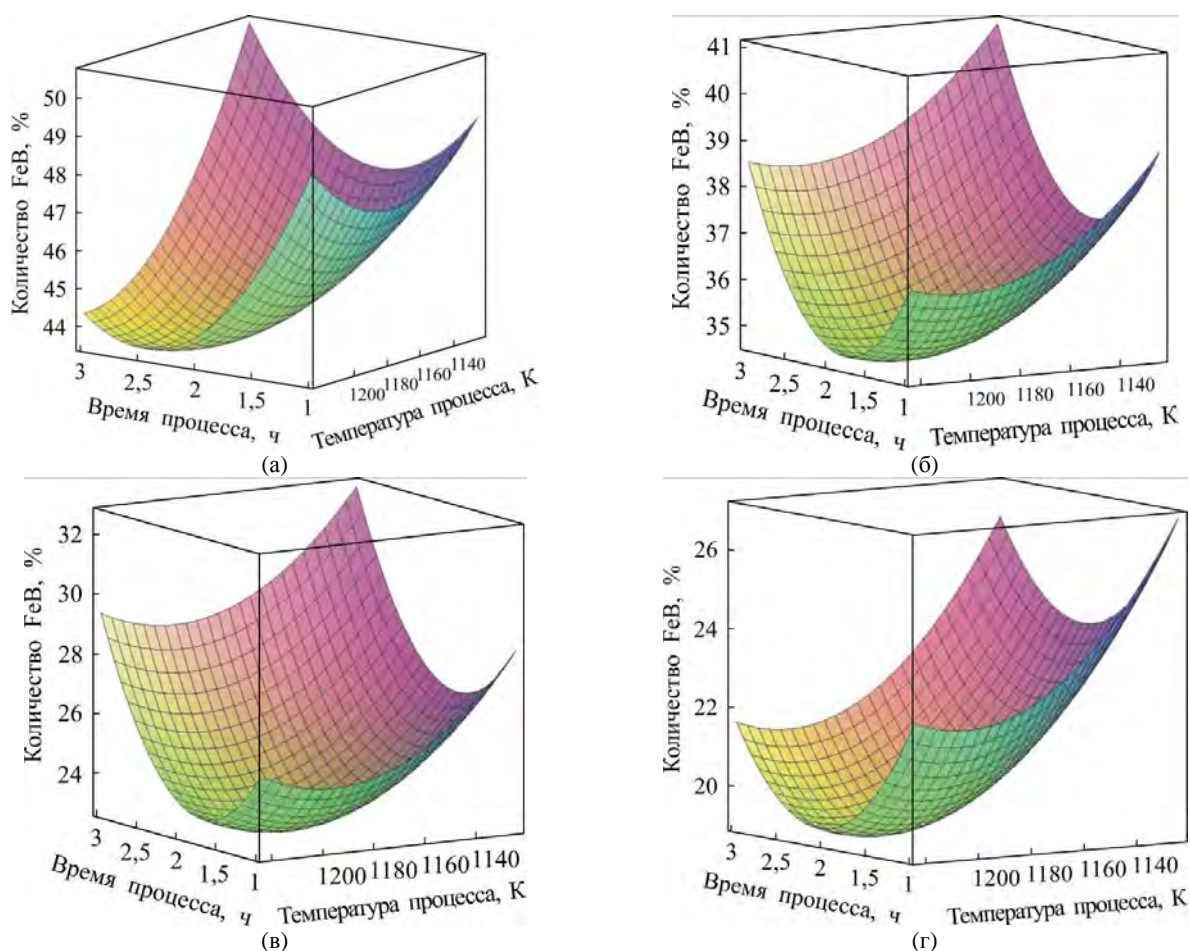


Рис. 3. Процентное содержание фазы FeB при электролизном борировании: (а) – сталь марки Ст3; (б) – сталь марки 20; (в) – сталь марки 30; (г) – сталь марки 45.

щение переходной зоны. Карбид бора не образуется, так как бор относится к некарбидообразующим элементам. Возникающая зона  $\alpha$ -фазы обладает малой растворимостью углерода, поэтому он оттесняется растущей зоной  $\alpha$ -фазы ближе к сердцевине. Максимальная концентрация углерода в переходной зоне в 1,5–2 раза превышает его среднее содержание в стали, при этом характер распределения зависит от количества этого элемента в стали и строения борированного слоя. Направленность и интенсивность перемещения атомов углерода определяются их сродством с бором и образующимися при этом фазами FeB, Fe<sub>2</sub>B. Максимальное содержание  $\alpha$ -Fe-B в упрочненном слое не превышало 36%. Максимальное содержание низкобористой фазы Fe<sub>2</sub>B составляло 63%, высокобористой фазы FeB – 43%. Содержание оксидов железа не превышало 2–3%. Других фаз (в пределах чувствительности метода рентгеновского анализа) не обнаружено. Результаты статистической обработки экспериментальных данных показали, что условие создания на поверхности образца упрочненного слоя, представляющего собой матрицу из диборида Fe<sub>2</sub>B, содержащего 10–30% включений моноборида FeB, удалось достичь

при насыщении образца из стали 30 (рис. 3). При борировании образцов из сталей марок Ст3 и 20 указанного соотношения фаз достичь не удалось. Минимальное содержание фазы FeB при этом составило 38%. На стали марки 45 оптимальное соотношение фаз достигается при толщине боридной зоны 0,09–0,1 мм, чего в соответствии с указанным выше недостаточно для сопротивления абразивному изнашиванию.

В результате масс-спектрометрии установлено, что фазовые переходы в упрочненных слоях толщиной от 110 до 180 мкм сопровождаются резким скачком концентрации бора: от 16 до 9% на границе раздела фаз FeB и Fe<sub>2</sub>B и от 7 до 0,7% на границе раздела Fe<sub>2</sub>B и  $\alpha$ -Fe-B (рис. 4–7). В пределах каждой из фаз концентрация бора плавно уменьшается от поверхности в глубину: для FeB – от 18 до 16%; для Fe<sub>2</sub>B – от 9 до 7%; для  $\alpha$ -Fe-B – от 0,7 до 0%. Концентрация углерода в начале переходной зоны достигает пикового значения, соответственно для стали марки Ст3 – 0,37%, для стали марки 20 – 0,42%, для стали марки 30 – 0,63%, для стали марки 45 – 0,74%. Далее концентрация плавно уменьшается до среднего содержания углерода в соответствующей марке стали.

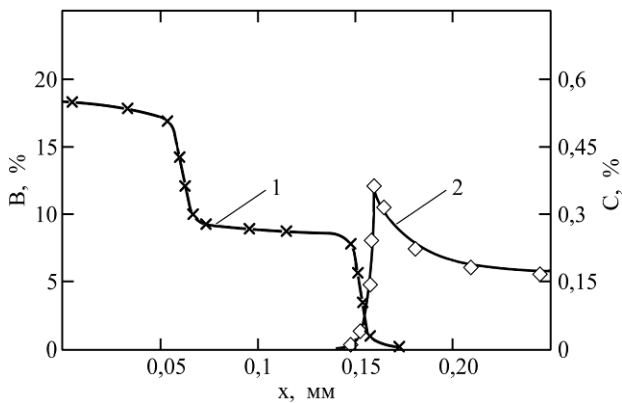


Рис. 4. Распределение бора (1) и углерода (2) в стали марки Ст3, электролизное борирование при  $i_k = 0,16 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1204 \text{ K}$ ,  $\tau = 2,3 \text{ ч}$ .

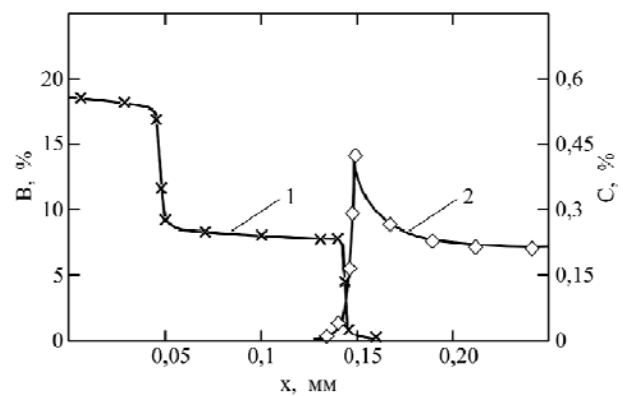


Рис. 5. Распределение бора (1) и углерода (2) в стали марки 20, электролизное борирование при  $i_k = 0,20 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1202 \text{ K}$ ,  $\tau = 1,8 \text{ ч}$ .

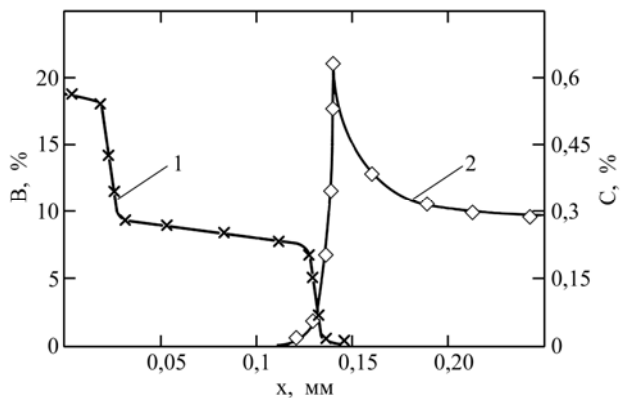


Рис. 6. Распределение бора (1) и углерода (2) в стали марки 30, электролизное борирование при  $i_k = 0,22 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1194 \text{ K}$ ,  $\tau = 1,74 \text{ ч}$ .

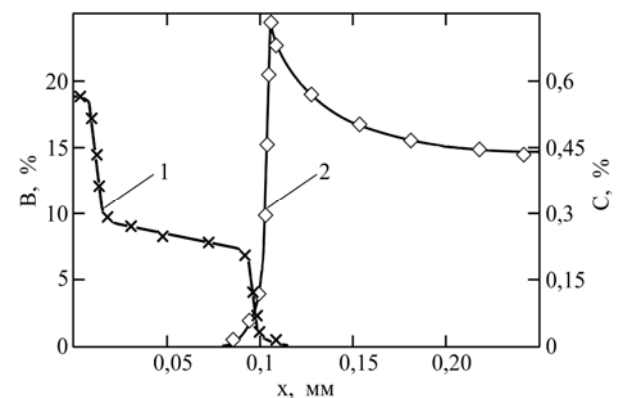


Рис. 7. Распределение бора (1) и углерода (2) в стали марки 45, электролизное борирование при  $i_k = 0,2 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1203 \text{ K}$ ,  $\tau = 2,1 \text{ ч}$ .

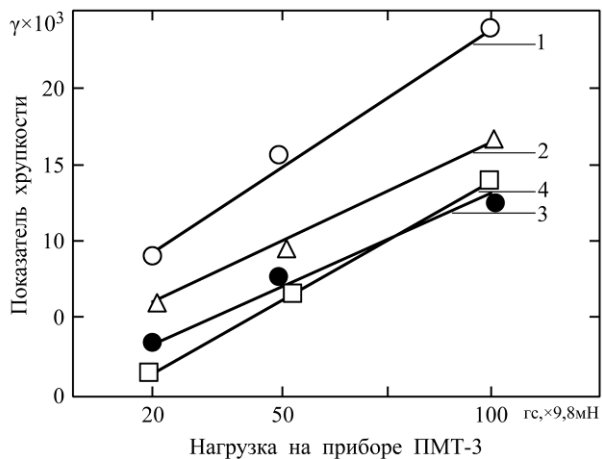
Проведенные исследования позволяют утверждать, что квазиоптимальным технологическим режимом электролизного насыщения деталей из стали марки 30 являются: температура насыщения  $T = 1194 \text{ K}$ , плотность тока  $i_k = 0,22 \text{ A/cm}^2$ , время выдержки  $\tau = 1,7 \text{ ч}$ . Содержание фаз при этом в боридном слое составляет:  $\text{FeV} - 20 \pm 3\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{V} - 80 \pm 3\%$ .

Одной из важных технологических характеристик упрочненных поверхностей является сопротивляемость хрупкому разрушению. Как механическая характеристика, хрупкость слоя, видимо, обуславливается его структурно-напряженным состоянием, то есть наличием в нем внутренних остаточных напряжений [20]. Наибольшее влияние на величину и знак остаточных напряжений оказывают толщина слоя и коэффициент термического расширения [21]. При охлаждении после борирования вследствие различных коэффициентов расширения в  $\text{FeV}$  возникают растягивающие, а в  $\text{Fe}_2\text{V}$  – сжимающие напряжения. Если доля  $\text{FeV}$  в общем слое большая, то деформация может привести к образованию трещин на границе между боридами и к частичному откалыванию слоя. В результате проведенных исследований установлено, что упрочненные образцы из сталей марок 30 и 45

обладают наименьшей хрупкостью (рис. 8), так как содержание  $\text{FeV}$  в слое составляет  $20 \pm 3$  и  $10 \pm 3\%$  соответственно. Следовательно, хрупкость слоя в целом определяется количеством высокобористой фазы.

Результаты испытаний на износ показали, что в условиях абразивного изнашивания борированный слой существенно снижает износ образцов (в 3,5–4 раза) по сравнению с образцами из термообработанной стали марки 65Г (рис. 9). По мере уменьшения толщины борированного слоя темп дальнейшего износа опытных образцов постепенно возрастает и становится таким же, как и у образцов из стали марки 65Г. Наибольшей износостойкостью обладают борированные образцы из стали марки 30, упрочненные по следующему режиму:  $T = 1194 \text{ K}$ ;  $i_k = 0,22 \text{ A/cm}^2$ ;  $\tau = 1,74 \text{ ч}$  (см. рис. 9), из-за структуры диффузионного слоя, которая представляет собой матрицу из диборида  $\text{Fe}_2\text{V}$ , включающую  $20 \pm 3\%$  моноборида  $\text{FeV}$ , что обеспечивает сбалансированность напряженно-деформационного состояния и уменьшает вероятность возникновения очагов разрушений при абразивном изнашивании. Упрочненные слои, включающие 25–50%  $\text{FeV}$ , являются менее износостойкими, так как такое количество высокобористой фазы придает



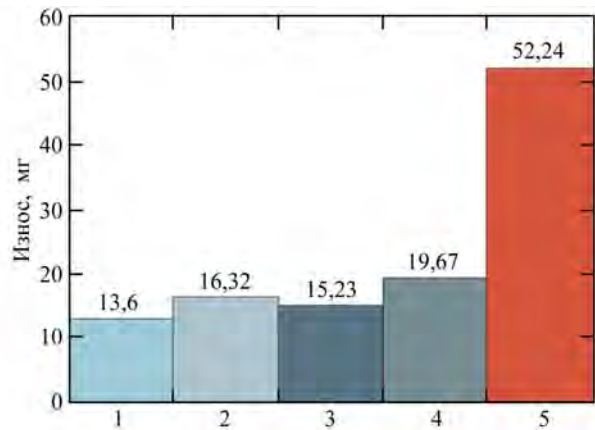


**Рис. 8.** Данные хрупкости упрочненных поверхностей углеродистых сталей: 1 – сталь марки Ст3 (режимы:  $i_k = 0,16 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1204 \text{ K}$ ,  $\tau = 2,1 \text{ ч}$ ); 2 – сталь марки 20 (режимы:  $i_k = 0,20 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1202 \text{ K}$ ,  $\tau = 1,8 \text{ ч}$ ); 3 – сталь марки 45 (режимы:  $i_k = 0,2 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1203 \text{ K}$ ,  $\tau = 2,1 \text{ ч}$ ); 4 – сталь марки 30 (режимы:  $i_k = 0,22 \text{ A/cm}^2$ ,  $T = 1194 \text{ K}$ ,  $\tau = 1,74 \text{ ч}$ ).

слою повышенную хрупкость. Твердые, но хрупкие материалы имеют в абразивной среде сравнительно невысокую износостойкость, которая пропорциональна их усталостной прочности. Последняя уменьшается при увеличении содержания борида FeB в упрочненном слое.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили возможность получения упрочненного боридного слоя толщиной 0,12–0,3 мм, представляющего собой матрицу из диборида Fe<sub>2</sub>B, содержащего 10–30% включений моноборида FeB. При этом определены значение содержания углерода в упрочняемой детали, которое должно соответствовать стали марки 30, и оптимальный технологический режим (температура насыщающей среды – 1194 К; катодная плотность тока – 0,22 А/см<sup>2</sup>; продолжительность процесса – 1,7 ч). Установлено влияние фазового состава упрочненного слоя на его микротвердость и хрупкость. Наименьшим показателем хрупкости среди борированных образцов из углеродистых сталей, равным 12,8, обладают образцы из стали марки 30, упрочненные по предлагаемому технологическому режиму. Лабораторные испытания показали, что износ борированных образцов в 3,5–4 раза меньше по сравнению с образцами из термообработанной стали 65Г. При этом лучшие результаты в условиях абразивного изнашивания показали упрочненные образцы из стали марки 30, структура диффузионного слоя которых представляет собой матрицу из диборида Fe<sub>2</sub>B, включающую 20 ± 3% моноборида FeB.



**Рис. 9.** Износ образцов в абразивной массе: 1 – сталь марки 30 (режимы:  $T = 1194 \text{ K}$ ;  $i_k = 0,22 \text{ A/cm}^2$ ;  $\tau = 1,7 \text{ ч}$ ); 2 – сталь марки 45 (режимы:  $T = 1203 \text{ K}$ ;  $i_k = 0,2 \text{ A/cm}^2$ ;  $\tau = 2,1 \text{ ч}$ ); 3 – сталь марки 20 (режимы:  $T = 1202 \text{ K}$ ;  $i_k = 0,2 \text{ A/cm}^2$ ;  $\tau = 1,8 \text{ ч}$ ); 4 – сталь марки Ст3 (режимы:  $T = 1204 \text{ K}$ ;  $i_k = 0,16 \text{ A/cm}^2$ ;  $\tau = 2,3 \text{ ч}$ ); 5 – сталь марки 65Г (закалка при 810°C; отпуск при 450°C).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. *Борирование стали*. М.: Металлургия, 1978. 239 с.
2. Кухарева Н.Г., Галынская Н.А., Петрович С.Н. *Наука и техника*. 2013, (5), 21–26.
3. Домбровский Ю.М., Степанов М.С. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2014, 10(23), 41–42.
4. Шадрин Е.В., Иванов А.Е. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1984, (3), 44–47.
5. Балтер М.А. *Упрочнение деталей машин*. М.: Машиностроение, 1968. 195 с.
6. Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов*. М.: Машиностроение, 1983. 359 с.
7. Люляков И.В. *Аграрный научный журнал*. 2007, (5), 46–51.
8. Крагельский И.В., Добычин М.Н. и др. *Основы расчета на трение и износ*. М.: Машиностроение, 1977. 357 с.
9. Барабошкин А.Н. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*. М.: Наука, 1976. 223 с.
10. Буйлов В.Н., Люляков И.В. *Аграрный научный журнал*. 2007, (4), 23–25.
11. Буйлов В.Н., Люляков И.В. *Механизация и электрификация сельского хозяйства*. 2003, (4), 31–32.
12. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
13. Лебедев А.Т. *Масс-спектрометрия в органической химии*. М.: Техносфера, 2015. 742 с.
14. Афанасьев А.А., Стативко А.А., Глотов С.А. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. 2010, (51), 20–25.

15. Segers L., Fontana A., Winand R. *Electrochim Acta*. 1991, **36**(1), 41–47.
16. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Иванов С.Г., Ситников А.А. и др. *Современные наукоемкие технологии*. 2014, (4), 60–62.
17. Лукин А.А., Лукин О.А., Моляков И.Ю. *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2012, **8**(7), 62–64.
18. Kartal G., Eryilmaz O.L., Krumdick G., Erdemir A. et al. *Appl Surf Sci*. 2011, **257**(15), 6928–6934.
19. Буйлов В.Н. *Аграрный научный журнал*. 2007, (5), 37–40.
20. Квашнин Б.Н. *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2011, **7**(9), 96–97.
21. Риле М. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1974, (10), 20–23.

Поступила 02.08.16  
После доработки 09.01.17

### Summary

The paper offers the results of experimental studies of the effect of electrolysis borating and of the steel grade of hardenable details on the distribution of boron and carbon at the thickness of the diffusion layer. The structure, the phase composition, the concentration of boron and carbon at the thickness of the hardened layer, and boride coating properties are investigated. The optimal values of the initial carbon concentration are found. The optimal technological modes of the hardening process are determined that allow getting the surface with a minimum speed of wear in abrasive environments.

*Keywords: electrolysis borating, abrasion wear, hardening, surface, regime, concentration, phase.*

# Асимптотический анализ электромагнитного излучения незаряженной сфероидальной капли, осциллирующей в электростатическом поле

\*С. О. Ширяева, А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия, \*e-mail: [shir@uniyar.ac.ru](mailto:shir@uniyar.ac.ru)

Рассмотрены осцилляции незаряженной сфероидальной капли проводящей жидкости в однородном электростатическом поле. Показано, что осцилляции центров индуцированных зарядов разных знаков, связанные с осцилляциями поверхности, приводят к излучению электромагнитных волн дипольного типа. Построена математическая модель электромагнитного излучения и проведена оценка его интенсивности в зависимости от размеров капли и напряженности внешнего поля.

*Ключевые слова:* незаряженная капля, электростатическое поле, осцилляции, излучение электромагнитных волн.

УДК 551.594

## ВВЕДЕНИЕ

Задача об электромагнитном излучении от заряженной или незаряженной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле, представляет интерес в связи с актуальностью проблемы пассивной радиолокации метеорологических объектов различных типов [1]. В данном рассмотрении ограничимся модельной задачей о расчете дипольного электромагнитного излучения от осциллирующей незаряженной капли, имеющей во внешнем электростатическом поле равновесную форму, близкую к вытянутому по полю сфероиду.

В общем случае электромагнитное излучение объекта состоит из трех компонент: дипольной (самая интенсивная компонента), квадрупольной (вторая по интенсивности компонента, на много порядков величины слабее дипольной) и магнитно-дипольной (самая слабая, на много порядков слабее квадрупольной компоненты) [2, с. 230]. Когда имеется дипольное излучение, квадрупольное на его фоне незаметно [2]. Когда нет дипольного излучения, самое интенсивное излучение – квадрупольное. Именно оно и предсказано в [3] в асимптотических расчетах первого порядка малости по амплитуде осцилляций для заряженной капли (дипольное излучение в расчетах первого порядка малости в случае заряженной капли запрещено условием неподвижности центра масс). С учетом поправок [4] квадрупольное излучение и принимается за электромагнитное излучение от заряженной капли (см. также [5]). Но, как показано в [6–7], электромагнитное излучение от заряженной капли можно рассчитать и в нелинейных асимптотических приближениях, когда запрет на дипольное излучение снимается и интенсивность

дипольного излучения оказывается гораздо выше, чем в расчетах [3–5].

В настоящем анализе проводится асимптотический расчет интенсивности электромагнитного излучения в более высоком порядке малости, чем первый, позволяющий оценить по порядку величины интенсивность дипольного излучения от незаряженной сфероидальной капли, осциллирующей с конечной амплитудой во внешнем электростатическом поле.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу об электромагнитном излучении незаряженной капли идеальной несжимаемой, идеально проводящей жидкости с плотностью  $\rho$ , коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$ , во внешнем однородном электростатическом поле напряженностью  $\vec{E}_0$ . Примем, что капля находится в вакууме, ее объем определяется объемом сферы с радиусом  $R$ . Под влиянием внешнего электростатического поля происходят индуцированное зарядение половинок капли зарядами равной величины, но противоположных знаков (отрицательный заряд индуцируется на половинке капли, ориентированной навстречу внешнему полю, положительный – на противоположной половинке), а также вытягивание капли по полю в фигуру, близкую к вытянутому сфероиду. Вытягивание капли наблюдается в результате взаимодействия индуцированных зарядов и внешнего поля. В целом капля остается электронеутральной.

Рассмотрим каждую из половинок капли. Проинтегрировав поверхностную плотность заряда  $\nu$  по поверхности каждой половинки капли ( $S_1$  и  $S_2$ ), получим величины разноименных поляризационных зарядов в виде:



$$\begin{aligned} q_+ &= \int_{S_1} dq_+ = \int_{S_1} v dS_1; \\ q_- &= \int_{S_2} dq_- = \int_{S_2} v dS_2; \end{aligned} \quad (1)$$

где  $q_+$  – положительный и  $q_-$  – отрицательный поляризационные заряды, причем  $|q_+| = |q_-|$ . Хотя, как уже отмечалось, заряды непрерывно распределены по поверхности половинок капли, каждому из них можно поставить в соответствие «эквивалентный» заряд, расположенный внутри капли. Положение таких «эффективных» зарядов  $\vec{R}_q$  рассчитывается по формуле [8]:

$$\vec{R}_q = \frac{1}{q} \int_{S_j} \vec{r} dq; \quad (2)$$

где  $\vec{r}$  – радиус-вектор;  $S_j$  – (в нашем случае) площадь одной из половинок капли, по которой ведется интегрирование;  $dq$  – заряд элемента поверхности капли.

Таким образом, незаряженную каплю во внешнем электростатическом поле можно представить как систему двух индуцированных, равных по величине, противоположных по знаку зарядов. Центры этих зарядов смещены друг от друга на расстояние порядка радиуса капли, а всю систему формально можно рассматривать как диполь, электрическое поле которого на больших расстояниях вне капли совпадает с полем системы индуцированных зарядов.

Учтем, что на поверхности капли существует капиллярное движение, возбуждаемое уже тепловым движением молекул [9]. Амплитуда таких осцилляций весьма мала:  $\sim \sqrt{\kappa T / \sigma}$ , где  $\kappa$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. При температурах порядка комнатной такая амплитуда для всех жидкостей меньше ангстрема. Однако амплитуды некоторых из мод осцилляций под влиянием внешних условий могут увеличиваться. Поскольку индуцированные заряды распределяются по возмущенной осцилляциями поверхности капли, положения «эффективных» зарядов при указанных осцилляциях тоже осциллируют, но с другими амплитудами и частотами. Будут осциллировать со временем и величины поляризационных зарядов, так как при осцилляциях меняется и величина поверхностной плотности зарядов на половинках капли. В результате при осцилляциях поверхности капли как величины, так и центры индуцированных зарядов осциллируют со временем возле положений равновесия и, следовательно, излучают электромагнитные волны.

Не ограничивая общности, будем рассматривать только осесимметричные осцилляции, что

позволит существенно уменьшить громоздкость вычислений. В этом случае центры «эффективных» зарядов будут лежать на оси симметрии сфероида.

Интенсивность дипольного излучения для ускоренно движущегося заряда  $q$  определяется выражением [2]:

$$I = \frac{2}{3c^3} \frac{\partial^2 \vec{d}(t)}{\partial t^2},$$

где  $\vec{d}$  – дипольный момент, определяемый формулой:

$$\vec{d}(t) = q(t) \cdot \vec{R}_q(t);$$

где  $\vec{R}_q(t)$  – вектор положения центра «эффективного» заряда (2).

Для того чтобы определить величины и положения центров «эффективных» зарядов, рассмотрим эволюцию во времени формы осциллирующей поверхности незаряженной капли. Все расчеты задачи будем проводить в сферической системе координат  $(r, \theta, \varphi)$  с началом в центре масс капли в безразмерных переменных, в которых  $R = \rho = \sigma = 1$ .

Выражение для формы равновесной поверхности капли, совпадающее с точностью до квадрата эксцентриситета  $e^2$  с уравнением вытянутого сфероида, имеет вид [10]:

$$\begin{aligned} r(\theta) &\approx 1 + \frac{1}{3} e^2 P_2(\mu) + O(e^4); \\ e &\equiv \sqrt{\frac{9E_0^2}{16\pi}}. \end{aligned}$$

Равновесный потенциал  $\Phi_{eq}(r, \theta)$  в окрестности проводящего незаряженного жесткого сфероида, помещенного в коллинеарное внешнее однородное электростатическое поле  $\vec{E}_0$ , может быть получен, например, переходом к сферическим координатам с последующим разложением по степеням эксцентриситета  $e$  известного выражения, полученного в [11, с. 11], в сфероидальных координатах. Точно такое же выражение для  $\Phi_{eq}(r, \theta)$  можно получить и прямым решением соответствующей электростатической задачи, используя разложение по степеням  $e$  в окрестности исходной сферы, на основе метода возмущений [12].

Положения центров «эквивалентных» зарядов и их величины для жесткого сфероида легко вычисляются в виде (например, для положительного заряда):

$$R_z^{(+)} = \frac{2}{3} R \left( 1 + \frac{1}{3} e^2 \right); \quad q_+ = \frac{3}{4} R^2 E_0 \left( 1 + \frac{1}{15} e^2 \right).$$

Если рассмотреть не жесткий сфероид, а осциллирующую каплю, то положение  $R_z^{(+)}$  и величина  $q_+$  будут изменяться, и можно сформулировать задачу об электромагнитном излучении при осцилляциях поверхности капли (при изменении  $R_z^{(+)}$  и  $q_+$ ).

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  равновесная сфероидальная форма капли с эксцентриситетом  $e$  претерпевает виртуальное осесимметричное возмущение  $\xi(\theta, t)$  фиксированной амплитуды  $\varepsilon$ , существенно меньшей радиуса капли. Примем, что уравнение линии, вращением которой получается поверхность капли, в сферической системе координат с началом в центре масс капли в безразмерных переменных имеет вид:

$$\begin{aligned} r(\theta, t) &= r(\theta) + \xi(\theta, t) = 1 + \frac{1}{3}e^2 P_2(\mu) + \xi(\theta, t) \equiv \\ &\equiv 1 + e^2 h(\theta) + \xi(\theta, t); \\ |\xi(\theta, t)| &\ll 1; \quad \mu \equiv \cos \theta, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $P_n(\mu)$  – осесимметричный полином Лежандра порядка  $n$ .

Движение жидкости в капле будем полагать потенциальным, и примем, что поле скоростей движения жидкости  $\vec{V}(\vec{r}, t) = \nabla \psi(\vec{r}, t)$  полностью определяется функцией потенциала скорости  $\psi(\vec{r}, t)$ , величина которого имеет тот же порядок малости, что и амплитуда осцилляций поверхности капли  $\psi(\vec{r}, t) \sim \xi(\theta, t) \sim \varepsilon$ .

Математическая формулировка задачи имеет вид [3, 5]:

$$\Delta \psi(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta \Phi(\vec{r}, t) = 0; \quad (4)$$

$$r \rightarrow 0: \psi(\vec{r}, t) \rightarrow 0; \quad r \rightarrow \infty: \Phi(\vec{r}, t) \rightarrow -E_0 r \cos \theta;$$

$$r = r(\theta) + \xi(\theta, t):$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} &= \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial r} - \\ - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \left( \frac{\partial r(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \right); \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta P - \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{1}{2}(\nabla \psi)^2 + P_E = P_\sigma; \quad (6)$$

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_s(t). \quad (7)$$

Дополним выписанную систему естественными интегральными условиями: неизменностью полного объема капли (следствие несжимае-

мости жидкости), неподвижностью ее центра масс, а также незаряженностью капли:

$$\begin{aligned} \int_V r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi &= \frac{4}{3}\pi; \\ \int_V \vec{r} \cdot r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi &= 0; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} V &= [0 \leq r \leq r(\theta) + \xi(\theta, t), \\ &0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi]; \end{aligned}$$

$$\frac{1}{4\pi} \oint_S (\vec{n}, \nabla \Phi) dS = 0; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} S &= [r = r(\theta) + \xi(\theta, t), \\ &0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi]. \end{aligned}$$

В выражениях (6)–(7), (9) введены следующие обозначения:  $\Delta P$  – перепад постоянных давлений внутри и вне капли в состоянии равновесия;  $\Phi_s(t)$  – постоянное вдоль поверхности капли значение ее электрического потенциала;  $P_E \equiv (\nabla \Phi)^2 / 8\pi$  – давление электрического поля,  $P_\sigma \equiv \text{div} \vec{n}$  – капиллярное давление;  $\vec{n}$  – единичный вектор нормали, определяемый выражением:

$$\vec{n} = \frac{\nabla(r - r(\theta, t) - \xi(\theta, t)) \Big|_{r=r(\theta, t)}}{\left| \nabla(r - r(\theta, t) - \xi(\theta, t)) \right| \Big|_{r=r(\theta, t)}}.$$

В рассматриваемой задаче имеются два малых параметра: эксцентриситет равновесной поверхности капли  $e$  и амплитуда  $\varepsilon$  ее осцилляций. Для определенности установим фиксированное соотношение между малыми параметрами, то есть примем, что  $e^2 \sim \varepsilon$ , сводя тем самым задачу к одному малому параметру  $\varepsilon$ . При дальнейшем анализе задачи будем учитывать в разложениях слагаемые, имеющие порядок малости не выше, чем  $\sim \varepsilon^{3/2}$ . Это означает, что слагаемые  $\sim E_0 \cdot e^2 \cdot \varepsilon \sim \varepsilon^{5/2}$  будут отброшены. Учитываемый порядок малости достаточен для оценки интенсивности дипольного излучения капли по порядку величины, а слагаемые более высокого порядка дадут лишь малую поправку.

Ввиду того что  $e^2 \sim E_0^2 \sim \varepsilon$ , а  $E_0 \sim e \sim \varepsilon^{1/2}$ , для удобства дальнейших разложений, чтобы иметь возможность в конечных выражениях легко вернуться к физическим величинам  $E_0$  и  $e^2$ , введем формальные параметры-маркеры  $\beta_E, \beta_e$  в соответствии со следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} E_0 &\equiv \beta_E \cdot \varepsilon^{1/2}, \\ e^2 &\equiv \beta_e \cdot \varepsilon, \text{ где } \beta_E = \beta_e = 1. \end{aligned}$$

Электростатический потенциал  $\Phi_{eq}(r, \theta)$  в окрестности равновесного незаряженного сфероида во внешнем электростатическом поле при этом примет вид:

$$\Phi_{eq}(r, \theta) = \varepsilon^{1/2} \beta_E r P_1(\mu) \left( \frac{1}{r^3} - 1 \right) + \frac{2}{5} \frac{1}{r^2} \varepsilon^{3/2} \beta_E \beta_e \left( P_1(\mu) + \frac{3}{2} \frac{1}{r^2} P_3(\mu) \right). \quad (10)$$

Выражения для возмущения равновесной формы поверхности осциллирующей сферoidalной капли  $\xi(\theta, t)$  и решения уравнений (4) для гидродинамического  $\psi(\vec{r}, t)$  и электростатического  $\Phi_\xi(\vec{r}, t)$  потенциалов, происходящих из-за капиллярного возмущения свободной поверхности, представим в виде рядов по полиномам Лежандра:

$$\xi(\theta, t) = \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) P_n(\mu); \quad (11)$$

$$\psi(r, \theta, t) = \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} D_n(t) r^n P_n(\mu); \quad (12)$$

$$\Phi_\xi(r, \theta, t) = \varepsilon^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} F_n(t) r^{-(n+1)} P_n(\mu). \quad (13)$$

### РАСЧЕТ

Для определения коэффициентов  $D_n$ ,  $M_n$  в решениях (11), (12) из уравнений (5), (6), (8) в первом порядке малости по  $\varepsilon$  получаем систему:

$$r=1: \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi(r, \theta, t)}{\partial r};$$

$$\frac{\partial \psi(r, \theta, t)}{\partial t} = (2 + L_0) \xi(\theta, t);$$

$$\int_0^\pi \xi(\theta, t) \sin \theta d\theta = 0; \quad \int_0^\pi \xi(\theta, t) \cos \theta \sin \theta d\theta = 0,$$

$$L_0 \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

которая позволяет вывести следующие соотношения для коэффициентов:

$$M_0(t) = 0; \quad M_1(t) = 0; \quad D_0(t) = 0; \quad D_1(t) = 0;$$

$$D_n(t) = \frac{1}{n} \frac{\partial M_n(t)}{\partial T_0}; \quad (n \geq 2) \quad (14)$$

и однородное дифференциальное уравнение для нахождения коэффициентов  $M_n(t)$  при  $n \geq 2$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} M_n(t) + \omega_n^2 M_n(t) = 0, \quad (15)$$

$$\omega_n^2 = n(n-1)(n+2),$$

где  $\omega_n$  – безразмерная частота собственных колебаний поверхности незаряженной сферической капли. Следует отметить, что при  $E_0 \rightarrow 0$  выполняется также  $e \rightarrow 0$ , то есть все решение строится в окрестности сферы.

Решением уравнения (15) являются гармонические функции времени  $t$ :

$$M_n(t) = a_n \exp[i(\omega_n t + b_n)] + \text{к.с.}; \quad (n \geq 2), \quad (16)$$

где  $a_n$  и  $b_n$  – вещественные константы, определяемые из начальных условий; аббревиатура «к.с.» означает слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным.

Таким образом, используя (3), (11) для образующей формы поверхности осциллирующей незаряженной капли, находящейся во внешнем однородном электростатическом поле, получим аналитическое выражение:

$$r(\theta, t) = 1 + \beta_e \varepsilon h(\theta) + \varepsilon \sum_{n=2}^{\infty} M_n(t) P_n(\mu), \quad (17)$$

в котором амплитудные коэффициенты  $M_n(t)$  определяются (14).

Представляя электростатический потенциал в виде разложения

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_{eq}(r, \theta) + \Phi_\xi(r, \theta, t), \quad (18)$$

выделим краевую задачу порядка  $\varepsilon^{3/2}$  для определения электрического потенциала  $\Phi_\xi(r, \theta, t)$ , связанного с возмущением равновесной поверхности капли, осциллирующей во внешнем электрическом поле. Система уравнений для определения коэффициентов  $F_n$  в (13) получается из (4), (7), (9) и (14) группировкой слагаемых:  $\sim \varepsilon^{3/2}$ .

Используя разложения (11), (13), получим следующие соотношения между коэффициентами:

$$F_0(t) = 0; \quad \Phi_s = 0;$$

$$F_n(t) = 3\beta_E (\mu_{n-1}^+ M_{n-1}(t) + \mu_{n+1}^- M_{n+1}(t)); \quad (n \geq 1). \quad (19)$$

$$\mu_n^+ = \frac{n+1}{2n+1}, \quad \mu_n^- = \frac{n}{2n+1}.$$

Наконец, подставив (19) в (13) и перейдя от комбинации  $\beta_E \varepsilon^{1/2}$  к величине  $E_0$ , запишем выражение для компоненты электрического потенциала  $\Phi_\xi(r, \theta, t)$  в виде:

$$\Phi_\xi(r, \theta, t) = 3E_0 \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{n-1}^+ M_{n-1}(t) + \mu_{n+1}^- M_{n+1}(t)) r^{-(n+1)} P_n(\mu). \quad (20)$$

## ВЕЛИЧИНЫ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ

Величины поляризационных зарядов каждой из половинок возмущенной поверхности капли  $r(\theta, t)$  определяются уравнениями (1), если принять, что  $\nu \equiv \nu(\theta, t)$  – поверхностная плотность заряда на возмущенном сфероиде, а  $S_1$  и  $S_2$  определены как:

$$S_1 \equiv \left[ r = r(\theta, t); 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \right];$$

$$S_2 \equiv \left[ r = r(\theta, t); \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \right].$$

Рассмотрим положительно заряженную половинку капли, используя поверхностную плотность заряда  $\nu = \nu(\theta, t)$  на возмущенной поверхности капли  $r(\theta, t)$ :

$$q_+ = \int_{S_1} \frac{\nu(\theta, t)}{(\vec{n}, \vec{e}_r)} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi; \quad (21)$$

$$\nu(\theta, t) = -\frac{1}{4\pi} (\vec{n}, \nabla \Phi) \Big|_{r=r(\theta, t)}. \quad (22)$$

Подставив в (22) разложение (18), с учетом (10), (17) и (20), а также вектора нормали для возмущенной поверхности капли:

$$\begin{aligned} \vec{n} = & \left( 1 - \frac{1}{2} \left( \varepsilon \beta_e \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \right)^2 \right) \vec{e}_r - \\ & - \left( 1 - (\varepsilon \beta_e h(\theta) + \xi(\theta, t)) \right) \times \\ & \times \left( \varepsilon \beta_e \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \right) \vec{e}_\theta, \end{aligned} \quad (23)$$

получим выражение для поверхностной плотности индуцированного заряда. В (23)  $\vec{e}_r$  и  $\vec{e}_\theta$  – орты сферической системы координат. Затем, учитывая вид функции  $\xi(\theta, t)$  (11), решение (18), (10), (20) для потенциала  $\Phi(\vec{r}, t)$  и переходя от введенных формальных параметров  $\beta_E \cdot \varepsilon^{1/2}$ ,  $\beta_E \cdot \varepsilon$  к величинам  $E_0$  и  $e^2$ , запишем подынтегральное выражение в (21) на возмущенной поверхности вытянутой сфероидальной капли (17):

$$\begin{aligned} \frac{\nu(\theta, t)}{(\vec{n}, \vec{e}_r)} r^2 \Big|_{r=r(\theta, t)} = & \frac{3}{4\pi} E_0 \left( P_1(\mu) + \frac{1}{15} e^2 (1 + 15 \cos(2\theta)) P_1(\mu) + \right. \\ & \left. + 2\varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} M_n(t) \frac{1}{(2n+1)} (n^2 P_{n-1}(\mu) + (n+1)(n+2) P_{n+1}(\mu)) \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Подставив (24) в (21) и интегрируя по половинке сфероида  $S_1$ , найдем величину положительного индуцированного заряда на возмущенной поверхности капли  $r(\theta, t)$ :

$$q_+ = \frac{3}{4} E_0 \left( 1 + \frac{1}{15} e^2 + 2\varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} M_n(t) G_1(n) \right); \quad (25)$$

$$G_1(n) = \frac{1}{(2n+1)} \left( n^2 F_{n-1} + (n+1)(n+2) F_{n+1} \right);$$

$$F_n = \int_0^{\pi/2} P_n(\mu) \sin \theta d\theta =$$

$$= \begin{cases} 1 & (n=0); \\ \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}} (n-1)!}{2^{n-1} (n+1) \left( \left( \frac{n-1}{2} \right)! \right)^2} & (n=2k+1); \\ 0 & (n=2k). \end{cases}$$

Аналогично для второй половинки сфероидальной капли получим величину отрицательного индуцированного заряда, отличающегося лишь знаком.

## ИЗЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

Интенсивность электромагнитного излучения от единичной капли  $I$  в соответствии с известным выражением [3] запишем в виде:

$$I = \frac{4}{3c^3} \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{R}_{q_\pm}(t) \cdot q_\pm(t))_{\max} \right)^2;$$

где индексом «max» обозначены максимальные значения функций.

Для определения положения центра индуцированного заряда половинки капли учтем, что радиальный орт  $\vec{e}_r$  сферической системы координат связан с ортами декартовой системы координат соотношениями:

$$\vec{e}_r = \vec{e}_x \sin \theta \cos \varphi + \vec{e}_y \sin \theta \sin \varphi + \vec{e}_z \cos \theta.$$

Поскольку мы рассматриваем осесимметричные осцилляции, то смещения центров зарядов капли в плоскости  $x, y$  не происходит:

$$R_{qx} = R_{qy} = 0. \quad (26)$$

Учитывая выражение (26), запишем проекцию вектора смещения центра положительного индуцированного заряда вдоль оси  $z$  согласно (2) в виде:

$$R_{qz} = \frac{1}{q_+} \int_{S_1} \frac{\nu(\theta, t)}{(\vec{n}, \vec{e}_r)} r^3 \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Откуда, используя выражения для поверхностной плотности (22) индуцированного заряда и для вектора нормали (23), получим:

$$R_{qz} = \frac{2}{3} \left( 1 + \frac{1}{3} e^2 + \varepsilon \sum_{n=2}^{\infty} M_n(t) (3G_2(n) - 2G_1(n)) \right);$$

$$G_2(n) = \frac{(n+1)}{(2n+1)} \times \quad (27)$$

$$\times \left( \frac{n(n-1)}{(2n-1)} F_{n-2} + \frac{(4n^3 + 10n^2 + 2n - 3)}{(2n-1)(2n+3)} F_n + \frac{(n+2)(n+3)}{(2n+3)} F_{n+2} \right).$$

Аналогичным образом для второй половинки сфероидальной капли определим выражение для смещения центра отрицательного заряда.

Для того чтобы получить численные оценки интенсивности излучения, зададим начальные условия в виде начальной деформации равновесной сфероидальной формы капли и равенства нулю начальной скорости движения поверхности:

$$t = 0: \xi(\theta) = \varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j P_j(\mu);$$

$$\sum_{j \in \Xi} h_j = 1; \varepsilon \ll 1; \frac{\partial \xi(\theta)}{\partial t} = 0; \quad (28)$$

где  $h_j$  – коэффициенты, определяющие парциальный вклад  $j$ -й колебательной моды в суммарное начальное возмущение;  $\Xi$  – множество значений номеров изначально возбужденных мод.

Удовлетворяя начальным условиям (28), для вещественных констант  $a_n$  и  $b_n$  в выражении (16) получим значения:

$$a_n = \frac{1}{2} h_j \delta_{n,j}; \quad b_n = 0; \quad (j \in \Xi, \quad n = 0, 1, 2, \dots); \quad (29)$$

где  $\delta_{n,j}$  – символ Кронекера.

Подставив выражения (29) в (16), запишем амплитуды первого порядка малости в выражение для формы поверхности осциллирующей капли в виде:

$$M_0(t) = M_1(t) = 0;$$

$$M_n(t) = \delta_{n,j} h_j \cos(\omega_n t); \quad (j \in \Xi; \quad n \geq 2).$$

В итоге выражения для величины положительного индуцированного заряда (25) и для положения его центра (27) примут вид:

$$q_+ = \frac{3}{4} E_0 R^2 \left( 1 + \frac{1}{15} e^2 + 2\varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j \cos(\omega_j t) G_1(j) \right); \quad (30)$$

$$R_{qz} = \frac{2}{3} R \left( 1 + \frac{1}{3} e^2 + \varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j \cos(\omega_j t) (3G_2(j) - 2G_1(j)) \right). \quad (31)$$

Вычисляя вторую производную по времени от смещений центров индуцированных зарядов капли (31), пренебрегая в (30) слагаемыми  $\sim \xi$ , получим окончательное выражение для максимального значения интенсивности электромагнитного излучения незаряженной сфероидальной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле:

$$I = \frac{E_0^2 R^6 \varepsilon^2}{3c^3} \left[ \left( 1 + \frac{1}{15} e^2 \right) \left( \sum_{j \in \Xi} h_j \omega_j^2 (3G_2(j) - 2G_1(j)) \right) + \right.$$

$$\left. + 2 \left( 1 + \frac{1}{3} e^2 \right) \left( \sum_{j \in \Xi} h_j \omega_j^2 G_1(j) \right) \right]^2. \quad (32)$$

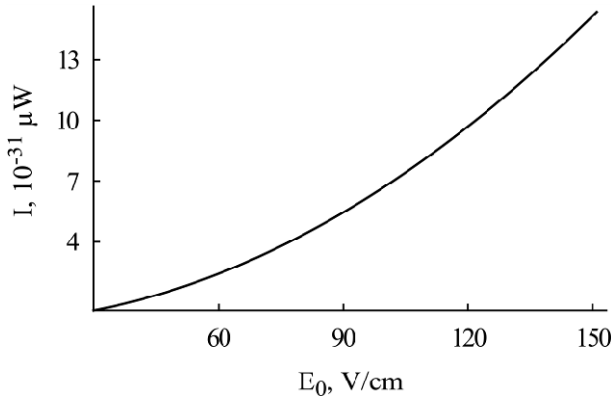
## ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Возможный источник электромагнитного излучения от облаков связан с осцилляциями конечной амплитуды мелких капель из диапазона наиболее часто встречающихся в облаке размеров от 3 до 30 мкм. Концентрация  $n$  таких капель в облаке  $\sim 10^3 \text{ см}^{-3}$  [13–14]. Осцилляции большой амплитуды облачных капель могут быть вызваны различными причинами: коагуляцией; дроблением на более мелкие в результате процессов столкновения или реализации электростатической неустойчивости; гидродинамическим и электрическим взаимодействием близко пролетающих капель; аэродинамическим взаимодействием с развитой мелкомасштабной турбулентностью, характерной для грозовых облаков. Амплитуды колебаний, согласно данным натурных наблюдений [15–16], могут достигать десятков процентов от радиуса капли.

Проведем оценку интенсивности фонового дипольного электромагнитного излучения, когда смещение центров индуцированных зарядов связано с возбуждением моды  $j = 2$ . Для численных оценок примем:  $\varepsilon = 0,1$ ,  $h_2 = 1$ ,  $\sigma = 73 \text{ дин/см}$ ,  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ,  $E_0 = 50 \text{ В/см}$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-4} E_{0кр}$  для  $R = 3 \text{ мкм}$  и  $\sim 7 \cdot 10^{-4} E_{0кр}$  для  $R = 30 \text{ мкм}$ ;  $E_{0кр}$  – напряженность внешнего поля, критическая для реализации электростатической неустойчивости). Тогда из (32) для капли радиусом  $R = 30 \text{ мкм}$  можно получить  $I \sim 2 \cdot 10^{-31} \text{ мВт}$  на частоте  $\approx 100 \text{ кГц}$ .

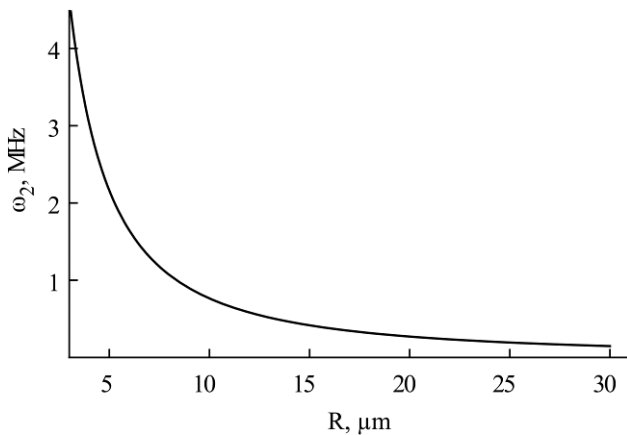
Интегральная интенсивность электромагнитного излучения облака, состоящего из  $N$  капель, будет в  $N$  раз больше, если все капли осциллируют синфазно. Это может иметь место при резком изменении напряженности внутриоблачного поля, что бывает при разряде молнии. Следует отметить, что с изменением размера капель мощность излучения от капли практически не меняется. Это можно увидеть и из (32), если расписать выражение для частоты осцилляций в размерном виде. Данным обстоятельством рассматриваемая задача отличается как от нелинейного (дипольного) излучения заряженной капли [6], так и от линейного (квадрупольного) излучения незаряженной капли во внешнем электростатическом поле [17]. Если капли осциллируют независимо друг от друга, интегральная интенсивность увеличится в  $\sqrt{N}$  раз.

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности излучения от напряженности внешнего электрического поля. Видно, что с увеличением напряженности электростатического поля интенсивность излучения быстро увеличивается: при увеличении напряженности поля в 3 раза интенсивность излучения увеличивается на порядок.



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности электромагнитного излучения единичной незаряженной капли, находящейся во внешнем слабом электрическом поле, от напряженности внешнего поля, рассчитанная при  $j = 2$ ,  $\varepsilon = 0,1$ ,  $h_2 = 1$ ,  $\sigma = 73$  дин/см,  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 30$  мкм.

На рис. 2 приведена зависимость частоты излучения (частоты осцилляций капли) от радиуса сферической капли. Видно, что с увеличением размера внутриоблачной капли частота излучения снижается примерно по гиперболическому закону.



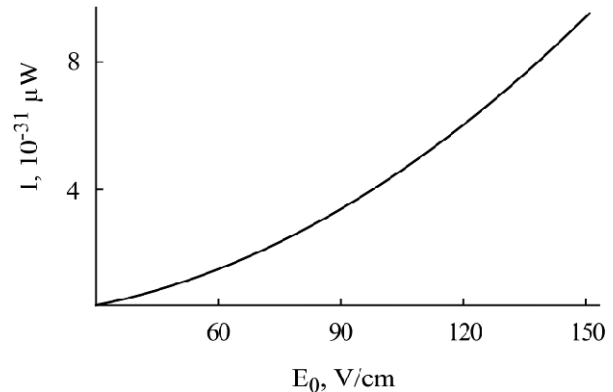
**Рис. 2.** Зависимость частоты электромагнитного излучения единичной незаряженной капли, находящейся во внешнем слабом электростатическом поле, от радиуса капли, рассчитанная при таких же значениях физических величин, что и на рис. 1, и  $E_0 = 50$  В/см ( $\sim 2 \cdot 10^{-4} E_{0кр}$  для  $R = 3$  мкм и  $\sim 7 \cdot 10^{-4} E_{0кр}$  для  $R = 30$  мкм).

Второй возможный источник электромагнитного излучения облака связан, согласно [3], со свободно падающими гидрометеорами, коагулирующими с более мелкими капельками и потому непрерывно колеблющимися и, следовательно, излучающими. Примем, что радиус гидрометеора  $R = 100$  мкм. Концентрация таких гидрометеоров в облаке, согласно данным

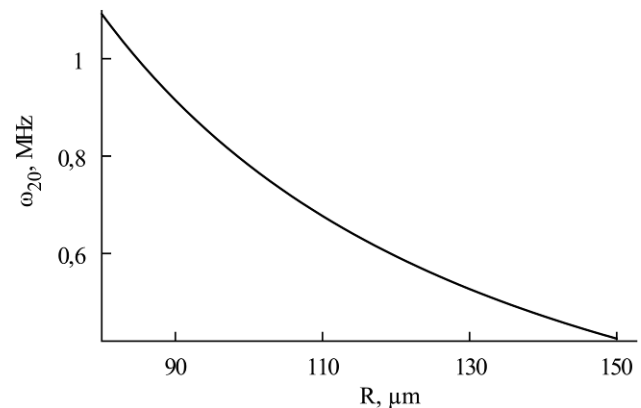
наблюдений [13–14], достаточно высока  $\sim 10^3$  м<sup>-3</sup>, а скорость их свободного падения имеет величину  $\approx 78$  см/с. При такой скорости падения сквозь облако капля с радиусами от 3 до 30 мкм и с максимумом концентрации, приходящимся на диапазон от 3 до 7 мкм, гидрометеор будет испытывать каждую секунду около 22 столкновений, в результате чего в нем будут возбуждаться осцилляции мод с  $n \in \{2 \div 30\}$ .

Проведем оценку интенсивности излучения для второго источника излучения, полагая  $E_0 = 50$  В/см ( $\sim 1 \cdot 10^{-3} E_{0кр}$  для  $R = 80$  мкм и  $\sim 2 \cdot 10^{-3} E_{0кр}$  для  $R = 150$  мкм). Тогда интенсивность составит  $I \sim 1 \cdot 10^{-31} \mu\text{W}$  на частоте около 8 кГц.

На рис. 3–4 приведены графики, связанные со вторым источником излучения, аналогичные приведенным на рис. 1–2. Из сравнения данных, приведенных на рис. 3–4, с данными рис. 1–2 несложно видеть, что электромагнитное излучение осциллирующей поверхности незаряженных гидрометеоров сравнимо по интенсивности с излучением мелких капелек, но приходится на другие частоты.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности электромагнитного излучения единичной незаряженной капли, находящейся в слабом электростатическом поле, от напряженности внешнего поля, рассчитанная при  $j = 20$ ,  $\varepsilon = 0,1$ ,  $h_{20} = 1$ ,  $\sigma = 73$  дин/см,  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 100$  мкм.



**Рис. 4.** Зависимость частоты электромагнитного излучения единичной незаряженной капли, находящейся во внешнем слабом электростатическом поле, от радиуса капли, рассчитанная при таких же значениях физических величин, что и на рис. 3, и  $E_0 = 50$  В/см ( $\sim 1 \cdot 10^{-3} E_{0кр}$  для  $R = 80$  мкм и  $\sim 2 \cdot 10^{-3} E_{0кр}$  для  $R = 150$  мкм).

При оценке интегрального излучения из облака следует учесть, что концентрация гидрометеоров с  $R \approx 100$  мкм ниже на шесть порядков, чем концентрация мелких капелек с  $R \approx 30$  мкм. В итоге по порядку величины интегральная интенсивность излучения облака определится именно мелкими каплями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Незаряженная капля проводящей жидкости, осциллирующая во внешнем электростатическом поле, является источником электромагнитного излучения. Построена асимптотическая математическая модель дипольного электромагнитного излучения капли. Оказалось, что интенсивность излучения от незаряженной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле, практически не зависит от размера капли, чем отличается от излучения осциллирующей заряженной капли. Показано, что интегральная интенсивность электромагнитного излучения облака незаряженных капель во внешнем электростатическом поле связана со сфероидальными осцилляциями мелких капель. Излучение, генерируемое осцилляциями высоких мод крупных капель, оказывается существенно слабее.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-01-00170-а и 14-08-00240-а.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский А.В., Дивинский Л.И. и др. *Активно-пассивная радиолокация грозových и грозоопасных очагов в облаках*. СПб: Гидрометеопиздат. 1992. 286 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля*. М.: Наука, 1973. 504 с.
3. Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П. *ДАН СССР*. 1982, **262**(6), 1344–1347.
4. Богатов Н.А. *Сборник докладов VI Международной конференции «Солнечно-земные связи и физика предвестников землетрясений»*. Россия, Петропавловск-Камчатский, 9–13 сентября 2013. ДВО РАН. С. 22–26.
5. Grigoryev A.I., Kolbneva N.Yu., Shiryaeva S.O. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(6), 530–539.
6. Ширяева С.О. *ЖТФ*. 2002, **72**(4), 15–19.
7. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н., Коромыслов В.А. *ЭОМ*. 2005, (4), 24–35.
8. Френкель Я.И. *ЖЭТФ*. 1936, **6**(4), 348–350.
9. Фихтенгольц Г.М. *Курс дифференциального и интегрального исчисления*. Том 2. М: Наука, 1970. 800 с.
10. Cheng K.J. *Phys Lett*. 1985, **A112**(11), 392–396.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982. 621 с.
12. Найфе А.Х. *Методы возмущений*. М.: Мир, 1976. 455 с.
13. Мазин И.П., Шметер С.М. *Облака. Строение и физика образования*. Л.: Гидрометеопиздат, 1983. 280 с.
14. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. *Облака и облачная атмосфера. Справочник*. Л.: Гидрометеопиздат, 1989. 647 с.
15. Beard K.V., Токау А.А. *Geophys Res Lett*. 1991, **E1**(12), 2257–2260.
16. Beard K.V. *Rev Geophys*. 1987, **25**(3), 357–370.
17. Ширяева С.О., Колбнева Н.Ю., Григорьев А.И., Артёмова Т.К. *ЖТФ*. 2015, **85**(4), 20–27.

Поступила 05.01.16

После доработки 04.02.16

### Summary

The oscillations of an uncharged spheroidal drop of a conducting liquid in a uniform electrostatic field are considered. It is shown that the oscillations of the centers of inducing charges of different signs connected with the surface oscillation lead to the radiation of electromagnetic waves of the dipole type. A mathematical model of the electromagnetic radiation is constructed and an assessment of its intensity depending on the size of a drop and on the external field strength is carried out.

*Keywords: uncharged drop, electrostatic field, oscillation, radiation of electromagnetic waves.*



# Электрические характеристики тлеющего разряда в воздухе над поверхностью раствора сульфата алюминия в воде

\*А. К. Шуаибов, М. П. Чучман, Л. В. Месарош

*Ужгородский национальный университет,*

*ул. Народная, 3, г. Ужгород, 88000, Закарпатская область, Украина, \*e-mail: alexsander shuaibov@uzhnu.edu.ua*

Приведены вольт-амперные характеристики, величины катодного падения потенциала, зависимости полной и удельной мощности тлеющего разряда, которая вкладывалась в плазму от величины тока разряда, а также плотность электронов в тлеющем разряде в воздухе атмосферного давления с катодом на основе 1–10-процентных растворов сульфата алюминия в дистиллированной воде. Расстояние от жидкого электролитического катода до металлического анода варьировалось в диапазоне 1–10 мм при среднем токе разряда 8–36 мА. Разряд перспективный для синтеза наноструктур из алюминия и его оксида, которые образуются вследствие обработки растворов тлеющим разрядом.

*Ключевые слова: тлеющий разряд с жидким катодом, водный раствор сульфата алюминия, электрические характеристики.*

УДК 537.525

## ВВЕДЕНИЕ

Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления между металлическим анодом и водяным или жидким электролитическим катодом отличается простотой реализации и управления параметрами плазмы, дешевизной используемых материалов, большим количеством различных практических применений в плазмохимии, а также конверсией химических соединений в объеме разряда и на поверхности жидкости. В экологии применяется для очистки воздуха и воды, утилизации вредных отходов, в медицине, сельском хозяйстве, для модификации поверхностей различных материалов, а также для синтеза наночастиц из металлов и их оксидов [1–8]. Плазма такого тлеющего разряда является сильно неравновесной и служит источником радикалов гидроксила, перекиси водорода, окиси азота, а также атомов водорода и кислорода, которые могут использоваться для синтеза наноструктур оксидов металлов. Поскольку основная часть излучения такой плазмы сосредоточена в УФ-области спектра, то на основе полос радикалов гидроксила и второй положительной системы молекулы азота в [9] предложено создать простую безоконную лампу неканцерогенного УФ-излучения с высоким ресурсом работы. Для плазмохимических реакторов открытого типа важное значение имеет то, что разряд устойчиво горит в воздухе атмосферного давления в виде диффузного плазмообразования, поэтому не требуется применение дорогостоящей вакуумной техники.

В работах [10, 11] сообщалось об успешном синтезе наночастиц меди и никеля небольшого

размера (до 10–30 нм) в искровом разряде в воздухе атмосферного давления над поверхностью растворов сульфатов меди и никеля в воде. Размеры и выход наночастиц в этих экспериментах сильно зависели от схемы разрядного устройства, свойств электролитического катода, а также характеристик и параметров плазмы, которая формируется над электролитом.

В настоящее время отсутствуют характеристики и параметры тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления над поверхностью растворов сульфата алюминия в дистиллированной воде, который перспективен для синтеза наноструктур оксида алюминия –  $Al_2O_3$  – в макроскопическом количестве. По сравнению с синтезом наноструктур оксидов металлов в наносекундном разряде в дистиллированной воде тлеющий разряд над поверхностью раствора металлосодержащей соли имеет ряд преимуществ: более низкое рабочее напряжение, простой источник зажигания разряда и отсутствие автоматизированной системы поддержания межэлектродного расстояния [12]. Наноструктуры на основе оксида алюминия находят широкое применение в современной микро-нанозлектронике [13].

В данной статье приводятся результаты исследования электрических характеристик и параметров тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления с катодом на основе растворов сульфата алюминия в дистиллированной воде. Такой разряд является перспективным для использования в открытых плазмохимических газоразрядных реакторах, где возможен синтез

наноструктур на основе оксида алюминия в макроскопическом количестве.

## ТЕХНИКА И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления зажигался над поверхностью раствора сульфата алюминия –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – в дистиллированной воде, находившегося в кювете из оргстекла. Схема экспериментального стенда приведена в [9, 14]. Металлический анод, который устанавливался над поверхностью электролита в воздухе, был изготовлен в виде иголки из меди диаметром 2 мм. Медный анод крепился в специальном передвижном устройстве, позволявшем варьировать расстояние между кончиком иголки и поверхностью электролита в диапазоне 1–12 мм. В электролите устанавливался второй медный электрод в виде пластины. Расстояние от верхней поверхности металлической пластины до поверхности электролита могло изменяться в диапазоне 1–10 мм. Объем кюветы с раствором составлял примерно  $10^3 \text{ см}^3$ . Основные эксперименты проводились при расстоянии между кончиком анода и поверхностью электролита 7 мм и толщине раствора над поверхностью металлического катода 5 мм. Для зажигания тлеющего разряда использовался высоковольтный выпрямитель с максимальными выходными характеристиками: напряжение  $U = 1\text{--}25 \text{ кВ}$ ; ток  $I = 1\text{--}100 \text{ мА}$ . Для стабилизации горения тлеющего разряда применялось балластное сопротивление  $R = 434 \text{ кОм}$ .

Геометрические размеры тлеющего разряда определялись путем фотографирования (Digital camera Olympus FE-25/X-20) соответствующего плазмообразования при разных токах. Электрическая мощность тлеющего разряда определялась на основании вольт–амперных характеристик, измеренных киловольтметром С-196 и миллиамперметром М 906.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПАРАМЕТРЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Пространственные характеристики тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе над поверхностью раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в дистиллированной воде (содержание соли в воде 1–10%) для разных расстояний между металлическим анодом, поверхностью электролита и разной глубиной установки металлического катода в растворе при токах  $I = (8\text{--}34) \text{ мА}$  были близки к соответствующим данным для тлеющего разряда с катодом на основе раствора медного купороса в воде [15]. Наибольшая интенсивность излучения плазмы достигалась при токах разряда  $I = (20\text{--}34) \text{ мА}$ , межэлектродном расстоянии  $d = 7 \text{ мм}$  и при глубине установки металли-

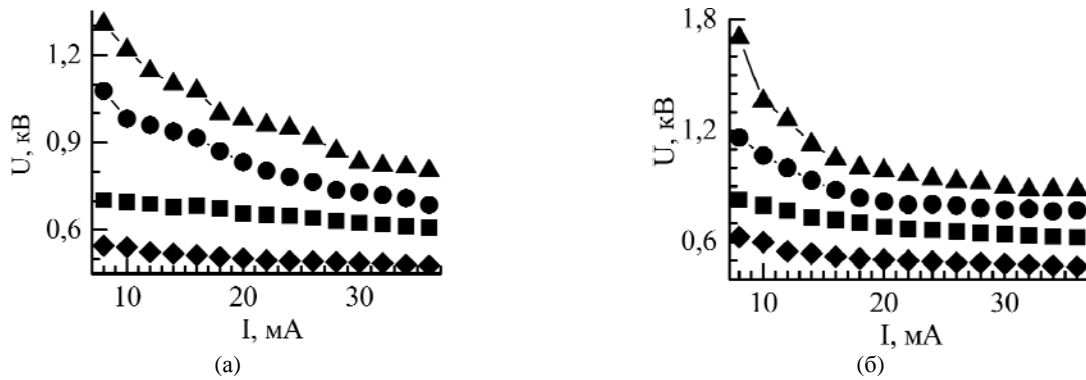
ческого катода в растворе  $h \approx 5 \text{ мм}$ . Диаметр катодного пятна для катодов на основе (1–10)% растворов сульфата алюминия не выходил за пределы 3–4,5 мм.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) тлеющего разряда в воздухе с жидким электролитическим катодом приведены на рис. 1. ВАХ тлеющего разряда с электролитическим катодом были подобны ВАХ тлеющего разряда над поверхностью катода из дистиллированной воды, полученным на той же установке [16], и ВАХ продольного разряда в газах низкого давления с металлическими электродами, которые имели выраженную поднормальную и нормальную стадии [17]. С увеличением концентрации раствора и межэлектродного расстояния ( $d > 3 \text{ мм}$ ) спад напряжения на разрядном промежутке при увеличении тока становился более резким, что указывает на увеличение роли поднормальной стадии разряда. Независимость спада напряжения на промежутке от величины тока (нормальный режим горения) для тлеющего разряда с электролитическим катодом наиболее сильно проявлялась в диапазоне токов 24–36 мА для 10% раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в дистиллированной воде при  $d = 7 \text{ мм}$ .

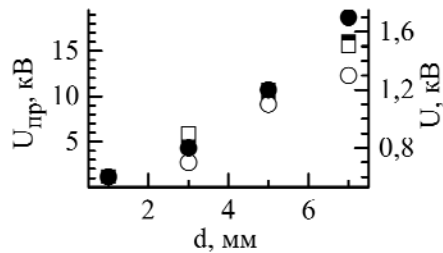
Изменение потенциала зажигания в зависимости от межэлектродного расстояния исследовалось в работе [18]. Корреляция потенциала зажигания разряда [18] и напряжения при токе 8 мА при межэлектродных расстояниях 1–7 мм показана на рис. 2 для воды, 1 и 10% растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Напряжение пробоя при уменьшении межэлектродного промежутка существенно снижается. Подобным образом ведет себя и напряжение при малых токах разряда. Оно существенно повышается при увеличении межэлектродного расстояния. При межэлектродном расстоянии 1 мм и токе 8 мА напряжение на разрядном промежутке во всех случаях было очень сходным ( $\sim 0,6 \text{ кВ}$ ). Напряжение пробоя при межэлектродном расстоянии 1 мм составляет величину 1,2 кВ, а при межэлектродном расстоянии 3 мм – 5,2 кВ в случае воды [18].

С ростом содержания сульфата алюминия в дистиллированной воде от нуля до 10% изменение напряжения на разрядном промежутке не является монотонным. Так, например, при  $d = 7 \text{ мм}$ ,  $I = 8 \text{ мА}$  для катода на основе 1% раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  оно составляет примерно 1,3 кВ, а для катода на основе 10% раствора  $\approx 1,75 \text{ кВ}$ . При тех же условиях напряжение для тлеющего разряда над поверхностью дистиллированной воды составляло  $\approx 1,5 \text{ кВ}$  [16]. Это указывает на взаимосвязь свойств электролита и характеристик разряда.

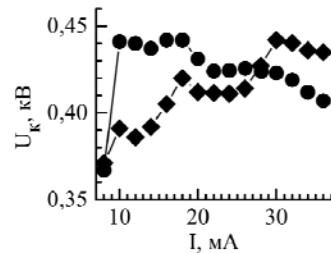
На основе измеренных ВАХ, по методике, приведенной в работе [16], определена величина катодного падения потенциала ( $U_K$ ) в тлеющем



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики тлеющего разряда с электролитическим катодом на основании дистиллированной воды (1% (а); 10% (б)) при разных расстояниях между поверхностью раствора (♦ – 1 мм; ■ – 3 мм; ● – 5 мм; ▲ – 7 мм) и металлическим анодом.



**Рис. 2.** Корреляция напряжения пробоя ( $U_{пр}$ ) для воды – ■ и напряжения при токе разряда 8 мА для воды – □, 1% – ○ и 10% – ● растворов сульфата алюминия.



**Рис. 3.** Зависимости катодного падения потенциала в тлеющем разряде с жидким катодом от величины разрядного тока при разном содержании сульфата алюминия в воде: ♦ – 1%; ● – 10%.

разряде с электролитическими катодами при разной концентрации соли  $Al_2(SO_4)_3$  в дистиллированной воде (рис. 3). Для 10% раствора  $Al_2(SO_4)_3$  катодное падение потенциала меньше примерно на 40 В, чем для катода на основе дистиллированной воды, хотя форма зависимости  $U_K$  от тока разряда была подобной. Наибольшие отличия величин  $U_K$  для катодов с 1 и 10% концентрации соли в воде наблюдались при токах разряда в диапазоне 10–20 мА. Величина  $U_K$  для катода с 10% концентрацией соли при малых токах (< 30 мА) была большей, чем для катода на основе 1% раствора. Для катода на основе дистиллированной воды максимальная величина  $U_K = 495$  В достигалась при токе разряда 12 мА, а с ростом тока она уменьшалась до 440 В [15].

Электрическая мощность тлеющего разряда была максимальной для катода на основе дистиллированной воды (рис. 4). С увеличением концентрации раствора в тлеющий разряд вкладывается меньшая мощность и наблюдается уменьшение его объема. При увеличении тока тлеющего разряда от 12 до 32 мА электрическая мощность разряда увеличивалась от 16 до 31 Вт и в диапазоне 14–26 Вт для катода на основе дистиллированной воды и 10% раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , соответственно. При этом объем разряда составлял 64–80 и 49–63 мм<sup>3</sup>, соответственно.

В настоящее время физические механизмы и процессы в плазме тлеющего разряда с жидкими

неметаллическими электродами изучены недостаточно полно, что задерживает разработку и оптимизацию режимов работы различных плазмохимических реакторов. Для продвижения в этом направлении необходимо знание основных параметров такой плазмы (плотности  $n_e$  и температуры электронов  $T_e$ ) в воздухе атмосферного давления, а также их зависимостей от характеристик реактора (межэлектродного расстояния, концентрации раствора, величины тока и т.д.).

В работах [19, 20] путем зондирования плазмы СВЧ-излучением и зондовой методикой выполнены оценки плотности и температуры электронов для тлеющего разряда в воздухе между двумя электродами на основе технической воды. В середине межэлектродного промежутка ( $d = 6$  мм) величина плотности электронов составляла примерно  $10^{12}$  см<sup>-3</sup> (при токах 60–100 мА), а температура электронов – 0,4 эВ.

Параметры тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления над поверхностью растворов алюминийсодержащих солей в дистиллированной воде ранее не исследовались. Методика оценки плотности электронов в тлеющем разряде над поверхностью электролита описана в [12], а результаты докладывались на международной конференции [21].

Оценки величины плотности электронов в разных частях тлеющего разряда проведены по величине измеряемого тока ( $I$ ), который пропорционален величине электрического заряда, проходящего через поперечное сечение проводника площадью  $S$ :

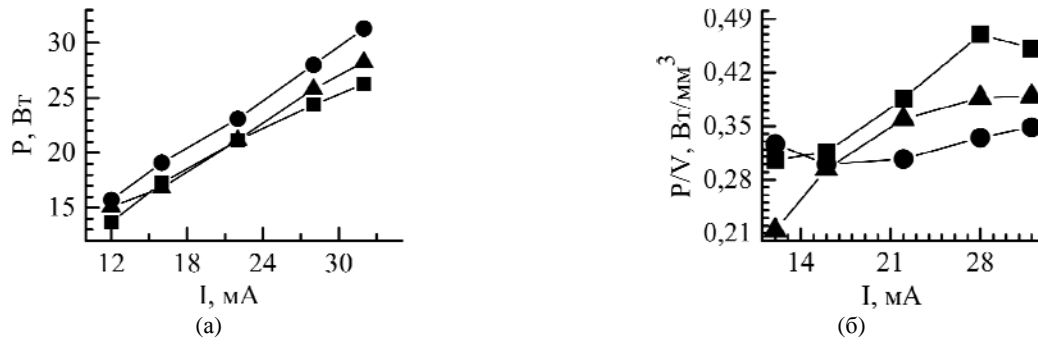


Рис. 4. Зависимость полной электрической (а) и удельной электрической мощностей (б), которые вкладывались в плазму тлеющего разряда, от величины тока для электролитического катода: ▲ – 1% раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; ■ – 10% раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; ● – дистиллированная вода.

$$I = en_e v_{dp} S, \quad (1)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $n_e$  – плотность электронов;  $v_{dp}$  – скорость дрейфа электронов [17]. В формуле (1) учтено, что ток в разряде формируется преимущественно электронами, поскольку их подвижность примерно на три порядка больше подвижности ионов. Плотность электронов оценивалась по формуле:

$$n_e = (I/S)(1/ev_{dp}). \quad (2)$$

Скорость дрейфа электронов в разряде может быть представлена в виде произведения напряженности электрического поля ( $E$ ) и подвижности электронов ( $\mu$ )  $v_{dp} = \mu E$ , где  $\mu = (2el/mE)^{0,5}$  (здесь  $l$  – длина свободного пробега электрона;  $m$  – масса электрона). Оценку напряженности электрического поля в катодной области возможно провести по формуле  $E = E_i/el$ , где  $E_i$  – энергия ионизации молекулы азота. Длину свободного пробега электронов возможно оценить через диаметр –  $D$  и плотность молекул азота  $n_{N_2}$  ( $n_{N_2} = p/kT$ ):  $l = 1/(2^{0,5} \pi D^2 n_{N_2})$ .

В любом газе при небольших токах анодное падение потенциала ( $U_A$ ) значительно меньше катодного падения потенциала:  $U_A \ll U_K$  [12, 17]. Из измеренных экспериментально ВАХ тлеющего разряда были определены катодное падение потенциала и спад напряжения на разрядном промежутке:  $U = U_K + U_A + U_{ПС}$ , где  $U_{ПС}$  – спад напряжения в положительном столбе тлеющего разряда.

Катодное падение потенциала определялось при фиксированном токе разряда на промежутке «анод-электролит» как функция расстояния «катод-анод». Экстраполяция полученной зависимости к нулевому расстоянию давала величину катодного падения потенциала  $U_K$ .

В области положительного столба величина плотности электронов минимальная. Для оценки напряженности электрического поля в положительном столбе тлеющего разряда использовались формулы:

$$U_A \ll U_K, \quad U_{ПС} = U - U_K. \quad (3)$$

Зная, что, согласно теории столкновений, размер катодного и анодного слоя составляет примерно  $10^{-6}$  м [17], то напряженность электрического поля в положительном столбе возможно оценить из отношения  $(U - U_K)/d$ ,  $d$  – расстояние между электродами. Погрешность вычислений концентрации электронов в рамках приведенной модели составит 30%.

Величина площади поперечного сечения тлеющего разряда в области катодного пятна и положительного столба оценивалась нами с помощью фотографий плазмообразования.

Предварительный эксперимент с катодом на основании дистиллированной воды позволил оценить плотность электронов в катодной части и положительном столбе тлеющего разряда для токов в диапазоне 10–32 мА [22]. При этом величина  $n_e$  в катодной части разряда с ростом тока увеличивалась (от 2 до  $10 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>). Плотность электронов для положительного столба в диапазоне токов 10–20 мА также увеличивалась (от 1 до  $2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>). При токах больше 20 мА величина  $n_e$  стабилизировалась на уровне  $2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>.

Увеличение плотности электронов в катодной части тлеющего разряда на фоне незначительного изменения диаметра катодного пятна указывает на образование в катодном слое молекул с малыми потенциалами ионизации. В нашем случае такими могут быть радикалы NO.

Зависимости плотности электронов в разных частях разряда от тока для 10% раствора сульфата алюминия приведены на рис. 5. При увеличении тока разряда в диапазоне 12–36 мА величина  $n_e$  росла в диапазоне  $(1-4) \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> (положительный столб разряда) и  $(3-10) \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> (катодный слой) для токов 12–27 мА. Для токов  $I > 27$  мА величина  $n_e$  в катодном слое приходила в насыщение на уровне  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Увеличение плотности электронов в тлеющем разряде над поверхностью раствора соли по сравнению с разрядом с водяным катодом связано с увеличением проводимости раствора и появлением молекул с низким потенциалом ионизации вследствие процессов электролитической диссоциации в растворе

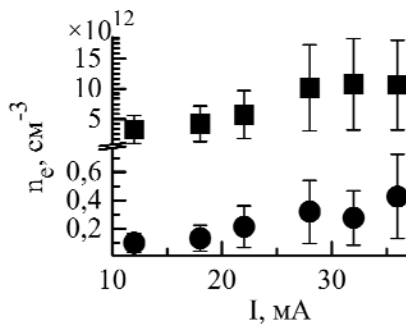


Рис. 5. Зависимость плотности электронов в положительном столбе (●) и катодной части (■) тлеющего разряда над поверхностью 10% раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  от величины тока.

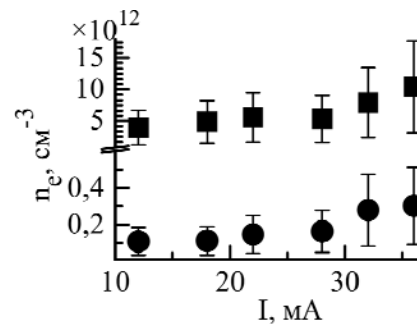


Рис. 6. Плотность электронов в плазме положительного столба (●) и катодной области (■) тлеющего разряда над поверхностью 1% раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в зависимости от тока разряда.

(может выделяться газ SO) и плазмохимических реакций (синтез NO).

Полученные результаты возможно сравнить с данными работы [23], где в центральной части разрядной плазмы атмосферного давления в тлеющем разряде с электролитическим катодом  $n_e = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Для разряда с катодом на основании 1% раствора соли зависимости плотности электронов в катодном слое и положительном столбе от тока приведены на рис. 6. Величины  $n_e$  для этого разряда (1% раствор) для катодного слоя и положительного столба тлеющего разряда с ростом тока увеличивались в пределах  $4 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и  $1,1 \cdot 10^{11} - 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

Как видно из рис. 5 и 6, для тлеющего разряда с катодами на основании раствора значительное увеличение плотности электронов наблюдается при токах  $I > 25-28 \text{ мА}$ . После 25 мА начинают эффективно проявляться плазмохимические реакции и электролитическая диссоциация, которая приводит к изменению цвета разряда.

Электролитическую диссоциацию можно представить следующими уравнениями:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ . Отрицательные ионы, образовавшиеся в результате электролитической диссоциации ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и вторичных процессов в электролите ( $\text{AlO}_2^-$ ), будут обогащать его поверхностный слой. Реакции составляющих плазмы и электролита с перечисленными радикалами, их окисление и распад будут определять изменение состава как электролита, так и плазмы. Как следствие, в разрядном промежутке появятся молекулы SO, которые делают свой взнос в специфику горения разряда, его характеристики и параметры.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования тлеющего разряда с электролитическим жидким катодом показали: в воздухе атмосферного давления при токах 8–36 мА разряд существует в форме одного диффузного канала; напряжение пробоя

при уменьшении межэлектродного промежутка существенно снижается, как и напряжение при малых токах разряда; потенциал горения тлеющего разряда при малых токах немонотонно зависит от концентрации сульфата алюминия в растворе и находится в диапазоне 1,3 (1% раствор) – 1,75 кВ (10% раствор), хотя потенциал горения разряда над поверхностью дистиллированной воды составлял в этих же условиях 1,5 кВ; катодный спад потенциала при токах 8–36 мА находился в диапазоне 370–450 В и был большим для более концентрированного раствора до тока 30 мА; при увеличении концентрации раствора в разряд при максимальном токе вкладывалась меньшая мощность (с 31 до 26 Вт) и наблюдалось уменьшение его объема (с 80 до 63 мм<sup>3</sup>); для растворов величина  $n_e$  увеличивалась при увеличении тока и достигала  $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  (положительный столб разряда) и  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  (катодный слой); для увеличения выхода наноструктур перспективным является увеличение тока и площади разряда, изучение влияния интенсивности УФ-излучения плазмы на их образование.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*. М.: Наука, 2000, Т. 2, с. 241–246.
2. Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин Ф.М. *Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел*. Казань: Издательство Казанского государственного технического университета, 2006. 446 с.
3. Валиев Р.И., Шакиров Б.Ю., Шакиров Ю.И. *Вектор науки Тольятинского Государственного Университета*. 2012, 1(19), 54–57.
4. Жилинский В.В., Дроздович В.Б., Иванова Н.П., Жданок С.А. *Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2010, (1), 12–15.
5. Richmonds C., Sankaran R.M. *Appl Phys Lett*. 2008, 93, 132501.

6. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. *ЭОМ*. 2006, (3), 148–152.
7. Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. *ЖТФ*. 2012, **82**(3), 75–81.
8. Kulentsan A., Rybkin V., Titov V., Smirnov S. *Proc. of the 28 International Conference on Phenomena in Ionized Gases (28th ICPIG)*. Prague, Czech Republic. 2007. P. 2282–2284.
9. Шуайбов А.К., Чучман М.П., Месарош Л.В., Грабовая И.А. *Приборы и техника эксперимента*. 2013, (6), 90–94.
10. Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С., Уфаркина Н.В. *ЖТФ*. 2013, **83**(9), 24–30.
11. Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. *ЖТФ*. 2015, **85**(5), 82–87.
12. Месарош Л.В., Шуайбов О.К. *Актуальні проблеми квантової фізики. Практикум з лабораторних робіт*. Ужгород: Видавництво ДВНЗ УжНУ: Говерла, 2015. 84 с.
13. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. *УФН*. 2007, **177** (6), 619–638.
14. Месарош Л.В., Шуайбов О.К., Чучман М.П. *Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2012, (32), 82–88.
15. Шуайбов А.К., Чучман М.П., Козак Я.Ю. *Успехи прикладной физики*. 2014, **2**(1), 41–44.
16. Шуайбов А.К., Чучман М.П., Месарош Л.В. *ЖТФ*. 2014, **84**(6), 60–64.
17. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1987. 592 с.
18. Bruggeman P., Graham L., Degroote J., Vierendeels J., et al. *J Phys D: Appl Phys*. 2007, **40**, 4779–4786.
19. Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Рождественский В.В., Школьник С.М. *Письма в ЖТФ*. 1998, **24**(23), 52–57.
20. Баринов Ю.А., Школьник С.М. *ЖТФ*. 2002, **72**(3), 31–37.
21. Месарош Л.В., Шуайбов О.К., Чучман М.П. *Матеріали міжнародної наукової конференції молодих вчених і аспірантів “ІЕФ-2015”*. Ужгород, Україна. 2015. С. 81–82.
22. Шуайбов О.К., Месарош Л.В., Чучман М.П. *Технічна електродинаміка*. 2016, (2), 25–28.
23. Mezei P., Cserfalvi T. *Appl Spectr Rev*. 2007, **42**(6), 573–604.

Поступила 18.05.16

После доработки 03.02.17

### Summary

The paper presents the current-voltage characteristics of the magnitude of the cathode potential drop, the dependencies of the full and specific power pumped into plasma on the density of electrons depending on the current for the glow discharge in air at atmospheric pressure with the cathode on the base of 1–10% solution of aluminum sulfate in distilled water. The distance from the electrolytic liquid cathode to the metal anode varied in the range of 1–10 mm, at an average discharge current of 8–36 mA. The discharge is promising for the synthesis of nanostructures of aluminum and aluminum oxide which are formed due to processing of the solutions by glow discharge.

*Keywords:* glow discharge with liquid cathode, aluminum sulfate water solution, electrical characteristics.

# Контактное вытеснение меди в процессах меднения деталей из углеродистой стали

\* А. А. Майзелис, Б. И. Байрачный, Г. Г. Тульский

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, \*e-mail: [a.maizelis@gmail.com](mailto:a.maizelis@gmail.com)

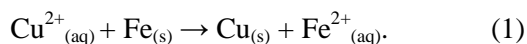
Исследован процесс контактного вытеснения меди поверхностью углеродистой стали в слабоконцентрированном серноокислом электролите и в электролитах, содержащих комплексы меди с глицином, тартратом и этилендиаминтетраацетатом. Применен метод анализа частных реакций, составляющих процесс взаимодействия поверхности стали с медьсодержащими электролитами в отсутствие тока. Параметры кинетики контактного обмена определены с помощью компьютерной обработки массивов координат частных поляризационных зависимостей катодного выделения меди в электролитах и анодного растворения стали в соответствующих фоновых растворах, а также хронопотенциограмм стальных образцов в исследуемых электролитах. Рассчитаны величины плотности тока контактного обмена и соотношение площади катодных и анодных участков поверхности в зависимости от потенциала стальной основы и времени контакта стали с электролитом. Показано влияние толщины никелевого подслоя на кинетические закономерности контактного обмена в слабоконцентрированном серноокислом электролите.

*Ключевые слова:* контактный обмен, меднение, глицин, этилендиаминтетраацетат, тартрат, серноокислый электролит, никелевый подслоя.

УДК 621.357.7

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Меднение является одним из важнейших процессов гальванохимического производства. В зависимости от цели, с которой осаждается медное покрытие, используют различные электролиты [1, 2]. Кроме того, ионы меди содержат и электролиты для осаждения покрытий сплавами меди с различными металлами [2, 3], а также электролиты для формирования мультислойных покрытий методом одной ванны [4, 5]. Поскольку стандартный потенциал  $E^0$  пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , равный  $-0,440$  В, более отрицательный, чем стандартный потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , равный  $0,337$  В, на поверхности покрываемого изделия из стали в медьсодержащих растворах возможно протекание реакции контактного обмена:



Эта реакция используется для бестокового, иммерсионного меднения [6, 7], извлечения меди из жидких отходов путем цементации скрапом [8, 9]. Однако в гальваническом процессе меднения контактный обмен может быть причиной нарушения сцепления покрытия с основой, как, например, в случае контактного вытеснения меди в виде рыхлого осадка, при образовании на поверхности твердых продуктов растворения стальной основы или ее слишком глубокой пассивации. В результате могут быть испорчены детали на стадии гальванической обработки, наблюдаться отказы дорогостоящего оборудова-

ния, включающего такие детали, в процессе его эксплуатации. Поскольку скорость реакции контактного обмена, а также характер ее продуктов зависят от свойств используемого электролита, необходимо иметь сравнительные данные о ней в различных электролитах в зависимости от времени протекания этого процесса.

Наиболее широко используемые электролиты на основе простых ионов меди, серноокислые и борфтористоводородные, из-за реакции (1) не могут быть использованы для непосредственного меднения деталей из углеродистых сплавов. Для подавления контактного обмена в электролиты вводят соединения, пассивирующие стальную основу [10], осаждают промежуточный слой никеля, используют мультислойные покрытия, обеспечивающие снижение пористости [11, 12]. Подавлению контактного вытеснения способствует уменьшение концентрации свободных ионов меди в электролите, которое может быть достигнуто, например, использованием слабоконцентрированной ванны предварительного меднения. Но более эффективно связывание ионов меди в комплексные соединения с соответствующим сдвигом равновесного потенциала меди в отрицательную сторону. Наиболее используемый электролит для непосредственного меднения стальных деталей – цианистый.

Для замены ядовитого цианидного электролита используют целый ряд других комплексных электролитов меднения [1, 2, 13], в том числе и содержащие комплексы меди с тартратом (Tart)



[14], глицином (Gly) [15] и этилендиаминтетраацетатом (EDTA), в виде динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) [16]. Предложен ряд теоретических моделей процесса контактного обмена [17]. Однако в литературе отсутствуют количественные данные о кинетике контактного вытеснения в различных электролитах, которые необходимы для выбора состава электролита и параметров электролиза, оценки безопасного времени нахождения стальных деталей в электролитах без тока, а также прогнозирования продуктов контактного обмена.

С целью получения количественных данных о кинетике контактного вытеснения в некоторых комплексных электролитах меднения, а также о защитном эффекте никелевого подслоя в реакции контактного обмена стальной поверхности с сернокислым электролитом предварительной ванны меднения в процессе исследования решались следующие задачи:

- прогнозирование кинетических закономерностей контактного обмена на основе анализа частных поляризационных зависимостей катодного выделения меди в исследуемых электролитах и анодного растворения углеродистой стали и стали, защищенной подслоем никеля, в соответствующих фоновых растворах;

- определение параметров кинетики контактного обмена, соответствующих экспериментальному диапазону потенциалов взаимодействия стальной основы с исследуемыми электролитами в отсутствие тока.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Параметры кинетики контактного обмена в электролитах исследовали методом Донченко-Антропова [18], который усовершенствовали компьютерной обработкой результатов эксперимента [19]. Метод Донченко-Антропова основан на допущении стационарности процесса и эквипотенциальности поверхности, вследствие чего возможно описание процесса уравнениями, включающими параметры сопряженных реакций. Исходными данными для определения основных параметров кинетики контактного обмена в каждом электролите были три зависимости:

- 1) анодная поляризационная зависимость, полученная на электроде из стали Ст.3, никеля и стали Ст.3 с покрытием никелем в фоновом электролите со скоростью регистрации данных 20 сигналов в секунду;

- 2) катодная поляризационная зависимость, полученная на меди в электролите со скоростью регистрации данных 20 сигналов в секунду;

- 3) хронопотенциограмма погруженного в электролит стального (никелевого, стального с

никелевым покрытием) образца, полученная в рабочем электролите со скоростью регистрации данных 100 сигналов в секунду (в течение 50–100 секунд со времени погружения) и 2 сигнала в секунду в последующем.

Скорость реакции контактного обмена, то есть плотность тока контактного обмена  $j_0$ , в соответствии с этим методом в каждый момент времени определяется уравнением:

$$J_0 = J_k S_k = J_a S_a, \quad (2)$$

где  $J_k$ ,  $J_a$  – плотность тока катодной и анодной реакций,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $S_k$ ,  $S_a$  – доля катодных и анодных участков поверхности,  $S_k + S_a = 1$ .

Долю поверхности, занятую катодными участками при каждом значении потенциала, определяли по формуле:

$$S_k = \frac{|j_a|}{|j_a| + |j_k|}. \quad (3)$$

Матрицу исходных и расчетных данных заполняли с помощью разработанной программы для Wolfram Mathematica. Она включала такие столбцы: время, потенциал, катодную и анодную плотности тока, долю площади катодных и анодных участков поверхности и плотность тока контактного обмена.

Все растворы готовили из реактивов марки «хч» и «чда» на дистиллированной воде без дополнительной обработки. Составы электролитов, которые были исследованы, приведены в таблице. Все растворы имели pH 8,5, за исключением сернокислого электролита, имеющего pH 2,8.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата ПИ-50.1. Рабочими электродами служили образцы из меди, стали Ст.3, никеля, а также из стали Ст. 3 с покрытием никелем, полученным в стандартном сернокислом электролите никелирования. Площадь поверхности рабочих электродов составляла  $1 \text{ cm}^2$ . Поверхность образцов перед каждым измерением обновляли с помощью зачистки карбид-силиконовой бумагой № 500, 1000, 2000, 3000. Вспомогательные медный, никелевый и стеклоглеродный электроды в несколько раз превосходили по площади рабочие электроды. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Значения потенциалов электродов приведены по отношению к этому электроду. Вольтамперограммы получали со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с. Результаты регистрировали в электронном виде с передачей данных на персональный компьютер с помощью специально разработанного на кафедре метрологии НТУ «ХПИ» двухканального вольтметра и программы «TeleMax» со скоростью 2-100 сигналов в секунду.

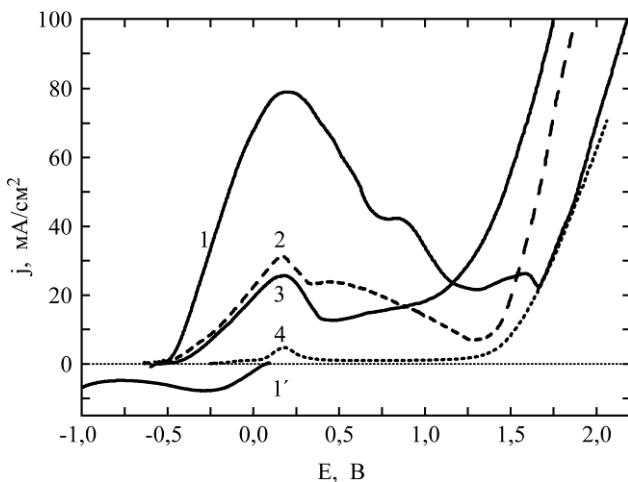
Состав исследуемых электролитов (1–4 – электролиты, 1'–4' – соответствующие им фоновые растворы)

Электролит		Содержание компонентов, моль/дм <sup>3</sup>				
		[Cu <sup>2+</sup> ]	[Gly <sup>-</sup> ]	[EDTA]	[Tart <sup>2-</sup> ]	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
1	сернокислый	0,05	–	–	–	–
1'		–	–	–	–	0,05
2	трилонатный	0,05	–	0,05	–	–
2'		–	–	0,05	–	0,05
3	тарtratный	0,05	–	–	0,15	–
3'		–	–	–	0,15	0,05
4	глицинатный	0,05	0,05	–	–	–
4'		–	0,05	–	–	0,05

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*3.1. Исследование процесса контактного вытеснения меди поверхностью углеродистой стали и стали, защищенной слоем никеля, в сернокислом электролите*

Сопряженные поляризационные зависимости катодного выделения меди на медном электроде (электролит 1 в таблице) и анодного растворения стальной поверхности в сернокислом растворе (фоновый раствор 1' в таблице) перекрываются в диапазоне потенциалов от 0,1 до -0,5 В (рис. 1, кривые 1, 1'). Контактный обмен лимитируется катодной составляющей. В этой области потенциалов медь выделяется в зависимости от значения потенциала как в виде компактного покрытия до -0,2 В, так и в интервале потенциалов от -0,2 до -0,5 В (на предельном токе) – в виде рыхлого осадка. Сталь во всей области потенциалов активно растворяется. Это предполагает не только контактный обмен во времени нахождения деталей в электролите без тока, но и растворение стали в процессе электроосаждения медного покрытия до того момента, пока медью не закроются все поры на стальной поверхности. Нарушение сцепления медного покрытия со стальной основой в этом случае неизбежно.



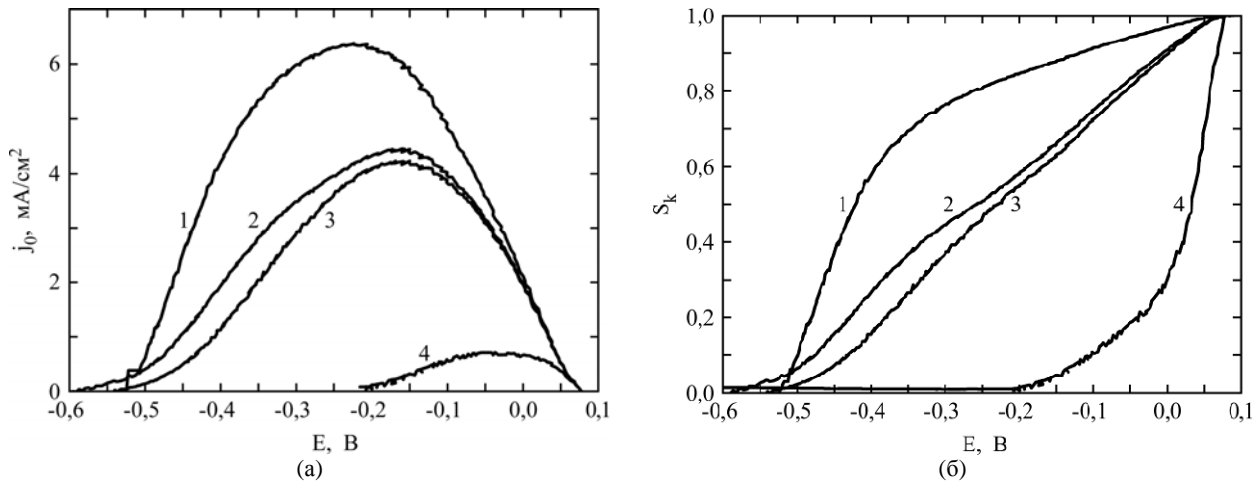
**Рис. 1.** Катодная поляризационная зависимость на меди (1') и анодные поляризационные зависимости на стали (1), никеле (4) и стали с покрытием никелем 1 мкм (2) и 2 мкм (3) в сернокислом электролите.

Вследствие гораздо более низкой скорости растворения никелевого анода в сернокислом растворе диапазон перекрывания сопряженных поляризационных зависимостей по сравнению со сталью сужается до интервала от 0,1 до -0,2 В (рис. 1, кривые 4, 1'). Поэтому, в отличие от стальной основы, ионы меди вытесняются поверхностью никеля в виде компактного покрытия. Контактный обмен лимитируется анодной составляющей. Анодные зависимости, полученные на стальных образцах с покрытием никелем толщиной 1 (кривая 2) и 2 мкм (кривая 3), располагаются между зависимостями, которые получены на стали (кривая 1) и никеле (кривая 4), что свидетельствует об их пористости.

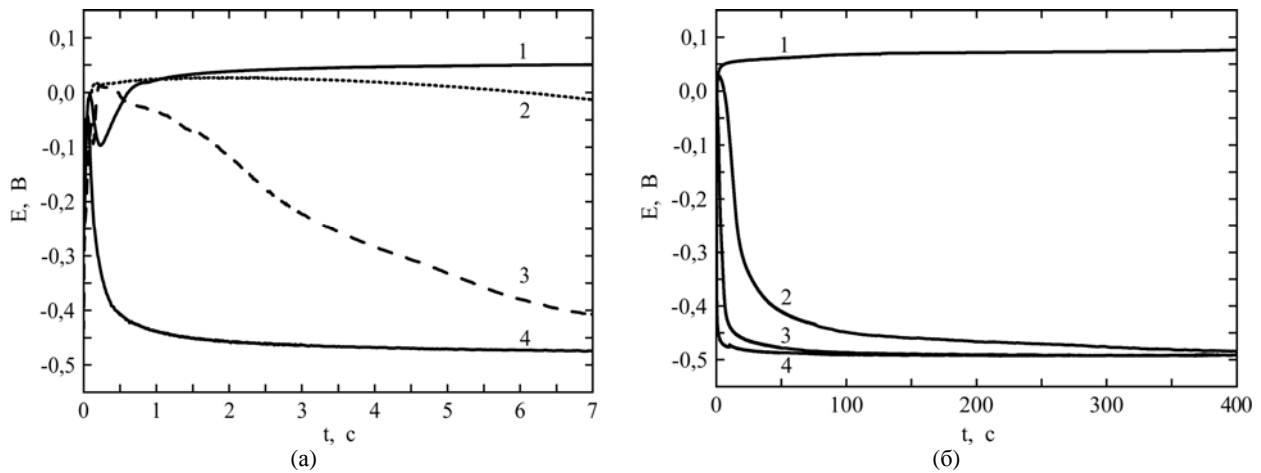
Расчетные зависимости плотности тока контактного обмена  $J_0$  от потенциала стального электрода приведены на рис. 2а. Максимальное значение плотности тока контактного обмена никелевой основы (кривая 4) с ионами меди сернокислого электролита на порядок ниже максимального значения плотности тока контактного обмена стальной основы (кривая 1). Защита стальной основы никелевым покрытием толщиной 1 (кривая 2) и 2 мкм (кривая 3) приводит к снижению максимальной величины плотности тока контактного обмена лишь в 1,5 раза по сравнению со стальными образцами без покрытия.

Рис. 2б иллюстрирует изменение доли поверхности электрода, которая теоретически может быть занята медью при каждом значении потенциала. Оставшаяся поверхность подвергается растворению. Интервал потенциалов, в котором основная часть поверхности покрывается медью, растет при переходе от стали к никелю.

Потенциал стального образца, погруженного в сернокислый электролит, уже в течение первых секунд изменяется от 0 до -0,46 В (рис. 3а, кривая 4). Это отвечает (см. рис. 1, кривая 1') быстрому осаждению тонкого слоя компактной меди с последующим наращиванием рыхлого осадка на предельном токе выделения меди.



**Рис. 2.** Зависимости плотности тока контактного обмена  $J_0$  (а) и доли площади поверхности, занятой медью  $S_k$  (б), от потенциала  $E$  в серноокислом электролите на электродах: 1 – сталь; 2 и 3 – сталь с покрытием никелем 1 и 2 мкм соответственно; 4 – никель.



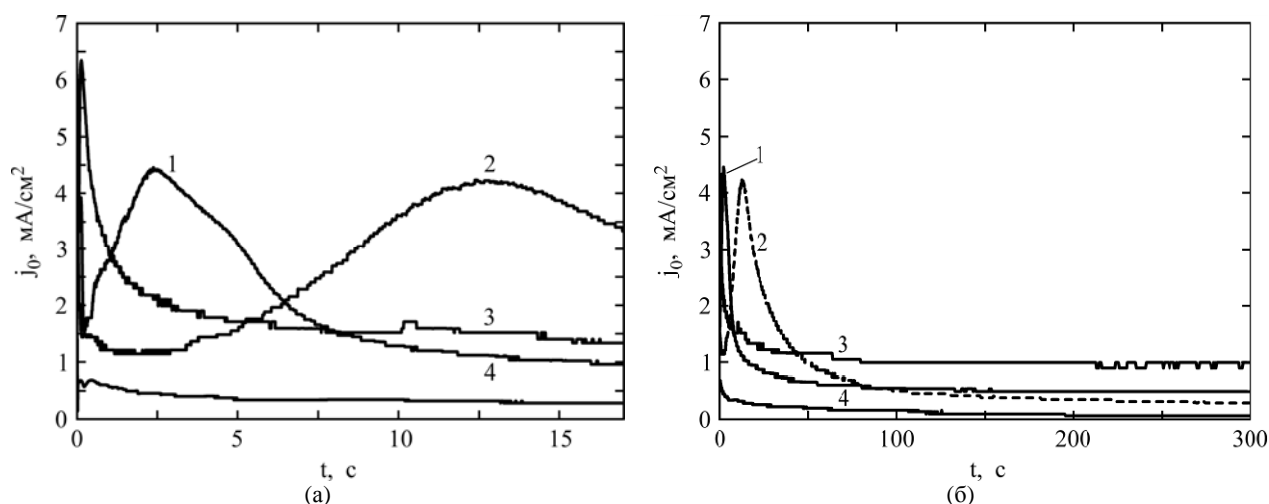
**Рис. 3.** Изменение потенциала  $E$  образцов, погруженных в серноокислый электролит, во времени  $t$ : (а) – в начальный период, (б) – в течение более длительного времени. 1 – никель; 2 и 3 – сталь с покрытием никелем 2 и 1 мкм соответственно; 4 – сталь.

В отличие от стальной поверхности, потенциал никелевого электрода, погруженного в серноокислый электролит, сначала приобретает более низкие значения, что, по-видимому, связано с восстановлением оксидной пленки на поверхности никеля, затем наблюдается рост потенциала (рис. 3а, кривая 1). Потенциал изменяется в диапазоне, который отвечает медленному осаждению компактного медного покрытия (рис. 1, кривая 1'), что позволяет надеяться на отсутствие нарушения сцепления с основой медного покрытия, которое будет наноситься на никелевую поверхность.

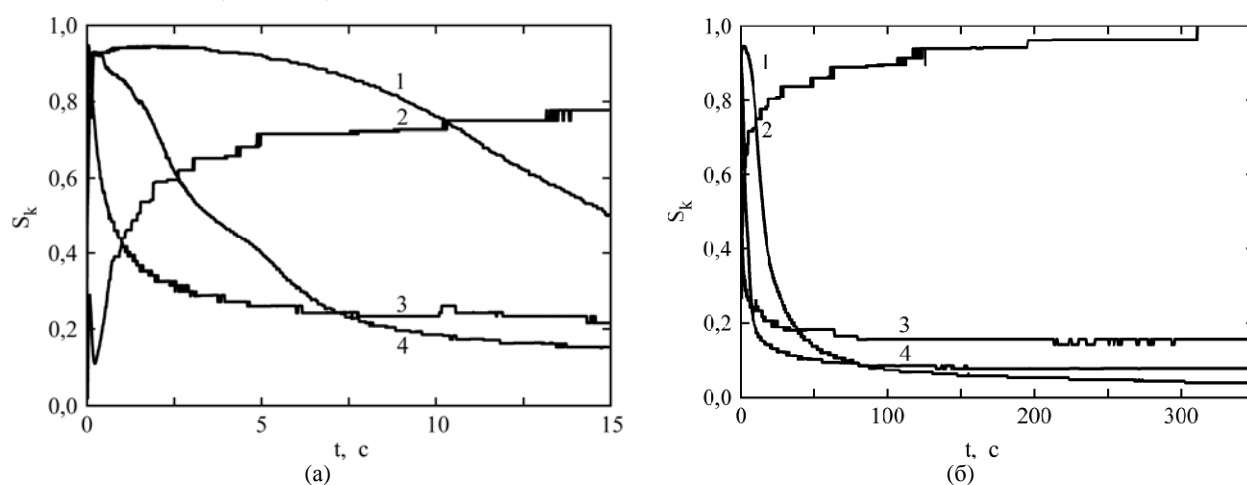
Увеличение толщины никелевого покрытия на стальном образце (рис. 3а, кривые 2 и 3) расширяет диапазон времени получения компактного медного покрытия на поверхности стального образца, однако через несколько минут (рис. 3б) потенциалы всех стальных образцов становятся равными и отвечают области потенциалов активного растворения стали (см. рис. 1, кривые 1–3).

Плотность тока контактного обмена достигает своего максимума на стальной поверхности в первую же секунду после погружения образца в сульфатный электролит (рис. 4а, кривая 3). Никелевое покрытие толщиной 1 мкм отодвигает этот момент на 2 секунды (кривая 1), а покрытие толщиной 2 мкм – на 12 секунд (кривая 2). Максимальное значение плотности тока контактного обмена на никелевой поверхности на порядок ниже, чем на стальной (кривая 4). Скорость контактного обмена на поверхности стали с никелевым покрытием толщиной 2 мкм в первые 3 секунды приближается к скорости на поверхности никеля. Установившиеся значения скорости контактного обмена (рис. 4б) на стали с покрытием занимают промежуточное положение между полученными на стали и никеле.

Поверхность стального образца, которая в первую секунду почти полностью покрывается медью (рис. 5а, кривая 3), начинает быстро растворяться сквозь поры медного слоя, нарушая сцепление с ним, и уже через 2 минуты часть площади поверхности, которая занята рыхлым



**Рис. 4.** Изменение плотности тока контактного обмена  $J_0$  на поверхности погруженных в сернокислый электролит образцов во времени  $t$ : (а) – в начальный период; (б) – в течение более длительного времени. 1 и 2 – сталь с покрытием никелем 2 и 1 мкм соответственно; 3 – сталь; 4 – никель.



**Рис. 5.** Изменение доли площади поверхности, занятой медью  $S_k$ , на погруженных в сернокислый электролит образцах во времени  $t$ : (а) – в начальный период; (б) – в течение более длительного времени. 1 – сталь с покрытием никелем 2 мкм; 2 – никель; 3 – сталь; 4 – сталь с покрытием никелем 1 мкм.

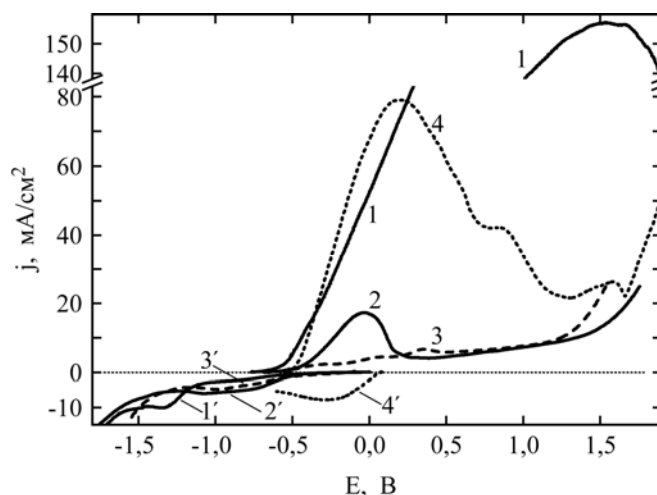
осадком меди, стабилизируется на уровне лишь 0,16 (рис. 5б, кривая 3). В случае наличия на стальной основе никелевого покрытия (рис. 5а, кривые 1 и 4) время развития поверхности в порах отодвигается. В большей степени снижается доля поверхности, занятой со временем медью (рис. 5б, кривые 1 и 4), благодаря меньшей плотности анодного тока по сравнению со сталью (в соответствии с (2), см. рис. 1). Поверхность никеля постепенно покрывается слоем меди (рис. 5, кривая 2), однако, во-первых, слоем компактной меди, а, во-вторых, скорость контактного обмена через несколько минут снижается почти до нуля (см. рис. 4б). Это и обуславливает существенное снижение вероятности нарушения сцепления медного слоя с поверхностью никеля.

### 3.2. Исследование контактного обмена в электролитах, содержащих комплексы меди с органическими лигандами

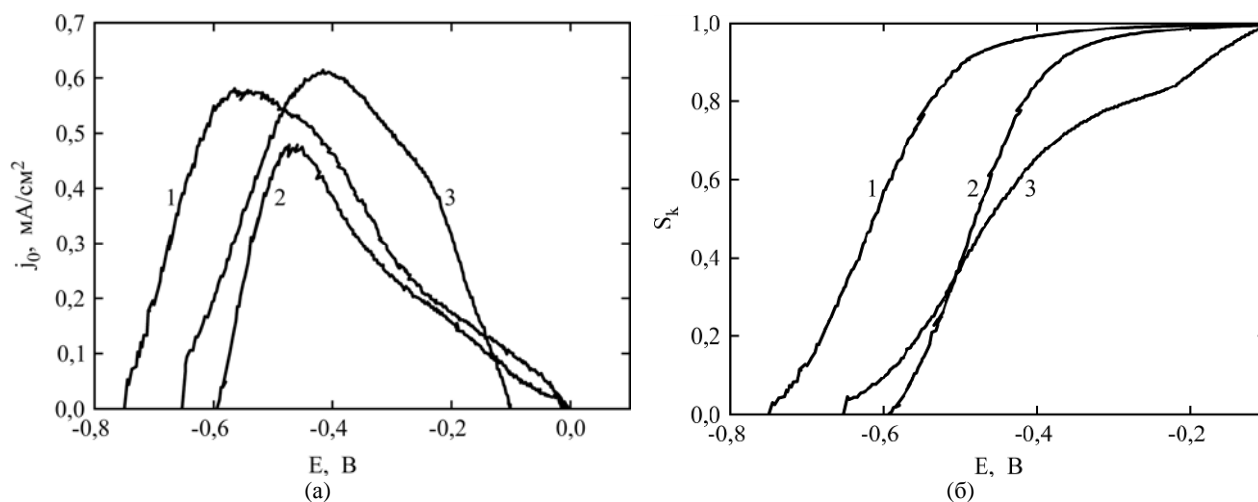
Выделение меди из слабощелочных электролитов, содержащих ее комплексы с органическими лигандами, например из этилендиамин-

тетраацетатного или трилонатного (электролит 2 и фоновый раствор 2', см. таблицу), тартратного (электролит 3 и фоновый раствор 3') и глицинатного (электролит 4 и фоновый раствор 4'), осуществляется с большей поляризацией, чем из сернокислового электролита (рис. 6, сравните кривые 1'–3' и кривую 4'). Однако и начало анодных поляризационных зависимостей в этих растворах смещается в сторону отрицательных значений потенциала (кривые 1–3), а в трилонатном электролите (кривая 1) скорость растворения стали еще и превышает предельную скорость ее растворения в сернокисломе (кривая 4). Это не позволяет сделать однозначный вывод об интенсивности контактного обмена в среде исследуемых комплексных электролитов.

Максимальное значение рассчитанной плотности тока контактного обмена имеет меньшую величину в глицинатном электролите (рис. 7а, кривая 2) и наибольшую – в тартратном (кривая 3). Действие реакции контактного обмена осуществляется в самом широком интервале



**Рис. 6.** Катодные поляризационные зависимости на меди ( $1'-4'$ ) и анодные поляризационные зависимости ( $1-4$ ) на стали в электролитах: 1,  $1'$  – трилонатный; 2,  $2'$  – тартратный; 3,  $3'$  – глицинатный; 4,  $4'$  – сернокислый.



**Рис. 7.** Плотность тока контактного обмена  $J_0$  (а) и доля площади поверхности, занятой медью  $S_k$  (б), в зависимости от потенциала стального электрода  $E$  в электролитах: 1 – трилонатный; 2 – глицинатный; 3 – тартратный.

потенциалов в трилонатном электролите (кривая 1). В области потенциалов положительнее  $-0,3$  В в процессе взаимодействия стальной поверхности с электролитами существенно увеличивается вклад коррозии стали с кислородной деполаризацией. Поэтому в этой области потенциалов растет доля площади поверхности, занятой катодными участками (рис. 7б), на которых восстанавливается кислород.

Если экспериментально определенный потенциал погруженного в глицинатный электролит стального образца свидетельствует хотя бы о кратковременном (рис. 8а, кривая 2) осаждении слоя компактной меди, то в тартратном электролите он с первой секунды находится в области действия коррозионного процесса (кривая 1). Потенциал стального образца, погруженного в трилонатный электролит, в течение всего времени (рис. 8б, кривая 3) отвечает области потенциалов осаждения компактной меди.

Скорость контактного обмена наиболее высокая в трилонатном электролите (рис. 9, кривая 1). Скорость взаимодействия поверхности стального

образца в глицинатном электролите в первую минуту наименьшая из исследуемых (рис. 9а, кривая 3), но впоследствии, через несколько минут (рис. 9б, кривые 2 и 3), она сближается со скоростью взаимодействия в тартратном электролите, что, по-видимому, свидетельствует о преобладающей доле коррозионного процесса, который определяется в основном одинаковым значением рН этих электролитов.

Поверхность стальных образцов в первые секунды после погружения во всех электролитах занята в основном катодными участками (рис. 10а). В глицинатном электролите эта доля составляет 98%. Но если в тартратном и глицинатном электролитах на этих участках не происходит выделение меди, то есть отсутствует собственно контактный обмен, то в трилонатном электролите катодная составляющая представлена процессом осаждения меди, а доля поверхности, на которой он протекает, со временем снижается (рис. 10б) за счет гораздо более высокой активности анодной составляющей (см. рис. 6, кривая 1).

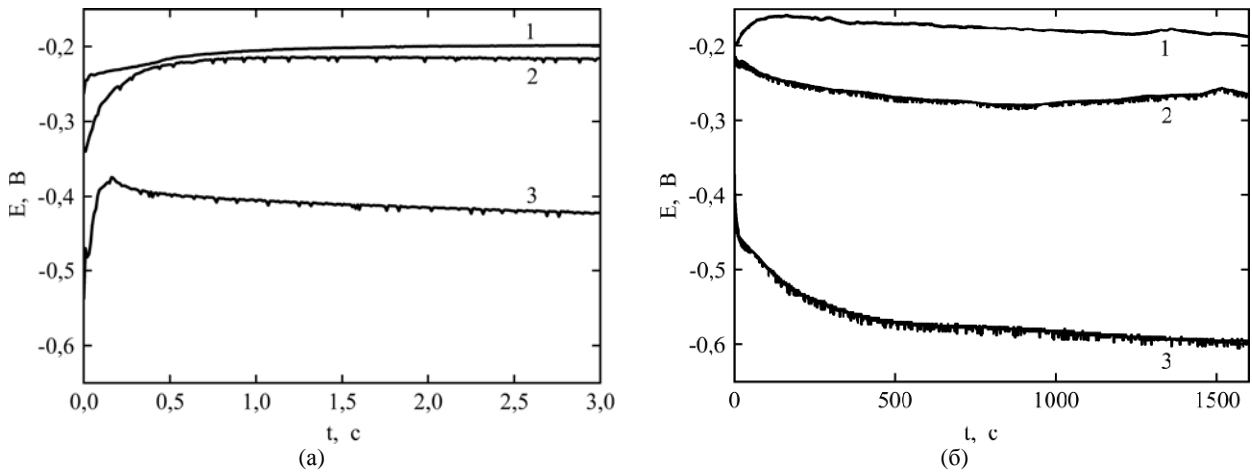


Рис. 8. Изменение во времени  $t$  потенциала  $E$  стальных образцов в электролитах: 1 – тартратный; 2 – глицинатный; 3 – трилонатный.

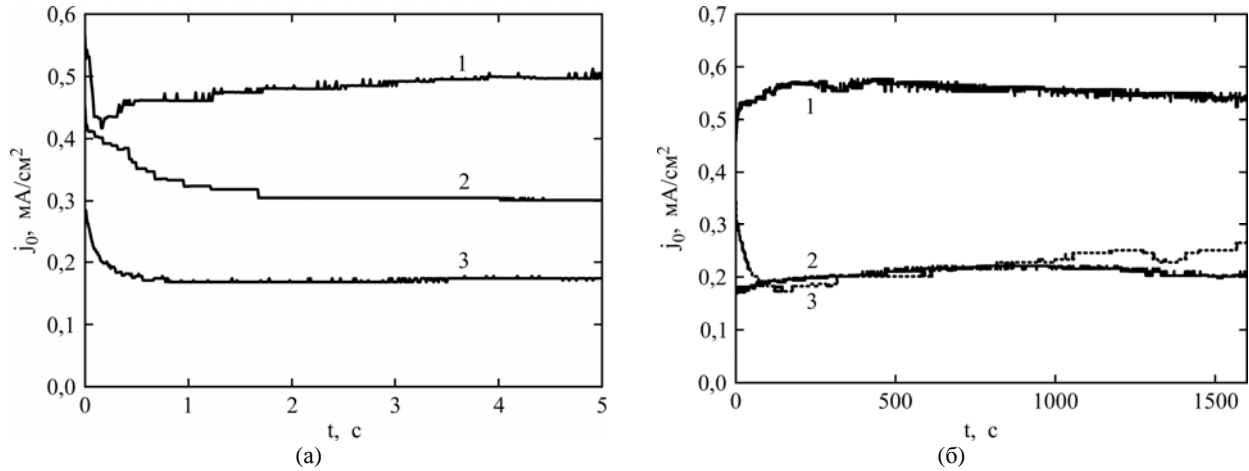


Рис. 9. Изменение во времени  $t$  плотности тока контактного обмена  $J_0$  на стальной поверхности в электролитах: 1 – трилонатный; 2 – тартратный; 3 – глицинатный.

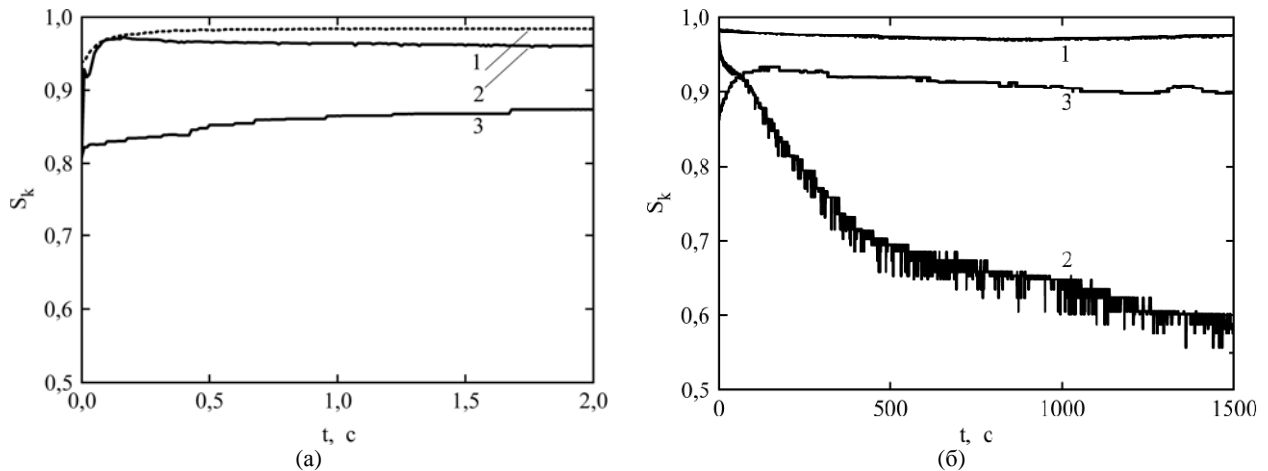


Рис. 10. Изменение во времени  $t$  доли площади поверхности, занятой медью  $S_k$ , в электролитах: 1 – глицинатный; 2 – трилонатный; 3 – тартратный.

### ВЫВОДЫ

Результаты расчета кинетических параметров процесса контактного обмена стальной поверхности с ионами меди в сернокислом электролите иллюстрируют эффективность защиты стальной поверхности никелевым слоем, с увеличением толщины которого отдалаются время перехода от осаждения компактного слоя меди к осажде-

нию рыхлого ее осадка на предельном токе (см. рис. 3а), время достижения максимального значения плотности тока контактного обмена (рис. 4а), время развития площади поверхности, занятой растворяющимися анодными участками (рис. 5а). Таким образом, с увеличением толщины слоя никеля растет время возможного нахождения деталей в ванне с сернокислым электролитом меднения. Однако стальные детали с нике-

левым слоем толщиной, еще не обеспечивающей его беспористость, не могут находиться в сернокислом электролите меднения в течение длительного времени.

В электролите, содержащем трилонатные комплексы меди, величина установившейся плотности тока контактного обмена вдвое ниже, чем в сернокислом электролите, при меньшей на порядок величине максимальной плотности тока контактного обмена и компактности медного осадка. В растворах, содержащих глицинатные и тартратные комплексы меди, контактного обмена не происходит, однако протекают коррозионные процессы, в результате чего на поверхности стальных деталей при длительной выдержке их в электролите без тока возможно накопление продуктов взаимодействия электролита с основой, которые могут быть причиной нарушения сцепления наносимого медного слоя со стальной основой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Dini J.W. and Snyder D.D. Electrodeposition of Copper. 1. Dini J.W. and Snyder D.D. *Electrodeposition of Copper. Modern Electroplating*. Schlesinger M. and Paunovic M. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 33–78.
- Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. *Гальванотехника. Справочник*. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
- Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. *Итоги науки и техники. Серия Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1980, **16**, 331 с.
- Bakonyi I., Peter L. *Prog Mater Sci*. 2010, **55**, 107–245.
- Maizelis A.A., Bairachniy B.I., Trubnikova L.V., Savitsky B.A. *Functional Materials*. 2012, **19**(2), 238–244.
- Tatarnikov P.A., Kharlamov V.I. *Steel Transl*. 2011, **41**(12), 1029–1032.
- Srinivasan K.N., Shamugam N.V., Selvam M. and John S. *J Electrochem*. 1988, **4**(4), 315–317.
- Lopez F.A., Martin M.I., Perez C., Lopez-Delgado A. et al. *Water Res*. 2003, **37**, 3883–3890.
- Grigorenko D.O., Byk M.V. *Austrian J of Technical and Natural Sciences*. 2015, (3–4), 64–66.
- Donchenko M.I. *Prot Met*. 1986, **22**(3), 375–378.
- Майзелис А.А., Байрачный Б.И., Трубникова Л.В. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012, **56**(2–5), 4–6.
- Майзелис А.А., Байрачный Б.И., Трубникова Л.В., Иващенко В.Н. и др. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012, **58**(4–5), 21–24.
- Майзелис А.А., Байрачный Б.И., Трубникова Л.В. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, (4(2)), 42–44.
- Leopold S., Herranen M. and Carlsson J.-O. *J Electrochem Soc*. 2001, **148**(98), 513–517.
- Kublanovsky V., Litovchenko K. *J Electroanal Chem*. 2000, **495**, 10–18.
- Bettelheim A., Raveh A., Mar U., Ydgar R. et al. *J Electrochem Soc*. 1990, **137**(10), 3151–3153.
- Darintseva A.B., Murashova I.B., Artamonov V.P. and Artamonov V.V. *Russ J Electrochem*. 2007, **43**(2), 229–233.
- Донченко М.И., Антропов Л.И. О контактном выделении металлов. *Журнал прикладной химии*. 1972, **45**(2), 291–296.
- Maizelis A.A., Tul'skii G.G., Bairachnyi V.B. and Trubnikova L.V. *Russ J Electrochem*. 2017, **53**(4), 417–423.

Поступила 03.06.16

После доработки 14.11.16

#### Summary

The process of copper contact displacement by the carbon steel surface in a weak low-concentrated sulfate electrolyte and in electrolytes containing copper complexes with glycine, tartrate and ethylenediaminetetraacetate was studied. A method of analyzing the particular reactions of interaction of steel surface and copper-containing electrolytes in the absence of current was used. The parameters of contact exchange kinetics were determined by computer processing of arrays of coordinates of particular polarization dependencies of cathodic copper deposition in electrolytes and anodic dissolution of steel in corresponding background solutions, as well as of chronopotentiograms of steel samples in the electrolytes under study. The values of the contact exchange current density and the ratio of the area of the cathode and anodic surface sections were calculated as a function of the steel substrate potential and the time of the contact of steel and the electrolyte. The influence of the nickel sublayer thickness on kinetic laws of contact exchange in a low-concentrated sulfate electrolyte is shown.

*Keywords:* contact exchange, copper deposition, glycine, ethylenediaminetetraacetate, tartrate, sulfate electrolyte, nickel sublayer.



# Электрокаталитические процессы на $PbO_2$ -электродах при высоких анодных потенциалах

О. Б. Шмычкова<sup>а</sup>, В. А. Кныш<sup>а</sup>, Т. В. Лукьяненко<sup>а</sup>, Р. Амаделли<sup>б</sup>, \* А. Б. Величенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, \* e-mail: velichenko@ukr.net

<sup>б</sup>ISOF-CNR u.o.s Ferrara c/o Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche,  
Universita di Ferrara, via L. Borsari, 46-44121 Ferrara, Italy

Определение электрокаталитической активности и селективности электродов по отношению к целевому процессу представляет интерес как в теоретическом плане для развития теории электрокатализа, так и в прикладном для создания эффективных электрокатализаторов, которые могут быть использованы в системах электрохимической очистки сточных вод от токсичных органических веществ. Цель работы – выявление взаимосвязи между химическим и фазовым составом материалов на основе диоксида свинца, их физико-химическими свойствами и электрокаталитической активностью. Основные методы исследования: квазистационарная поляризация и импедансная спектроскопия; фотоколориметрия, флуоресцентная и спектродиффузия в ультрафиолетовой и видимой областях; атомно-абсорбционная спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография (анализ состава растворов). Показано, что модифицирование диоксида свинца ионными добавками приводит к значительным изменениям электрокаталитической активности системы по отношению к реакции выделения кислорода и реакциям электрохимического окисления органических веществ. Установлено, что в области низких поляризаций реакция выделения кислорода лимитируется стадией электрохимической десорбции (переноса второго электрона), а ее перенапряжение на модифицированных  $PbO_2$ -электродах увеличивается в ряду, совпадающем с зависимостью, в которой повышается количество прочносвязанных с поверхностью электрода кислородсодержащих частиц. Выявлено, что скорость окисления органических веществ на исследуемых анодных материалах пропорциональна количеству кислородсодержащих радикалов, образующихся на электроде при окислении воды.

*Ключевые слова:* диоксид свинца, метансульфонатный электролит, выделение кислорода, генерирование озона, окисление органических веществ.

УДК 544.653.2

## ВВЕДЕНИЕ

Практически все анодные процессы, протекающие в водных растворах при высоких анодных потенциалах (выделение кислорода, озона, окисление неорганических и органических соединений), из-за схожести механизмов и участия в них кислородсодержащих радикалов условно объединяют в единую группу так называемых реакций с переносом кислорода. При этом природа и энергетика кислородсодержащих частиц могут сильно отличаться. В зависимости от прочности связи с поверхностью электрода кислородсодержащие частицы делят на две большие группы: инертные (локализованные в кристаллической зоне оксида) и лабильные (ассоциированные в гидратированной зоне) [1]. От распределения таких частиц будет зависеть не только электрокаталитическая активность электрода по отношению к выбранному процессу, но и его селективность при одновременном протекании нескольких реакций. В последнем случае утверждение о независимом протекании электрохимических процессов выглядит не совсем коррект-

ным, поскольку в них могут участвовать частицы одинаковой природы, в связи с чем в ряде случаев наблюдается взаимное влияние этих реакций друг на друга. Например, ингибирование процесса выделения кислорода в присутствии ряда органических веществ, которые окисляются на электроде с потреблением кислородсодержащих частиц радикального типа [2, 3].

Как было показано ранее [4–6], условия получения материалов на основе диоксида свинца, их химический и фазовый состав, а также ряд структурных факторов (морфология поверхности и текстура) в значительной степени определяют поверхностное заполнение покрытия тем или иным видом кислородсодержащих радикалов и, в свою очередь, электрокаталитическую активность и селективность по отношению к целевому процессу. Таким образом, выявление взаимосвязи между химическим и фазовым составом материалов на основе диоксида свинца, их физико-химическими свойствами и электрокаталитической активностью представляет значительный интерес как в теоретическом плане для развития теории электрокатализа, так и в прикладном для

создания эффективных электрокатализаторов, которые могут быть использованы в системах электрохимической очистки сточных вод от токсичных органических веществ. Следует отметить, что такие сведения для материалов на основе диоксида свинца, которые были получены из метансульфонатных электролитов, практически не представлены в литературе.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения работы были использованы реактивы марок «хч», «чда» и бидистиллированная вода, полученная путем двойной перегонки водопроводной воды с помощью стеклянного бидистиллятора типа БС.

Электролиты готовили из растворов известных концентраций путем отбора аликвоты с последующим разбавлением водой до требуемого объема. Для получения анодов с активным покрытием на основе диоксида свинца в качестве базового электролита осаждения использовали раствор следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>: Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,1; CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H – 0,1. В зависимости от задачи эксперимента концентрации метансульфоновой кислоты и ее соли варьировали в пределах 0,1–1 моль/л (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) и 0,1–1 моль/дм<sup>3</sup> (Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Для получения микромодифицированных электродов в качестве добавки в метансульфонатный электролит вводили Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>Sn, K<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>], K<sub>2</sub>[SnF<sub>6</sub>], суспензии TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

Реакцию выделения кислорода на немодифицированном и модифицированном диоксиде свинца изучали в растворах HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также в нитратном электролите (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,1; HNO<sub>3</sub> – 0,1), дополнительно содержащем различное количество CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na. Процессы выделения озона и окисления органических веществ исследовали в фосфатном буфере.

Покрyтия осаждали при анодной плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> и температуре 298 К. Как подложку при получении анодов на основе PbO<sub>2</sub> использовали платинированный титан. Перед нанесением платинового покрытия титановую подложку готовили по методике, описанной в [7].

Содержание модифицирующего элемента в покрытии определяли с помощью атомной абсорбции с атомизацией в графитовой печи, модель Analyst 800.

Электроокисление органических веществ проводили в ячейке с разделенными ионообменной мембраной катодным и анодным пространствами при  $j_a = 50$  мА/см<sup>2</sup>. Объем анолита составлял 130 см<sup>3</sup>. Анолитом служили водные растворы вещества следующего состава: фосфатный буфер (0,25 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,1 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) +

+ 2·10<sup>-4</sup> М органического вещества (рН 6,68), католиком – фосфатный буфер. В качестве катода использовали стальную пластинку, анода – модифицированные диоксидосвинцовые электроды. Площадь электродов составляла 3 см<sup>2</sup>.

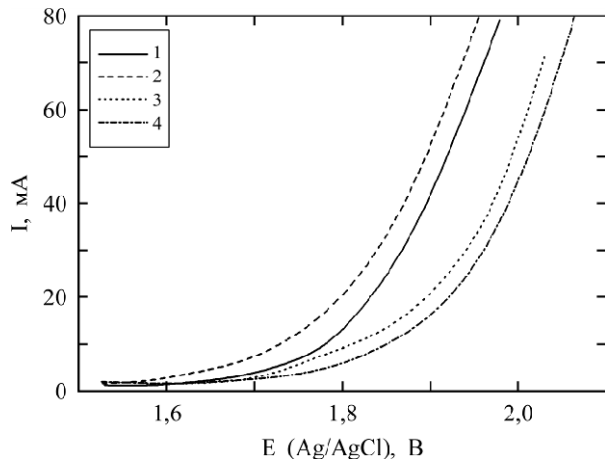
Изменение концентрации органического вещества во время электролиза определяли путем отбора проб (объемом 5 см<sup>3</sup>) с определенной периодичностью и измерением оптической плотности раствора в ультрафиолетовой и видимой областях (область длин волн 200–570 нм). Спектры поглощения растворов, содержащих органические вещества, были получены с использованием спектрофотометров СФ–46 или UVIKON.

Реакция выделения кислорода была исследована методами квазистационарной поляризации и импедансной спектроскопии с помощью контролируемого компьютерным программным обеспечением потенциостата EG & G Princeton Applied Research, модель 273А и синхронизирующего усилителя Amplifier, модель 5210. Для этих исследований PbO<sub>2</sub> был осажден на Pt проволоку (0,13 см<sup>2</sup>). Обработку полученных экспериментальных данных осуществляли с помощью компьютерной программы Bouscamp's equivalent circuit simulation и ZsimpWin 3.21 программного обеспечения. Все потенциалы приведены относительно Ag/AgCl/KCl<sub>(нас.)</sub>.

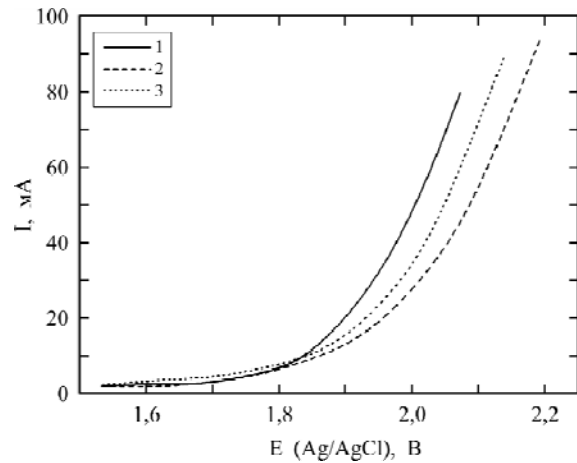
Определение выхода по току озона проводили в фосфатном буфере при температуре 278 К. Температуру раствора поддерживали с помощью криостата Julabo F 12, через пространство электрохимической ячейки продували газ-носитель (аргон), что позволило существенно увеличить скорость установления равновесия, а также заполнения объема ячейки и кюветы измерительной системы образующейся на аноде газовой смесью. Скорость протока газа-носителя составляла 60–120 см<sup>3</sup>/мин. Концентрацию озона определяли методом йодометрического титрования [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Реакция выделения кислорода.* Как показали результаты исследований (рис. 1), при введении в нитратный электролит 0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na перенапряжение реакции выделения кислорода (РВК) вначале уменьшается по сравнению с базовым нитратным электролитом, а затем с ростом концентрации CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na до 0,5 М в электролите наблюдается его увеличение. Однако дальнейший рост содержания метансульфоната натрия до 1,2 М снова ведет к уменьшению перенапряжения РВК, хотя даже при максимальной кон-



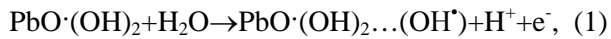
**Рис. 1.** Квазистационарные поляризационные кривые (5 мВ/с) в 1 М  $\text{HClO}_4$  диоксидносвинцовых электродов, полученных при  $5 \text{ mA/cm}^2$  из электролитов 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  ( $I$ ), дополнительно содержащих различные количества  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  (М): 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5.  $S_{\text{эл.}} = 3 \text{ cm}^2$ .



**Рис. 2.** Квазистационарные поляризационные кривые (5 мВ/с) в 1 М  $\text{HClO}_4$  диоксидносвинцовых электродов, полученных при  $5 \text{ mA/cm}^2$  из электролитов 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  ( $I$ ), дополнительно содержащих различные количества  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  (М): 2 – 0,8; 3 – 1,2.  $S_{\text{эл.}} = 3 \text{ cm}^2$ .

центрации оно все же не достигает значений для базового нитратного электролита (рис. 2).

Механизм выделения кислорода на  $\text{PbO}_2$  электродах был предложен в работах Павлова и сотрудников [9–11]. Согласно развитым представлениям, поверхность электрода состоит из кристаллических ( $\text{PbO}_2$ ) и гидратированных [ $\text{PbO}(\text{OH})_2$ ] зон, которые находятся в равновесии, а последние могут обмениваться катионами и анионами с раствором. Выделение кислорода может быть описано следующим механизмом (1–3):



Поскольку лимитирующей стадией является перенос второго электрона (электрохимическая десорбция), увеличение прочности связи хемосорбированного кислорода приведет к росту перенапряжения выделения кислорода [1].

Для объяснения наблюдаемого довольно сложного эффекта следует сопоставить закономерности выделения кислорода с составом и физико-химическими свойствами диоксида свинца. Поскольку метансульфонат-ионы не внедряются в покрытие диоксида свинца с образованием модифицированного материала, его химический состав не зависит от содержания  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  в электролите [4]. Вместе с тем нами было установлено, что при введении в нитратный раствор 0,1 М метансульфоната натрия фазовый состав покрытия претерпевает значительные изменения. При этом содержание  $\alpha$ -фазы увеличивается почти в 3 раза, до 41%. Это может быть основной причиной снижения перенапряжения РВК, поскольку создаются бла-

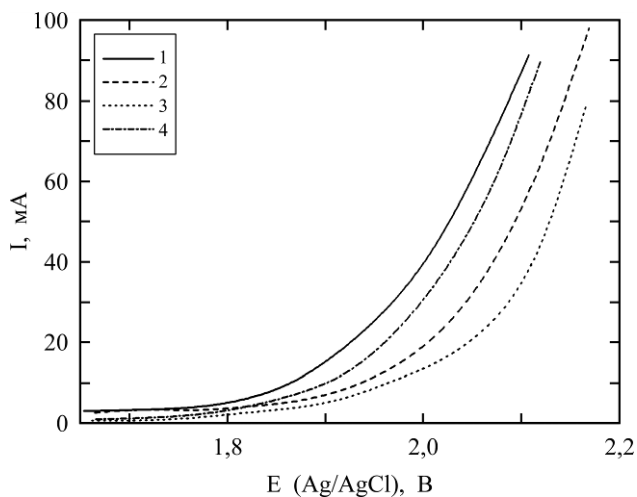
гоприятные условия для образования лабильных кислородсодержащих частиц [1]. При возрастании концентрации  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  в электролите осаждения фазовый состав электродов практически не меняется, как и кристаллографические ориентации отдельных граней  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы диоксида свинца. Вместе с тем, как следует из интенсивностей и полуширины пиков отдельных граней, до концентрации метансульфоната натрия 0,6 М размер образующихся кристаллов диоксида свинца вначале растет, что указывает на увеличение кристаллической зоны оксида, которая характеризуется преобладанием инертных кислородсодержащих частиц, а затем падает (рост гидратированной зоны с преобладанием лабильных кислородсодержащих частиц). Именно этим и объясняется столь сложная зависимость перенапряжения кислорода от содержания метансульфонат-ионов в электролите осаждения.

Скорость реакции выделения кислорода может также изменяться в зависимости от природы и количества ионной добавки в растворе при образовании модифицированного диоксида свинца [4–6].

Согласно полученным данным (рис. 3), перенапряжение кислорода на композиционных материалах значительно выше, чем на  $\text{PbO}_2$  электроде. Это является положительным моментом в тех случаях, когда анод работает в водных растворах при высоких поляризациях, а реакция выделения кислорода не является целевым процессом. При использовании композиционных анодов данного типа выход по току целевой реакции может возрасти за счет ингибирования РВК.

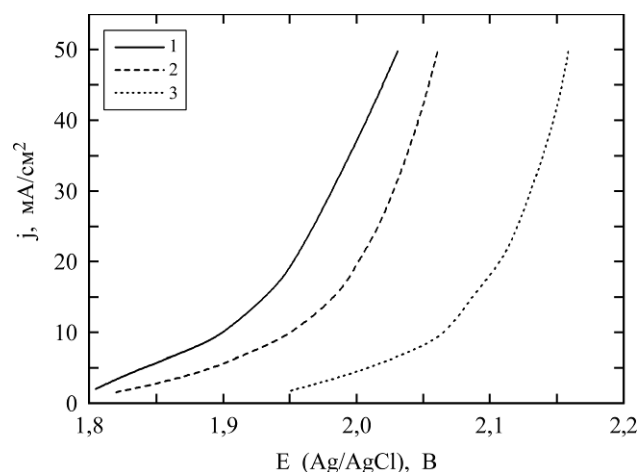
Следует отметить, что увеличение содержания диоксида титана в композите ведет к росту перенапряжения РВК, вероятно, за счет увеличения поверхностной концентрации оксида вен-

тильного металла. При этом такие центры обладают более высоким сродством к кислороду, что смещает соотношение лабильных и инертных форм кислородсодержащих частиц в сторону последних. Поскольку механизм РВК и природа лимитирующей стадии процесса не изменяются, это вызывает закономерное увеличение перенапряжения выделения кислорода.



**Рис. 3.** Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $\text{HClO}_4$  для электродов на основе диоксида свинца, полученных из растворов состава: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) + X г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ , где X: 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 5,0.

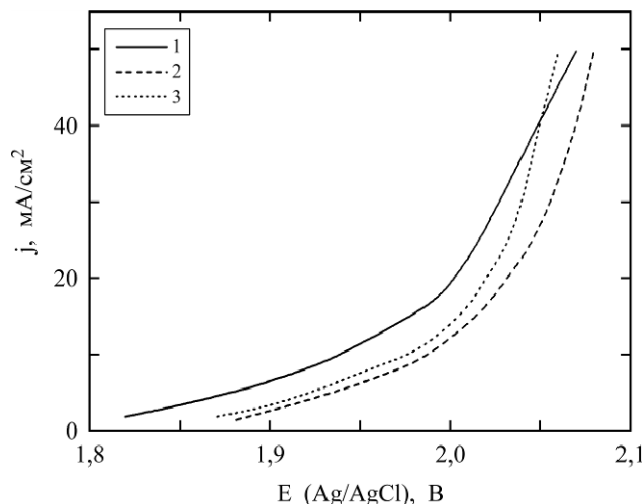
Изменение природы частиц дисперсной фазы при их одинаковом содержании в композите также вызывает изменение перенапряжения РВК. Так, например, замена  $\text{TiO}_2$  на  $\text{ZrO}_2$  ведет к увеличению перенапряжения выделения кислорода (рис. 4), что обусловлено, вероятно, разной прочностью связи хемосорбированных кислородсодержащих частиц, участвующих в РВК.



**Рис. 4.** Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на материалах, осажденных из электролитов состава 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + X$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ , где X: 1 – 0; 2 – 2,0; 3 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{ZrO}_2$ .

Следует также отметить, что на композиционных материалах, полученных различными способами (рН электролита, наличие ПАВ и т.д.), при

одинаковом содержании дисперсной фазы в покрытии (например, 9% масс.  $\text{TiO}_2$ ) перенапряжение выделения кислорода может отличаться (рис. 5).



**Рис. 5.** Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на материалах, осажденных из электролитов состава 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + X$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ , где X: 1 – 2,0 (осажден при  $i_a = 10$  мА/см<sup>2</sup>); 2 – 2,0 (осажден при  $i_a = 5$  мА/см<sup>2</sup>); 3 – 2,0 +  $7 \times 10^{-4}$  М ПАВ (осажден при  $i_a = 7$  мА/см<sup>2</sup>).

Наблюдаемое явление обусловлено различиями в морфологии поверхности, фазовом составе и кристаллографических ориентациях диоксида свинца [12–14], то есть проявлением структурного фактора в электрокатализе.

К сожалению, в настоящий момент отсутствуют прямые экспериментальные методы, позволяющие измерить прочность связи хемосорбированных кислородсодержащих радикалов с поверхностью электрода. В связи с этим в работах по электрокатализу используют различные корреляционные параметры, не имеющие прямого отношения к РВК, например энергию гомомолекулярного изотопного обмена кислорода в оксиде или энтальпию перехода оксидов от более низкой к более высокой степени окисления [12, 15].

**Таблица 1.** Энтальпии переходов от одной формы оксидов к другой, рассчитанные по величинам стандартных энтальпий образования индивидуальных оксидов

Оксиды	Переход	$-\Delta H$ , кДж/моль
$\text{PbO}_2$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$	447,15
$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$	574,47
$\text{ZrO}_2$	$\text{Zr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2$	707,40

В настоящей работе в качестве корреляционного параметра, позволяющего оценить прочность связи хемосорбированного кислорода, была использована энтальпия перехода оксидов вентильных металлов из одной формы в другую. Увеличение энтальпии (табл. 1) указывает на

увеличение прочности связи  $\text{OH}_{\text{адс}}$  на поверхности электрода, что и приводит к возрастанию перенапряжения РВК в последовательности:  $\text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-TiO}_2 < \text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  (рис. 4).

Таким образом, при включении в диоксид свинца  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  наблюдается увеличение перенапряжения РВК, обусловленное ростом прочности связи хемосорбированного кислорода с поверхностью электрода.

#### ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Электрохимическое разрушение органических веществ в сточных водах является очень важной задачей. Разработке материалов электродов, используемых для очистки сточных вод, посвящено множество исследований. В качестве электрокатализаторов, например, обычно используют синтетические алмазные электроды, модифицированные бором (BDD) [16], или аноды на основе  $\text{PbO}_2$  [15]. При этом следует отметить, что в первом случае основной проблемой является высокий расход электроэнергии из-за низкой проводимости модифицированных синтетических алмазов, что делает их практически непригодными для применения в качестве анодов в промышленных условиях. Таким образом, более перспективными оказываются материалы на основе диоксида свинца, тем более что их электрокаталитическая активность может быть существенно увеличена за счет модифицирования.

Необходимо учитывать, что процесс окисления органических веществ не обязательно является прямым электрохимическим. Довольно высока вероятность того, что он протекает за счет окислителей, образующихся в первичной электрохимической реакции, например гидроксил-радикалов или озона. По сути, такой процесс является вторичным химическим. Следует также отметить, что не всегда учитывается тот факт, что реакция выделения кислорода на электроде может протекать совместно с другими реакциями с переносом кислорода, такими как окисление органических [16, 17] или неорганических соединений [15], которые не обязательно реализуются независимо друг от друга.

Эффективность таких процессов зависит от соотношения скоростей реакций образования и исчезновения  $\text{OH}$ -радикалов. Накопление достаточного количества таких радикалов на поверхности электрода и в приэлектродной области облегчает их взаимодействие с неорганическими и органическими соединениями, вызывая частичную или полную окислительную деструкцию этих веществ. В связи с этим была проведена серия исследований, направленных на опре-

деление образующегося в процессе электролиза количества активных форм кислорода, а именно гидроксил-радикалов на диоксидносвинцовых электродах, модифицированных различными ионными добавками [8]. Как показали результаты исследований, в процессе электролиза наибольшую активность по отношению к генерированию гидроксил-радикалов имеет синтетический алмаз, модифицированный бором, а из диоксидносвинцовых электродов –  $\text{PbO}_2$ , модифицированный висмутом (осаждение при  $T = 282 \text{ K}$ ).

К другой группе анодных реакций, протекающих при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц, может быть отнесен синтез сильных окислителей, например озона. Реакция выделения озона протекает параллельно реакции выделения кислорода, причем последняя оказывает существенное влияние на выход по току озона.

Поскольку образование озона протекает параллельно процессам окисления органических соединений [18, 19], то его синтез в процессе электролиза может способствовать разрушению токсичных органических веществ. Как показали результаты проведенных исследований, выходы по току озона на электродах, осажденных из метансульфонатных электролитов, в среднем в три раза ниже, чем на материалах, осажденных из нитратных растворов [6]. Модифицирование ионными добавками несколько увеличивает выход по току озона, но последний характеризуется величинами в диапазоне 1–3%. Аналогичный эффект был получен и для композиционных материалов на основе диоксида свинца, содержащих в качестве частиц дисперсной фазы диоксид титана.

Полученный эффект обусловлен различиями в химическом и фазовом составе покрытий, осажденных из нитратных и метансульфонатных электролитов, а именно в степени гидроксильирования поверхности. Поскольку в процессе выделения озона принимают участие прочносвязанные с поверхностью электрода кислородсодержащие частицы [1], то уменьшение их количества будет приводить к понижению выхода по току озона, что и наблюдается в случае покрытий, полученных из метансульфонатных электролитов.

Для выяснения влияния способа получения и состава анодных материалов на основе диоксида свинца на их электрокаталитическую активность по отношению к окислению органических веществ в качестве модельных ароматических соединений были выбраны 4-нитроанилин и 4-нитрофенол. Этот выбор обусловлен тем, что процессы электроокисления фенольных соеди-

нений на различных электродах хорошо изучены, поэтому основное внимание может быть сосредоточено только на выяснении роли анодного материала.

Так, в частности, электроокислению ароматических соединений посвящено значительное число публикаций, где в качестве анодных материалов использовали  $\text{IrO}_2$  и другие оксиды благородных металлов –  $\text{PbO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  [8, 14, 20]. Выбор кислотности раствора для электролиза имеет большое значение, поскольку влияет на процессы диссоциации кислот и оснований, а также на отдельные стадии таких реакций. Анодное окисление фенолов, например, может протекать по двум маршрутам, в зависимости от pH системы [21–26]. Следует отметить, что большинство оксидных материалов являются химически и коррозионно-стойкими только в щелочных растворах, поэтому выбор анодов для кислых и нейтральных растворов ограничен оксидами благородных металлов, а также диоксидами свинца, олова и марганца. При этом необходимо отметить, что электрокаталитическая активность оксидов благородных металлов к прямому анодному окислению фенольных соединений низкая, тогда как диоксид свинца в этих процессах проявляет достаточно высокую активность [1, 26].

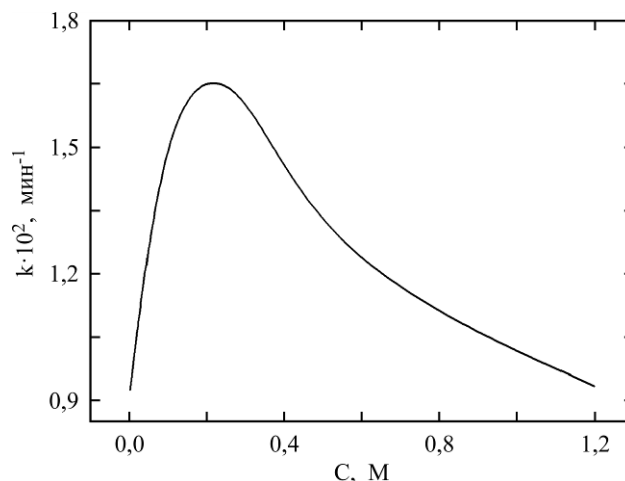
**Окисление *p*-нитроанилина.** Выбор *p*-нитроанилина в качестве модели был обусловлен возможностью проводить кинетические исследования по исходному веществу, так как его раствор окрашен. Для него выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, а график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат ( $y = 0,1068x + 0,0864$ ;  $r = 0,998$ ).

Как отмечено в работе [27], общий механизм окисления органических соединений ароматической природы будет включать в себя окисление соединения до промежуточных продуктов хиноидной структуры, реакции раскрытия ароматического кольца и образования алифатических продуктов (в основном кислот), а в предельном идеальном случае – полную минерализацию до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Согласно литературным данным [28], при анодном окислении *p*-нитроанилина образуется довольно большое число промежуточных продуктов, к которым можно отнести бензохинон и малеиновую кислоту.

Как следует из данных высокоэффективной жидкостной хроматографии, 1,4-бензохинон является основным ароматическим промежуточным продуктом [8]. При длительном электролизе в растворе удается обнаружить только алифатические кислоты.

Следует отметить, что электрокаталитическая активность диоксидносвинцовых анодов по отношению к окислению *p*-нитроанилина зависит от концентрации метансульфонат-ионов в электролите, из которого получают  $\text{PbO}_2$ . Зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при концентрациях  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  0,1–0,3 М. Как следует из полученных результатов, химический состав диоксида свинца при этом практически не изменяется. Однако в данном случае, как и в условиях выделения кислорода (рис. 1 и 2), значительную роль играют структурные факторы. Максимальная электрокаталитическая активность достигается при увеличении доли  $\alpha$ -фазы, с одной стороны, и расширении кристаллической зоны оксида – с другой, что ведет к увеличению количества прочносвязанных с поверхностью кислородсодержащих частиц, которые участвуют в электрохимическом окислении ароматических веществ [8].

Вместе с тем сравнение данных по перенапряжению РВК (рис. 1 и 2) и электроокислению *p*-нитроанилина (рис. 6) указывает на отсутствие прямой взаимосвязи между двумя процессами. Таким образом, утверждение о том, что увеличение перенапряжения выделения кислорода обязательно приведет к более эффективному использованию анодов по отношению к другим процессам с переносом кислорода, например выделения озона, электроокисления органических и неорганических веществ, не всегда соответствует действительности.



**Рис. 6.** Зависимость константы скорости окисления *p*-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, осажденных из электролита 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  + X М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ .

Следует отметить, что процессы электроокисления *p*-нитроанилина на немодифицированном и модифицированных диоксидносвинцовых электродах протекают по сходному механизму, что дает возможность проводить корректное

сопоставление их электрокаталитической активности.

Согласно расчетам (табл. 2), основанным на кинетических исследованиях, константа скорости реакции деструкции п-нитроанилина зависит от состава электродного материала и изменяется в зависимости от природы и содержания ионных добавок в диоксиде свинца.

**Таблица 2.** Кинетические параметры электрохимического окисления п-нитроанилина ( $2 \cdot 10^{-4}$  М) на модифицированных PbO<sub>2</sub>-анодах

Анодный материал	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
PbO <sub>2</sub>	1,68
PbO <sub>2</sub> -1,81 масс.% Bi	2,76
PbO <sub>2</sub> -0,019 масс.% Ce	1,36
PbO <sub>2</sub> -1,81 масс.% Sn	1,38
PbO <sub>2</sub> -0,042 масс.% Ni; 0,043 масс.% F	1,66
PbO <sub>2</sub> -1,56 масс.% Sn; 0,04 масс.% F	1,38

Максимальный интерес для электрохимического разрушения органических веществ представляют модифицированные висмутом диоксидосвинцовые электроды, для которых константа скорости разрушения п-нитроанилина увеличивается в 1,6 раза по сравнению с показателями, полученными при использовании немодифицированных PbO<sub>2</sub>-электродов (рис. 6, табл. 2). В остальных случаях константы скоростей являются сопоставимыми.

Интересные результаты достигнуты для композиционных электродов на основе диоксида свинца, полученных из суспензионных метансульфонатных электролитов, содержащих в качестве дисперсной фазы наноразмерные частицы диоксида титана. Как следует из табл. 3, скорость разрушения п-нитроанилина возрастает с увеличением содержания TiO<sub>2</sub> в композите, возрастая в предельном случае до 1,8 раза по сравнению с лучшими показателями, полученными при использовании немодифицированных PbO<sub>2</sub>-электродов.

**Таблица 3.** Константа скорости реакции электрохимического разложения п-нитроанилина на различных PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> анодах

Электролит осаждения	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +	
+ 0,5 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	2,32
+ 1 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	2,33
+ 2 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	2,76
+ 5 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	3,02

Условия получения:  $i_a = 10 \text{ мА/см}^2$ , 30 мин,  $t = 25^\circ \text{С}$ ,  $S_{\text{эл-да}} = 3 \text{ см}^2$ .

Перемешивание суспензионного электролита в процессе получения композиционного материала (0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H + 5 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> 30 мин, 10 мА/см<sup>2</sup>,  $T = 298 \text{ К}$ ), приводящее к дополнительному росту содержания TiO<sub>2</sub>, позволяет достигнуть большего значения константы скорости п-нитроанилина, которая составляет 3,56 мин<sup>-1</sup>, а снижение плотности тока осаждения до 5 мА/см<sup>2</sup> – 4,45 мин<sup>-1</sup>. В последнем случае полученная константа скорости в 2,4 раза превышает лучшее значение для PbO<sub>2</sub>-электродов без добавок.

Возрастание скорости окисления п-нитроанилина на композиционных анодах PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> обусловлено увеличением количества кислородсодержащих частиц с высокой прочностью связи, в том числе и за счет их генерации по фотохимическому механизму.

**Окисление п-нитрофенола.** Как известно, в кислой среде, где концентрация ионов водорода высокая, п-нитрофенол существует в ионной форме. Согласно хромофорной теории, при изменении рН происходит изменение молекулярной структуры п-нитрофенола за счет бензидно-хиноидной таутомерии. Кроме того, п-нитрофенолы склонны к ассоциации за счет образования водородных связей между гидроксильными и нитрогруппами.

В качестве продуктов электролиза с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии были обнаружены малеиновая кислота и стехиометрическое количество NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Основным ароматическим промежуточным продуктом в этом случае был 1,4-бензохинон, однако его концентрация была на один порядок выше, чем при окислении п-нитроанилина [8]. Последнее указывает на более эффективное разрушение ароматического цикла п-нитроанилина.

**Таблица 4.** Кинетические параметры электрохимического окисления п-нитрофенола ( $2 \cdot 10^{-4}$  М) на модифицированных PbO<sub>2</sub>-анодах

Анодный материал	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
PbO <sub>2</sub>	0,84
PbO <sub>2</sub> -1,81 масс.% Bi	0,88
PbO <sub>2</sub> -0,019 масс.% Ce	0,52
PbO <sub>2</sub> -1,87 масс.% Sn	0,54
PbO <sub>2</sub> -0,042 масс.% Ni; 0,043 масс.% F	0,82
PbO <sub>2</sub> -1,56 масс.% Sn; 0,04 масс.% F	0,52

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что константы скорости окисления п-нитрофенола на модифицированных диоксидосвинцовых электродах несколько ниже, чем



**Таблица 5.** Кинетические параметры (константа скорости реакции  $k$  и время полупревращения  $t_{1/2}$ ) электрохимического разрушения МТБЭ на различных  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  анодах

Материал электрода	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , мин.
$\text{PbO}_2$	$5,5 \times 10^{-3}$	125
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 масс.%)	$7,0 \times 10^{-3}$	99
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 масс.%)	$1,0 \times 10^{-2}$	69
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 масс.%) при УФ- излучении	$1,2 \times 10^{-2}$	58
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 масс.%) при УФ- излучении	$1,2 \times 10^{-2}$	58

п-нитроанилина, но последовательность модифицирующих ионов в ряду электрокаталитической активности по отношению к окислению органических веществ сохранилась (см. табл. 4).

*Окисление метилл-трет-бутилового эфира.* Метилл-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) является одной из наиболее распространенных добавок к моторным топливам. Несмотря на значительное снижение вредных газообразных выбросов в атмосферу за счет более полного сжигания топлива, из-за коррозии топливных емкостей не удается избежать накопления МТБЭ в грунтовых водах и водоемах [29]. Электрохимическая конверсия и разрушение токсичных органических веществ имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими реагентными методами, важнейшие из которых – высокая эффективность, возможность контроля над протеканием реакции благодаря регулированию параметров электролиза, безреагентность и, следовательно, невысокая стоимость очистки. Процессы анодной конверсии органических соединений включают перенос атомов кислорода от молекул растворителя к продуктам окисления, так называемые реакции с переносом кислорода [1].

Следует отметить, что данные об электрохимическом окислении МТБЭ в литературе редко встречаются [30–32]. При проведении электролиза с использованием  $\text{PbO}_2$  анодов в растворе были обнаружены следующие основные продукты электроокисления МТБЭ (метод газовой хроматографии): трет-бутиловый спирт, ацетон и уксусная кислота,  $\text{CO}_2$  [33, 34]. Концентрация трет-бутилового спирта достигает максимума уже через 1 час, в то время как содержание ацетона и уксусной кислоты ( $5,5 \cdot 10^{-3}$  М) становится максимальным через 3 часа электролиза. Через 6 часов электролиза в растворе обнаружена только уксусная кислота в концентрации  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М. Согласно расчетам, выполненным на основании кинетических кривых, электрохимическое окисление МТБЭ является реакцией псевдопервого порядка, основные кинетические параметры которой представлены в табл. 5.

Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в композите ведет к возрастанию скорости разрушения МТБЭ почти в два раза с уменьшением времени полупревращения со 125 до 69 мин (табл. 5). Более

высокая электрокаталитическая активность композиционных  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ -анодов, вероятно, обусловлена большим количеством прочносвязанных (инертных) форм хемосорбированного кислорода на поверхности электрода. Другим интересным эффектом является увеличение скорости электроокисления МТБЭ при воздействии УФ-излучения (табл. 5). В случае композита, содержащего 6 масс.%  $\text{TiO}_2$ , константа скорости реакции увеличивается почти в два раза, а время полупревращения снижается с 99 до 58 мин. Наблюдаемый эффект обусловлен дополнительным образованием гидроксил-радикалов при реализации фотокаталитического процесса [33]. Таким образом, по своей электро- и фотоэлектрокаталитической активности композиционные материалы  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  существенно превосходят традиционные диоксидносвинцовые аноды и могут быть рекомендованы в качестве эффективных электродов для процессов электрохимического разрушения МТБЭ.

## ВЫВОДЫ

Выделение кислорода на материалах на основе диоксида свинца может быть удовлетворительно описано в рамках механизма, предложенного Павловым с сотрудниками, по которому лимитирующей стадией является перенос второго электрона (электрохимическая десорбция). Состав электролита осаждения оказывает значительное влияние на перенапряжение РВК на материалах на основе диоксида свинца. Экстремальная зависимость перенапряжения РВК от содержания метансульфонат-ионов в электролите для получения  $\text{PbO}_2$  обусловлена изменением фазового состава и степени кристалличности диоксида свинца, приводящих, в свою очередь, к изменению соотношения инертных и лабильных форм кислородсодержащих частиц. Введение в материалы на основе диоксида свинца ионных добавок по местам катионных вакансий или частиц оксидов вентильных металлов, как правило, приводит к увеличению перенапряжения РВК за счет роста количества прочносвязанных кислородсодержащих частиц на поверхности электрода.

Скорость окисления органических веществ на исследуемых анодных материалах пропорциональна количеству активных форм кислорода в приэлектродной зоне (ОН-радикалов), образуя-

щихся в процессе электролиза в виде интермедиатов окисления воды и участвующих в последующих гомогенных химических реакциях с органическими субстратами в растворе электролита. В связи с этим целесообразным является использование анодногенерируемых гидроксил-радикалов в качестве оценочного параметра при прогнозировании электрокаталитических свойств материалов по отношению к окислению органических соединений.

Композиционные материалы на основе диоксида свинца, содержащие в своем составе наночастицы диоксида титана, обладают максимальной активностью по отношению к окислительной деструкции органических веществ разного типа благодаря увеличению количества прочно связанных с поверхностью электрода кислородсодержащих частиц, а также параллельному протеканию фотокаталитических процессов на  $\text{TiO}_2$ -центрах, что обеспечивает дополнительное количество кислородсодержащих окислителей радикальной и перекисной природы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Trassatti S., Lodi G. *Electrodes of conductive metallic oxide. Part B*. Amsterdam, Oxford, New York, 1981. P. 521–626.
- Gong M., Dai H. *Nano Research*. 2015, **8**, 23–39.
- Hao X., Wuqi G., Wu J., Feng J., Honghui Y., Wei Y. *RSC Adv*. 2016, **6**, 7610–7617.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Meda L. et al. *Electrochim Acta*. 2013, **111**, 332–338.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Amadelli R. *J. Electroanal Chem*. 2013, **706**, 86–92.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. *J. Electroanal Chem*. 2014, **717-718**, 196–201.
- Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. et al. *Prot Met Phys Chem+*. 2009, **45**, 327–332.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A., Amadelli R. et al. *Appl Catal B*. 2015, **162**, 346–351.
- Pavlov D., Monahov B. *J Electrochem Soc*. 1998, **145**, 70–77.
- Monahov B., Pavlov D., Petrov D. *J Power Sources*. 2000, **85**, 59–62.
- Pavlov D., Monahov B. *J Electrochem Soc*. 1996, **143**, 3616–3629.
- Vargas R., Borrás C., Mostany J., Scharifker B.R. *Bol Acad Cien Fis Mat Nat*. 2011, **71**, 37–56.
- Low C.T.J., Pletcher D., Walsh F.C. *Electrochem Commun*. 2009, **11**, 1301–1304.
- Liu Y., Liu H. *Electrochim Acta*. 2008, **53**, 5077–5476.
- Li X., Pletcher D., Walsh F.C. *Chem Soc Rev*. 2011, **40**, 3879–3894.
- Electrochemistry for the environment*. Eds. C. Comninellis, G. Chen. New York: Springer, 2010. 563 p.
- Panizza M., Cerisola G. *Chem Rev*. 2009, **109**, 6541–6569.
- Babak A.A., Amadelli R., De Battisti A., Fateev V.N. *Electrochim Acta*. 1994, **39**, 1597–1602.
- Babak A.A., Fateev V.N., Amadelli R., Potapova G.F. *Russ J Electrochem*. 1994, **30**, 739–741.
- Chaplin B.P. *Environ Sci-Proc Imp*. 2014, **16**, 1182–1203.
- Kim J., Korshin G.V., Velichenko A.B. *Water Res*. 2005, **39**, 2527–2534.
- Cao J., Zhao H., Cao F., Zhang J., Cao C. *Electrochim Acta*. 2009, **54**, 2595–2602.
- Quiroz M.A., Reyna S., Martinez-Huitle C.A., Ferro S. et al. *Appl Catal B-Environ*. 2005, **59**, 259–266.
- Feng Y.J., Li X.Y. *Water Res*. 2003, **37**, 2399–2407.
- Iniesta J., Gonzalez-Garsia J., Exposito E., Montiel Aldaz A. *Water Res*. 2001, **35**, 3291–3300.
- Kawagoe K.T., Johnson D.C. *J Electrochem Soc*. 1994, **141**, 3404–3409.
- Borrás C., Laredo T., Mostany J., Scharifker B.R. *Electrochim Acta*. 2004, **49**, 641–648.
- Widera J., Cox J.A. *Electrochem Commun*. 2002, **4**, 118–122.
- Mitani M.M., Keller A.A., Golden S.J., Hatfield R. *Appl Catal B-Environ*. 2001, **34**, 87–95.
- Bergendahl J.A., Thies T.P. *Water Res*. 2004, **38**, 327–334.
- Johnson D.C., Feng J., Houk L.L. *Electrochim Acta*. 2000, **46**, 323–330.
- Amadelli R., Samiolo L., De Battisti A., Velichenko A.B. *J. Electrochem. Soc*. 2011, **158**, P87–P92.
- Graham J.L., Striebich R.C., Patterson C.L., Krishnan E.R. et al. *Chemosphere*. 2004, **54**, 1011–1016.
- Kang J.W., Hoffmann M.R. *Environ Sci Technol*. 1998, **32**, 3194–3199.

Поступила 22.06.16

После доработки 13.07.16

#### Summary

The determination of the electrocatalytic activity and selectivity of electrodes with respect to the target process is considered to be of interest both, in the theoretical aspect, for the development of electrocatalysis theory and in application for efficient electrocatalysts, which can be used in electrochemical systems for wastewater treatment. The purpose of the given work was to identify the relationship between the chemical and phase composition of materials based on lead dioxide, their physical-chemical properties and electrocatalytic activity. The major research methods were: quasi-stationary polarization and impedance spectroscopy; photocolometry, fluorescent and spectrophotometry in the UV and visible regions, atomic absorption spectroscopy, high performance liquid chromatography (analysis of the solutions). It was shown that the modification of lead dioxide by ionic additives results in significant changes in the electrocatalytic activity of the system in respect to the oxygen evolution reaction and electrochemical oxidation reactions of organic compounds. It was found that at low polarizations the oxygen evolution reaction is limited by the electrochemical desorption step (the second electron transfer) and its overpotential at  $\text{PbO}_2$ -modified electrodes increases in the order that coincides with the dependence, in which the number of oxygen-containing particles is strongly bounded with the electrode surface. It was found that the rate of organic substances oxidation on the anode materials involved is directly proportional to the amount of oxygen-containing radicals formed on the electrode during the water oxidation.

**Keywords:** lead dioxide, methanesulfonate electrolyte, oxygen evolution, ozone generation, oxidation of organic compounds.

# Электротехнологии адресной доставки энергии при обработке пищевого сырья

\* О. Г. Бурдо<sup>а</sup>, \*\* В. Н. Бандура<sup>б</sup>, Ю. О. Левтринская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Одесская национальная академия пищевых технологий,  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65082, Украина, \*e-mail: [terma\\_onaft@rambler.ru](mailto:terma_onaft@rambler.ru)

<sup>б</sup> Винницкий национальный аграрный университет,  
ул. Солнечная, 3, г. Винница, 21000, Украина, \*\*e-mail: [bandura\\_3@ukr.net](mailto:bandura_3@ukr.net)

Показано, что основные проблемы развития человечества (энергия, экология, пища) в первую очередь характерны для пищевых отраслей, а их решение связано с поиском принципиально новых подходов к термической обработке сырья. Обоснованы перспективы электротехнологий адресной доставки энергии к отдельным элементам пищевого сырья. Сформулированы гипотезы энергоэффективных процессов обезвоживания, экстрагирования и инактивации микроорганизмов. На основе критического анализа литературных источников и исследования механизмов взаимодействия электромагнитного поля с пищевым сырьем предложен безразмерный комплекс – число энергетического воздействия. Это число использовано для оценки энергетики процессов массопереноса и их кинетики. Представлены результаты аналитического и экспериментального моделирования процессов сушки и пастеризации. Рассмотрены этапы конверсии энергии в сушильных технологиях.

*Ключевые слова:* пищевое сырье, электромагнитное поле, сушка, пастеризация, энергоемкость, энергетический КПД.

УДК 664.023.061.3-048.34:66.021.3:004.94

## ВВЕДЕНИЕ

Традиционные технологии производства продуктов питания в индустриально развитых государствах отличаются значительной энергоемкостью [1–6]. Во многих странах пищевая отрасль является лидером по потреблению энергетических ресурсов. Причем если объемы производства удваиваются каждые 15 лет, то объемы потребления энергии – каждые 12. Это приводит к росту удельных затрат энергии в экономиках, что при снижении запасов органического топлива становится тревожным фактором для всего человечества. Острота энергетических и экологических вопросов стимулировала постановку научных исследований для прогнозирования сценариев развития человечества. Межгосударственная группа европейских ученых (базовая лаборатория которых находилась в Риме) представила результаты исследований в виде глобальной прогнозной модели развития человечества [2], которая получила название «модель Римского клуба».

Предложенная модель была сценарного типа. Модель учитывала ключевые параметры состояния общества. Начались исследования с формирования базы данных на 1970 г. Установлены тенденции изменения основных показателей. Последовательно рассматривались: запасы органического топлива, смертность, рождаемость, население планеты, производство товаров, объем услуг, нагрузка на окружающую среду. Период исследований составлял 70 лет. В

первом, самом пессимистичном сценарии считалось, что все тенденции, установленные на момент разработки модели, сохранятся. Прогноз определил, что в 2030 г. человечество ожидает острейший энергоэкологический кризис.

Дальше авторы изменили ограничения и представили сценарий для случая, если человечество сможет найти новые источники и энергетические ресурсы. Прогнозировался острый, чисто экологический кризис к 2060 г. Последующие сценарии проводились с нарастающим оптимизмом. Авторы предполагали, что со временем снизится нагрузка на окружающую среду в 4–5 раз. Тогда прогнозировался кризис обеспечения человечества пищей к концу столетия.

## АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ И ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Из глобальной модели развития человечества (модели Римского клуба) можно сделать вывод, что ключевыми проблемами на текущее столетие будут: энергия, экология и пища. Этот вывод иллюстрируется качественными зависимостями (рис. 1). Каждый кризис формируется из трех этапов: развитие, бурный рост и стабилизация на достигнутом уровне (рис. 1) [4].

Авторы устанавливали ограничения модели и прогнозировали сценарий развития. Однако, как добиться указанных ограничений, рецептов не было дано. В статье поставлена задача определения таких рецептов для пищевых технологий.

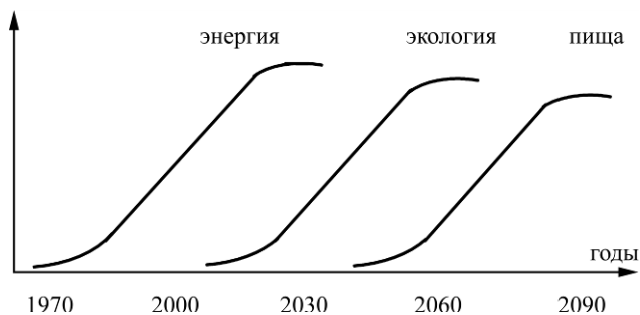


Рис. 1. Периоды формирования кризисов.

Безотходные технологии смогут решать проблемы экологической безопасности производства, а в пищевых отраслях – и резервных источников пищи. Однако решение этих проблем требует революционных преобразований в пищевой и перерабатывающей промышленности. Необходим переход к принципиально новым технологическим приемам. Производство неэнергоёмких пищевых продуктов повышенной пищевой ценности, создание ассортимента новых образцов, глубокая переработка пищевого сырья однозначно требуют использования современных приемов в технологиях [1, 3–6].

Традиционные пищевые технологии оперируют огромными потоками энергии, которая подводится ко всему объёму сырья. Кроме того что энергия используется не эффективно, часто термические воздействия приводят к ухудшению качественных показателей готового продукта. В работе ставится задача найти способы энергетического воздействия непосредственно на отдельные частицы дисперсного материала, элементы пищевого сырья (влага, микроорганизмы, оболочки клеток, поры, капилляры и пр.). В результате ожидается существенное повышение эффективности пищевых технологий: снижение удельной энергоёмкости, улучшение качества готового продукта, рост степени извлечения целевых компонентов сырья, повышение производительности и пр. Ставится задача найти эффективные принципы, подходы для локальных действий, направленных на интенсивные, низкоэнергоёмкие операции с пищевым сырьём и даже с отдельными наноразмерными элементами этого сырья.

Основным процессом большинства пищевых технологий является термическая обработка. Именно этот процесс определяет качество готового продукта, затраты энергии и себестоимость его производства. Очевидны научно-технические противоречия между растущими требованиями к качеству пищевого продукта, энергоёмкости его производства и техникой тепломассопереноса. Ряд основных пищевых технологий парадоксально решают задачи использования энергетических ресурсов (табл. 1).

Решение поставленных задач связано с эффективным использованием современных принципов энергетического воздействия, учитывающих разные свойства отдельных структур сырья, с привлечением прогрессивных средств теплопередачи и термотрансформации. Такие задачи в работе решаются на основе электромагнитных технологий [7–15].

Выдвигается гипотеза, что решение указанных противоречий лежит в плоскости поиска новых принципов организации тепломассообменных процессов, использовании уникальных возможностей комбинированных влияний на процессы переноса, формировании сложных комбинаций движущих сил, направленных на эффективное извлечение целевых компонентов из сырья.

#### МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Представляется, что принципы оценки эффективности использования энергии оборудованием пищевых производств следует серьезно переосмыслить. Часто используемый тепловой КПД далеко не всегда эффективен. Например, тепловой КПД пастеризатора считается как отношение энергии, подведенной к продукту, к энергии использованного пара. Фактически расходами считаются потери в окружающую среду. При таком подходе КПД пастеризатора составляет 95–97%. Однако вся подведенная к продукту энергия не является полезной. Логично считать полезной только ту энергию, которая потреблена непосредственно микроорганизмами и пошла на процесс инактивации. При таком подходе энергетический КПД пастеризационных аппаратов чрезвычайно низкий – 0,004%. А более 99,9% расходуется практически на «порчу» пищевого продукта [16].

Аналогичная ситуация наблюдается в оценке теплового КПД сушильных установок. Здесь расчет ведут как отношение энергии, которая физически необходима для перевода в пар влаги в продукте, к энергии, потраченной сушильным агентом. В инновационных сушилках развиваются принципы удаления влаги из сырья не только в виде паровой фазы, но и в виде капель жидкости. Это, например, технологии фильтрационной сушки [7]. Здесь такой подход становится абсурдным. Тепловой КПД выпарных аппаратов составляет 85%. Однако можно ли не учитывать потери энергии с вторичным паром? Даже в многоступенчатых вакуум-выпарных установках такие потери существенны.

Предлагается для сравнения энергетической эффективности шире использовать подходы,

Таблица 1. Энерготехнологические возможности решения задач пищевых производств

№	Задача	Традиционные решения	Гипотезы
1	Инактивация микроорганизмов	Энергия подводится ко всему объему продукта и горячим продуктом пастеризуется.	Возможности адресной доставки энергии непосредственно к микроорганизму.
2	Сушка сырья	Энергия подводится к промежуточному потоку, который переводит влагу в пар.	Возможности адресной доставки энергии непосредственно к влаге в объеме продукта.
3	Сушка сырья	Вся удаляемая влага продукта переводится в паровую фазу.	Возможности удаления влаги в виде двухфазного потока.
4	Извлечение целевых компонентов	Растворение компонента экстрагентом и диффузия его в экстракт.	Возможности дополнительного переноса из межклеточного пространства и из клеток нерастворимых компонентов.
5	Ректификация	Энергия дефлегмации и дистилляции не используется.	Возможность трансформации энергии дефлегмации и дистилляции тепловым насосом.
6	Вакуум-выпарка	Нет эффективных способов утилизации энергии вторичного пара.	Возможность трансформации энергии вторичного пара тепловым насосом.
7	Пастеризация	Нагрев продукта осуществляет парогенератор, а его охлаждение – холодильная машина.	Возможность замены парогенератора и холодильной машины тепловым насосом.

освоенные в энергетическом менеджменте [7], где учитывается расход энергии на единицу продукта (МДж/кг либо МДж/л и т.п.). Если сравниваются аппараты, использующие разные источники энергии, то можно посчитать энергетическую эффективность, выраженную приведенными материальными затратами. Известны подходы оценки эффективности сушилок параметром МДж на 1 кг испаренной влаги. Однако в случае, когда влага удаляется из объема продукта в виде тумана [7], такой КПД будет не корректным.

#### МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ С ПИЩЕВЫМ СЫРЬЕМ

При взаимодействии пищевого сырья, которое, как правило, насыщено водой, с электромагнитным полем (ЭМП) возникает [9–15, 17–19] специфическое явление, название которому можно дать «механодиффузионный эффект при безградиентном волновом подводе электромагнитной энергии к полярным молекулам». Как видно на рис. 2, в результате генерации паровых пузырьков (2) в глубине микрокапилляра (1) повышается давление, возникает гидравлический поток, который увлекает с собой раствор из пограничного слоя (5), нерастворимые (3) и слаборастворимые (4) компоненты.

Таким образом, из капилляра (1) выходит диффузионный поток раствора, который дополняется потоком целого комплекса компонентов, в целом не характерных для классических

диффузионных процессов. Частота выбросов и число функционирующих капилляров растут с ростом  $N$  – мощности излучения. Массовый поток  $j_2$  определяется эффективным коэффициентом массоотдачи  $\beta_p$  и разностью давлений в капилляре  $P_k$  и в потоке  $P_e$ .

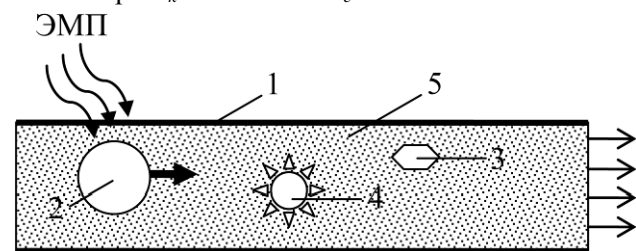


Рис. 2. Физическая схема взаимодействия пищевой системы и электромагнитного поля: 1 – стенка капилляра; 2 – паровой пузырек; 3 – нерастворимые в жидкости компоненты; 4 – слаборастворимые компоненты; 5 – диффузионный пограничный слой.

Поток  $j_2$  создается мощной гидродинамической движущей силой, он турбулизирует пограничный слой и может быть на несколько порядков больше классического диффузионного потока  $j_1$ . Возникает проблема отразить в классических уравнениях массопереноса влияние этого потока. На основе принципов теории подобия предложен новый безразмерный комплекс – число энергетического действия [7, 17], которое учитывает влияние электромагнитного поля (число  $Bu$ ). Это соотношение между энергией излучения и той энергией, которая необходима для аналогичных процессов в традиционных технологиях. Число  $Bu$  определяет как энергетическую эффективность оборудования, так и режим массопереноса. До опреде-

Таблица 2. Расчетные модели

Процесс	Число $Bu$	Модель процесса
Активация и инактивация микроорганизмов	$Bu = N(\xi VC_p \Delta t \rho)^{-1}$	$F_0 = A \cdot Re^n Pr^m Bu^k$
Экстрагирование	$Bu = N(rwd^2 \rho)^{-1}$	$Sh = A \cdot Re^n Sc^m Bu^k$
Сушка	$Bu = N(rV\rho)^{-1}$	$Sh = A \cdot Re^n Sc^m Pe^p Bu^k$

ленных значений числа  $Bu$  имеют место ламинарные режимы движения жидкости в капиллярных каналах твердой фазы. Число  $Bu$  может показывать условия перехода к более интенсивному массопереносу, который логично назвать режимом турбулентной бародиффузии [7]. В общем виде число энергетического действия характеризует соотношение расходов энергии инновационной технологии ( $Q$ ) и базового варианта (традиционной технологии):

$$Bu = Q/Q_0.$$

Для анализируемых процессов методами теории подобия определены структуры моделей в обобщенных переменных и соотношения для расчета числа  $Bu$  (табл. 2).

В соотношениях принято:  $F_0$ ,  $Sh$ ,  $Re$ ,  $Pr$ ,  $Sc$  – соответственно числа Фурье, Шервуда, Рейнольдса, Прандтля, Шмидта;  $N$  – мощность излучения;  $V$  – объемный расход удаляемой влаги;  $r$  – скрытая теплота фазового перехода;  $d$  – определяющий размер;  $\rho$  – плотность.

Сопротивление массопереносу бародиффузией может быть на несколько порядков ниже, чем в традиционных схемах массоотдачи [14].

Рассмотренные механизмы способны существенно интенсифицировать процессы активации сырья, активации и инактивации микроорганизмов [11, 14–16].

### ЭФФЕКТ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СПОСОБОВ ПОДВОДА ЭНЕРГИИ

В разработанных инновационных электромагнитных теплотехнологиях сушки реализуется следующая гипотеза:

– применение при обезвоживании адресной доставки энергии непосредственно к влаге в объеме продукта позволит инициировать мощный гидродинамический поток, который возникает при взаимодействии электромагнитного поля с полярными молекулами влаги в капиллярах. Это приведет к удалению воды не только в паровой фазе, а и тумана, что существенно повысит интенсивность теплообмена за счет резкого снижения внутреннего диффузионного сопротивления, уменьшения энергетических затрат и времени процесса обезвоживания.

Эта гипотеза связана с радикально новыми способами организации процесса обезвоживания с привлечением принципов нанотехнологий для развития бародиффузионных процессов [7, 18, 19].

Последние годы характеризуются бурным развитием сушильной техники с электромагнитными источниками энергии (ЭИЭ) [8–9, 11–15]. Вместе с тем совершенствование разработок ведется на основе инженерной интуиции. Уровень понимания процессов взаимодействия продукта и электромагнитных волн значительно ниже представлений электрофизических явлений в генераторах электромагнитного излучения. Техника электромагнитных генераторов опередила теорию теплообмена в процессе сушки при электромагнитном подводе энергии. Если учесть, что прикладные проблемы даже традиционной сушки не доведены до общепризнанных инженерных методов проектирования, то специфика сушки при электромагнитном подводе энергии практически не изучена. Однако успешное моделирование процессов сушки с ЭИЭ может дать мощный импульс широкому внедрению перспективной техники в пищевые технологии.

Характерно, что в этих технологиях отличаются и линии сушки. Если в традиционных схемах сушки выражены периоды постоянной и падающей скоростей, то в инновационных сушилках микроволновая энергия обеспечивает постоянную подпитку влагой поверхность продукта за счет ламинарной бародиффузии (рис. 3а). Если реализуется режим турбулентной бародиффузии, то влага в виде тумана выбрасывается непосредственно в поток воздуха (рис. 3б). Парадоксально, но процесс обезвоживания протекает с нарастающей скоростью. Такие картины получены экспериментально [7, 19]. Наиболее низкие значения скорости сушки в первый период работы объясняются тем, что поверхностная влага блокирует процесс бародиффузии, которая начинает развиваться по мере удаления части поверхностной влаги.

Важную роль (рис. 4) играет и вид самой энергии: традиционная конвективная (КВ), инфракрасная (ИК) и микроволновая (МВ).

В традиционной конвективной схеме сушильный агент отдает энергию сначала поверхностной влаге (ПВ), затем сухой части продукта

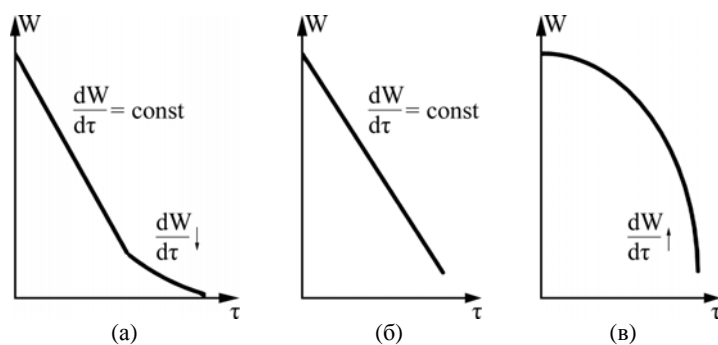


Рис. 3. Линии удаления влаги: (а) – традиционная сушка; (б) – ламинарная бародиффузия; (в) – турбулентная бародиффузия.

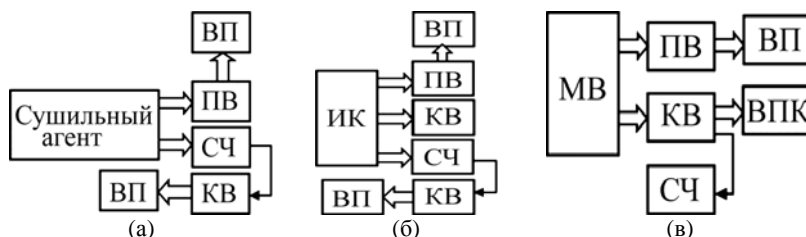


Рис. 4. Принципиальные схемы сушки: (а) – традиционная конвективная; (б) – инфракрасная; (в) – микроволновая.

(СЧ), которая передает энергию влаге в капиллярах (КВ). Так протекает традиционная конвективная сушка (рис. 4а), результатом которой считается поток влажного пара (ВП). В ИК сушке (рис. 4б) капиллярная влага удаляется частично непосредственно электромагнитной энергией, а частично так, как и в конвективной сушке.

В случае микроволновой (МВ) сушки (рис. 4в) из капилляров за счет бародиффузии может наблюдаться поток смеси влажного пара и капель воды (ВПК). Состав такой смеси и характеризует удельные затраты энергии на процесс обезвоживания. Чем больше доля капель – тем меньше затрат энергии.

В конвективной сушилке конверсия энергии выглядит так. Преобразование энергии в схеме «топливо – водяной пар» проходит при КПД 50%, а при КПД сушки в 40% полезная энергия составляет 8 МДж. Это эквивалентно 3 кг удаленной из продукта влаги. В предлагаемой сушилке с электромагнитным подводом энергии полученный результат (приведенный к первичному ресурсу, топливу) вдвое выше (табл. 3), а технически возможный уровень составляет 50 кг влаги.

Подробно конверсия энергии топлива в элементах сушильных установок поясняется схемами (рис. 5). Сравнение проводится для традиционной и микроволновой схем.

Электродиффузионные модели сушильных технологий [19] приведены в табл. 4.

В традиционной схеме (табл. 4, № 1) поток должен преодолеть внутридиффузионное ( $R_k$ ) и конвективное ( $R_c$ ) сопротивления от поверхности

продукта в окружающую среду. Результирующий диффузионный поток –  $J_d$ . В схеме с электромагнитными генераторами энергии возникает мощный бародиффузионный поток ( $J_b$ ), который преодолевает гидродинамическое сопротивление ( $R_b$ ). В случае ламинарной бародиффузии (табл. 4, № 2) поток доставляет компоненты к поверхности продукта, что обеспечивает стабильный массоперенос от поверхности ( $J_c$ ). При этом  $J_c > J_d$ . В случае турбулентной бародиффузии (табл. 4, № 3) поток ( $J_b$ ) способен доставлять компоненты прямо в среду, параллельно традиционному потоку  $J_d$ . При этом  $J_b \gg J_d$ .

Условием функционирования бародиффузионного потока являются следующие факторы:

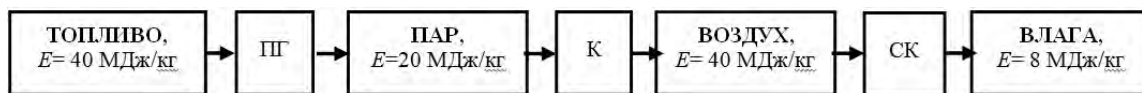
- наличие в объеме продукта жидкости с полярными молекулами;
- соответствие параметров электромагнитного поля решаемой задаче массопереноса;
- согласование структурных характеристик продукта с параметрами электромагнитной энергии.

Применение технологий адресной доставки энергии при сушке сырья дает возможность значительно интенсифицировать процесс [18]. Из объема сырья выходит двухфазный поток в виде пара и мелкодисперсных капель воды. Поскольку традиционный тепловой КПД учитывает только выход пара, то предложен метод учета энергетической эффективности на основе числа  $Bu$  (табл. 2). Результаты сравнения разных вариантов сушки приведены в табл. 5. Базовый вариант (№ 1) – это традиционные конвективные сушилки, а конкретно для зерна – № 2. Модернизация сушилок термосифонной систе-

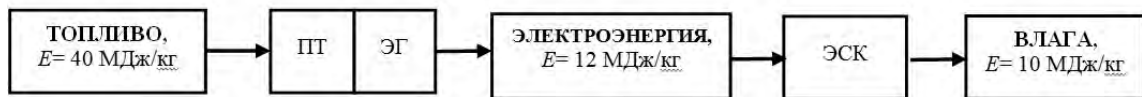


Таблица 3. Энергетика сушильных технологий

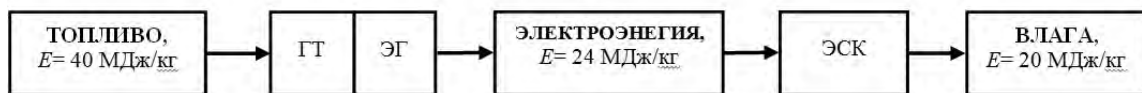
Схема	Энергия 1 кг топлива	Полезная энергия	Количество удаленной влаги
Традиционная	40 МДж	8 МДж	3 кг
Микроволновая	40 МДж	12–16 МДж	6 кг



(а)



(б)



(в)

Рис. 5. Конверсия энергии в сушильных технологиях (все параметры приведены к 1 кг топлива): (а) – традиционные конвективные технологии; (б) – микроволновая сушка в схемах с паровой турбиной; (в) – микроволновая сушка в схеме с газовой турбиной. Условные обозначения: ПГ – парогенератор; К – паровой калорифер; СК – конвективная сушильная камера; ПТ – паровая турбина; ЭГ – электрогенератор; ГТ – газовая турбина; ЭСК – электромагнитная сушильная камера.

Таблица 4. Электродиффузионные модели сушильных технологий

№	Схема массопереноса	Поля	
		P	t
1		↓	↑
2		↑	↑
3		↑	↑

Таблица 5. Оценка энергетической эффективности сушильной техники

№	Конструкции сушилок	МДж/кг удаленной влаги	Тепловой КПД, %	Число Вн
1	Базовые конвективные	6,00–8,00	0,30–0,38	2,60–3,50
Зерносушилки				
2	Базовые 1-го поколения	4,26–6,30	0,36–0,50	1,85–2,70
3	Модернизированные 1-го поколения	3,80–5,10	0,45–0,60	1,67–2,22
4	Блочные 2-го поколения	3,54	0,65	1,54
5	Рекуперативные 2-го поколения	2,70–2,88	0,80–0,85	1,18–1,25
6	3-поколения (достигнутый результат)	1,90	–	0,82
7	3-поколения (ожидаемый результат)	0,20	–	0,09

мой тепловой утилизации – № 3. Сушилки № 4 отличаются тем, что в зоне предварительного нагрева продукта осуществляется адресная доставка энергии к продукту с помощью испарительных термосифонов. В сушилках № 5 такая

адресная доставка энергии организована и в зоне сушки. Это серьезно снизило потери тепловой энергии с уходящими газами. Сушилки № 4 и № 5 рассматриваются как установки второго поколения.

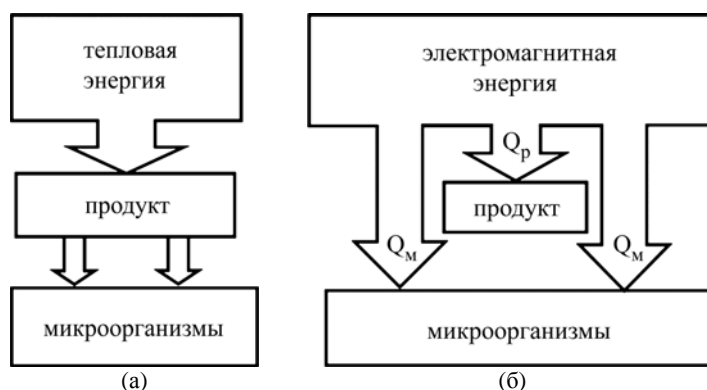


Рис. 6. Схемы подвода энергии: (а) – традиционная; (б) – микроволновой пастеризатор.

Сушилки третьего поколения № 6 и № 7, где энергия доставляется непосредственно к влаге в продукте, вообще не имеют общепринятого теплового КПД, а число  $Vi$  работает и отражает тенденции развития сушильной техники [7].

Число энергетического воздействия удачно обобщило базы экспериментальных данных в процессах инактивации, обезвоживания и экстрагирования [7–19]. Представляется, что число  $Vi$  может ответственно характеризовать энергетическую специфику всех задач, применяемых при адресной доставке энергии.

#### ИННОВАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИИ ПАСТЕРИЗАЦИИ

Технически задача пастеризации в традиционных технологиях решается путем нагрева до летальной температуры всего объема продукта (рис. 6). Если учесть, что допустимый объем микроорганизмов в пищевом сырье регламентируется (например, для молока второго сорта до  $40 \cdot 10^{-6}$  от общего объема), то энергия, которая расходуется непосредственно на микроорганизмы, не превышает четырех тысячных процента. Если учесть, что после пастеризации следует охлаждение с применением холодильных машин, то энергетический КПД снизится еще на порядок.

Выдвигается гипотеза, что при согласовании гидродинамических параметров обрабатываемой жидкости с характеристиками электромагнитного поля появляется возможность использовать отличия в электрофизических характеристиках микроорганизма и пищевого продукта, эффективно реализовать механизмы селективного (направленного) энергетического воздействия на микроорганизм и снизить уровень температур при обработке продукта [15, 16].

Ставится задача организовать параллельный подвод энергии к продукту ( $Q_p$ ) и к микроорганизму ( $Q_m$ ). В результате будут достигнуты более мягкие режимы термообработки, повы-

сится качество продукта и снизятся затраты энергии (рис. 6).

С повышением доли  $Q_m$  сокращается величина  $Q_p$  и уменьшаются общие затраты энергии на процесс пастеризации. Снижаются температуры продукта, что сохраняет функциональные свойства пищевого сырья. При этом появляется возможность существенного повышения энергетического КПД процесса пастеризации.

При микроволновой пастеризации важное значение имеют гидродинамические параметры потока. Рассмотрим условия обработки микроорганизмов электромагнитным полем (рис. 7). Эффект избирательного обогрева в большей степени проявляется для микроорганизма, расположенного на поверхности продукта. Для микроорганизма, который расположен в глубине, линии тока больше искривлены, что приводит к большей диссипации энергии. Поэтому проведены эксперименты по определению влияния толщины слоя продукта (рис. 7). Опыты проводились при частоте магнетрона 2,2 ГГц.

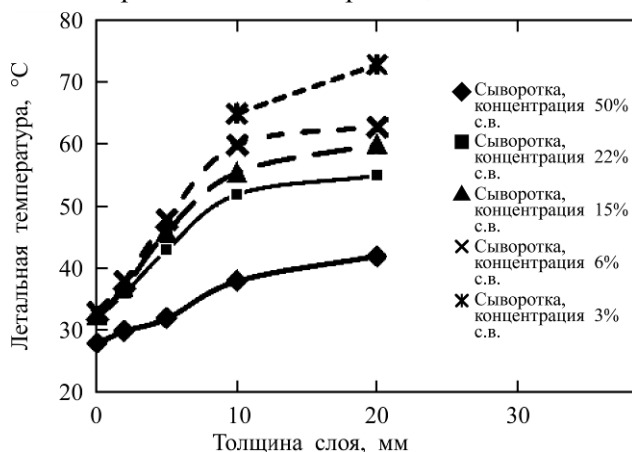


Рис. 7. Механизм процесса микроволновой обработки продукта.

Установлено, что зависимость летальной температуры микроорганизмов от толщины слоя продукта имеет нелинейный характер (рис. 7). Причем наиболее существенное влияние характерно для микроразмерных слоев. Более того, если при толщине слоя 20 мм летальные

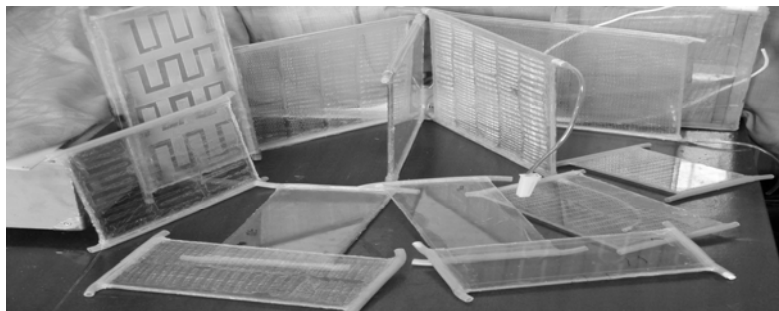


Рис. 8. Конструкции пастеризационных модулей.

Таблица 6. Результаты испытаний микроволнового пастеризатора

Расход, мл/с	Время выхода на режим, мин	32°C	34°C	36°C	38°C	40°C
0,6	14	5	10	25	80	100
0,4	17	33	85	100		
0,3	18	50	90	100		

Таблица 7. Технические характеристики микроволнового пастеризатора

Параметр	Традиционный подход	Микроволновой пастеризатор, результат достигнутый/ожидаемый
Энергоемкость, МДж/кг	0,2	0,02/2*10 <sup>-5</sup>
Температура, °С	80–100	30/10–20
КПД, %	0,004	0,04/20–40

температуры в разы отличались для продукта с разной концентрацией воды, то при толщине до 1,5 мм эта зависимость нивелируется (рис. 7). Поэтому модули для опытного образца электрофизического пастеризатора были выполнены с рабочим зазором между радиопрозрачными пластинами, равным 0,75–2 мм (рис. 8).

Разработанные модули (рис. 8) прошли испытания в составе микроволнового пастеризатора. Опыты проводились с виноматериалом, степень инактивации микроорганизмов определялась в заводской лаборатории общепринятыми методами. Процент инактивированных микроорганизмов определяется расходом продукта и температурным режимом (табл. 6).

Результаты испытаний (табл. 6) показали, что при правильном согласовании мощности электромагнитного поля, конструкции модуля и режима течения продукта уровень температур его обработки снижается на 50°–55°С. Видно, что уже при температуре 36°С прошла полная инактивация микроорганизмов в потоке (табл. 6). При этом продукт полностью сохранил свою пищевую ценность. Кроме того, на порядок снижены энергетические затраты (табл. 7).

## ВЫВОДЫ

Электромагнитное поле может инициировать возникновение гидродинамического потока из межклеточного пространства пищевого сырья. Этот гидравлический поток – бародиффузия, его движущей силой является разность давлений

внутри объема сырья и окружающей среды. Бародиффузия работает параллельно с классическим диффузионным потоком, но ее мощность может на порядки превышать традиционные. Для инициирования бародиффузии требуется четкое согласование структурных характеристик сырья, особенностей жидкой фазы и параметров электромагнитного поля. В зависимости от такого согласования может развиваться ламинарная или турбулентная бародиффузия. Результатом организации таких процессов может быть: повышение выхода целевых компонентов, переход в раствор ценных компонентов, которые не извлекались традиционными методами (ароматических комплексов, компонентов вкуса и пр.).

Механизм селективного подвода энергии в системе «раствор – микроорганизмы» может использоваться как инструмент управления процессом развития микроорганизмов. Существует некоторая критическая плотность потока электромагнитной энергии, приближение к которой активирует рост микроорганизмов, а превышение приводит к их инактивации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lin S., Yip N.Y., Cath T.Y., Osuji C.O. et al. *Environ Sci Technol.* 2014, **48**(9), 5306–5313. DOI: 10.1021/es405173b
2. Rosenberg E., Lind A., Aamodt Espegren K. *Energy.* 2013, **61**, 419–431.
3. Cheilari A., Guillen J., Damalas D., Barbas T. *Mar Policy.* 2013, **40**, 18–24.

4. Barney G.O. *The Global 2000 Report to the President of the U.S. entering 21<sup>st</sup> century*. Pentagon press. 1980. 17 p.
5. Saha M., Darnton G. *Business and Society Review*. 2005, **110**(2), 117–157. DOI: 10.1111/j.0045-3609.2004.00007.x
6. Turner G.M. *Global Environ Chang*. 2008, **18**(3), 397–411.
7. Бурдо О.Г. *Пищевые нанотехнологии*. Херсон: Гринь Д.С. 2013. 294 с.
8. Datta A.K., Ananteswaran R.C. *Handbook of Microwave Technology for Applications*. Marcel Dekker, Inc., 2001. 511 p.
9. Lopez-Avila V., Young R. *Anal Chem*. 1994, **66**, 1097–1106.
10. Бурдо О.Г., Терзиев С.Г., Бандура В.Н., Яровой И.И. *Тезисы докладов и сообщений, XV Минский международный форум по тепло- и массообмену*, 23–26 мая, 2016, **2**, С. 224–228.
11. Chan C.H. *Water Environ Res*. 2015, **88**(10), 1192–1229. DOI:10.1016/j.seppur.2015.01.041
12. Flyrez N. *J Chem Technol Biot*. 2015, **90**(4), 590–607. DOI 10.1002/jctb.4519.
13. Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds Theory and Practice. Chemat Farid, Cravotto Giancarlo (Eds.) *Food Engineering Series*. 2013, 238 p.
14. Lebovka N., Vorobiev E., Chemat F. *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. Taylor & Francis Group, LLC CRC, 2012, 518.
15. Ojha S.C. *Anaerobe*. 2016, **38**, 14–20. DOI: 10.1016/j.anaerobe.2015.10.015
16. Бурдо О.Г., Рыбина О.Б. *Процессы инактивации микроорганизмов в микроволновом поле*. Одесса: Полиграф, 2010. 200 с.
17. Burdo O.G. *J Eng Phys Thermophys*. 2005, **78**(1), 90–96.
18. Бурдо О.Г., Терзиев С.Г., Левтринская Ю.О. *Проблемы региональной энергетики*. 2015, (3), 112–118.
19. Burdo O.G., Zycov A.V., Terziev S.G., Ruzhitskaya N.V. *J Eng Res Appl*. 2016, **6**(3), 144–150.

Поступила 07.07.16  
После доработки 07.10.16

### Summary

In the paper we emphasize that the main problems in human development (energy, ecology, food), in the first place, are typical for the food production sector and their solutions are connected with searching for fundamentally new approaches at the thermal processing of raw materials. Prospects of electro-technologies of the targeted energy delivery to single elements of food raw materials are substantiated. Hypotheses for the energy effective processes of dehydration, extraction and inactivation of microorganisms are formulated. On the base of the literature sources analyses and our study of the electromagnetic field interaction with food raw materials, the dimensionless complex – the number of energy action is offered. That number is used for the evaluation of mass-transfer processes energy and its kinetics. The modeling results of analytical and experimental processes for drying and pasteurization processes are represented. The steps of energy conversion in drying technologies are considered.

*Keywords: food raw materials, electromagnetic field, drying, pasteurization, energy capacity, energy efficiency.*

# Модель электротермической конвекции слабопроводящей жидкости в горизонтальном конденсаторе

\*В. А. Ильин, Н. Н. Картавых

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 15, г. Пермь, 614990, Россия, \*e-mail: ilin1@psu.ru*

Изучена электроконвекция слабопроводящей жидкости в переменном электрическом поле горизонтального конденсатора с твердыми границами в случае мгновенной релаксации заряда на основе пятимодовой модели. Исследованы нелинейные режимы электроконвекции. Построена карта режимов. Выявлены квазипериодические и синхронные колебательные режимы конвекции. Обнаружено, что в зависимости от частоты внешнего поля переход к хаосу происходит либо через квазипериодичность, либо через перемежаемость.

*Ключевые слова: электроконвекция, слабопроводящая жидкость, переход к хаосу.*

УДК 532.5

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы тепло- и массообмена охватывают разнообразные области человеческой деятельности и приобретают большое значение в связи с совершенствованием современных технологий и технических средств их реализации. Исследователи уделяют внимание поиску новых методов управления процессами переноса. Среди таких методов особое место отводится воздействию электрических полей на теплоноситель благодаря высокой эффективности, простоте регулирования и контроля над данным воздействием [1–3].

Электрическое поле может оказывать влияние на движение жидкости благодаря действию специфических электроконвективных механизмов неустойчивости, связанных с различными способами возникновения заряда в жидкости [4–7]. Диэлектрофоретический механизм зарядообразования связан с зависимостью диэлектрической проницаемости жидкости от температуры, электрокондуктивный механизм зарядообразования – с зависимостью электропроводности жидкости от температуры [2]. В случае инъекции свободный заряд появляется вблизи поверхности электрода, а затем проникает в объем жидкости [2]. Эти механизмы вызывают накопление в объеме жидкости зарядов, взаимодействие которых с внешним полем может привести к возникновению конвекции даже в невесомости.

В настоящей работе рассматривается слабопроводящая жидкость с электрокондуктивным механизмом зарядообразования в переменном электрическом поле горизонтального конденсатора. В такой постановке электроконвекция слабопроводящей жидкости в постоянном электрическом поле исследована в работе [8], а в

переменном электрическом поле в [9]. В работах [8, 9] использованы свободные граничные условия. В отличие от них в настоящей работе рассмотрены твердые граничные условия. Для них получена маломодовая модель электроконвекции. Проведено исследование нелинейных режимов движения жидкости в переменном электрическом поле в случае мгновенной релаксации заряда.

С прикладной точки зрения наиболее интересны результаты по усилению теплопередачи в зависимости от величины прикладываемого напряжения. Использование электрогидродинамических систем с инъекцией зарядов позволяет усилить теплоотдачу в 10 и более раз [10]. Но встречаются задачи, в которых инъекция не проявляется, а наблюдается электрокондуктивный механизм зарядообразования или омическая модель проводимости. Это имеет место, когда толщина конденсатора больше или порядка 1 см, а напряженность электрического поля  $\sim 1$  кВ/см [6]. В таком случае, как показано в настоящей работе, тепловой поток можно усилить более чем в 2 раза. При изменении параметров задачи можно резко менять интенсивность конвекции и совершать переходы между разными режимами поведения жидкости: равновесием, синхронной и квазипериодической колебательной электроконвекцией.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим плоский горизонтальный конденсатор с вязкой слабопроводящей жидкостью, находящейся в переменном вертикальном электрическом поле  $\vec{E}$  и поле силы тяжести  $\vec{g}$ . Ось  $x$  направлена вдоль слоя, ось  $z$  – перпендикулярно границам слоя.

Идеально тепло- и электропроводные границы конденсатора расположены в  $z = -h/2, h/2$  ( $h$  – толщина слоя), нагреты до разной температуры  $T(-h/2) = \Theta, T(h/2) = 0$ . Здесь  $T$  – температура, отсчитываемая от верхнего электрода;  $\Theta$  – характерная разность температур. Случай  $\Theta > 0$  соответствует нагреву снизу. Слой находится в переменном электрическом поле, которое направлено вдоль оси  $z$  перпендикулярно границам. Потенциал поля верхней границы равен нулю:  $\varphi(h/2) = 0$ , потенциал нижней – изменяется со временем  $t$  по гармоническому закону:  $\varphi(-h/2) = U \cos(\omega t)$ . Здесь  $U$  – амплитуда напряжения,  $\omega = 2\pi/t_f$  – частота;  $t_f$  – период модуляции. Возмущения скорости  $\vec{v}$  и температуры на границах обращаются в ноль.

В общем виде электрическая сила, действующая на единицу объема диэлектрической жидкости, может быть записана в виде  $\vec{f}_e = \rho_e \vec{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \epsilon + \frac{1}{2} \nabla (\rho E^2 \partial \epsilon / \partial \rho)$ , где  $\rho_e$  – свободный заряд единицы объема,  $\epsilon, \rho$  – диэлектрическая проницаемость и плотность жидкости соответственно. Последнее слагаемое имеет градиентный вид и приводит лишь к переопределению давления  $p$  в уравнении Навье–Стокса. Вторая (диэлектрофоретическая) часть силы, связанная с неоднородностью диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , не существенна. Такой подход оправдан в случае, когда неоднородность электропроводности, связанная с градиентом температуры, намного больше, чем неоднородность диэлектрической проницаемости. Движение может вызвать только первая (кулоновская) часть силы, связанная со свободным зарядом в жидкости.

Рассмотрим поведение слабопроводящей жидкости в переменном электрическом поле, используя электрогидродинамическое приближение, в котором магнитные эффекты пренебрежимо малы по сравнению с электрическими [1]. Считается, что разность потенциалов на пластинах конденсатора не превышает критического значения  $U_*$ , начиная с которого существенна инжекция. Плотность и электропроводность жидкости линейно зависят от температуры:  $\rho = \rho_0(1 - \beta T), \sigma = \sigma_0(1 + \beta_\sigma T)$ .

Уравнения конвекции жидкого диэлектрика были обезразмерены на основе масштабов: времени –  $\rho_0 h^2 / \eta$ , расстояния –  $h$ ; скорости –  $\chi / h$ ; температуры –  $\Theta$ ; потенциала –  $U$ ; плотности заряда –  $\epsilon \epsilon_0 U \beta_\sigma \Theta / h^2$ ; давления –  $\eta \chi / h^2$ ; частоты –  $\eta / \rho_0 h^2$ . Здесь  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\eta$  – динамическая вязкость;  $\chi, \beta, \beta_\sigma$  – коэффициенты температуропроводности, теплового расширения жидкости и температурный коэффи-

циент проводимости. Условие малости  $\beta_\sigma \Theta \ll 1$  дает возможность использовать безындукционное приближение, в котором в расчет берется только внешнее электрическое поле (электрическое поле, связанное с перераспределением заряда в жидкости, пренебрежимо мало) [2]. В результате система уравнений электроконвекции примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{\text{Pr}} (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} &= -\nabla p + \Delta \vec{v} + \text{Ra} T \vec{\gamma} + \text{Ra}_\sigma \rho_e \vec{\gamma} \cos \omega t, \\ \text{Pr} \frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) T &= \Delta T, \quad \text{div} \vec{v} = 0, \\ \text{Pr}_e \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\text{Pr}_e}{\text{Pr}} (\vec{v} \cdot \nabla) \rho_e &+ \rho_e + \frac{\partial T}{\partial z} \cos \omega t = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\vec{\gamma} = (0, 0, 1)$  – орт, направленный по вертикали вверх, введены безразмерные параметры – тепловое число Рэлея  $\text{Ra}$ , число Прандтля  $\text{Pr}$ , электрическое число Прандтля  $\text{Pr}_e$ , электрическое число Рэлея  $\text{Ra}_\sigma$ :

$$\begin{aligned} \text{Ra} &= \frac{\rho_0 g \beta \Theta h^3}{\eta \chi}, \quad \text{Pr} = \frac{\eta}{\chi \rho_0}, \quad \text{Pr}_e = \frac{\epsilon \epsilon_0 \eta}{h^2 \rho_0 \sigma_0}, \\ \text{Ra}_\sigma &= \frac{\epsilon \epsilon_0 U^2 \beta_\sigma \Theta}{\eta \chi}. \end{aligned} \quad (2)$$

В переменных полях жидкость может разогреваться за счет диэлектрических потерь. В работе [6] рассмотрены электрогидродинамические уравнения в переменных полях с учетом этих потерь. Диэлектрические потери согласно [11] при малых частотах для жидкостей типа трансформаторного масла не зависят от частоты и являются потерями сквозной проводимости. Этими потерями можно пренебречь, когда в уравнении теплопроводности мощность диэлектрического нагрева много меньше слагаемого, описывающего молекулярную теплопроводность. Оценка этого отношения дает условие, когда можно пренебречь этим нагревом:  $\sigma E^2 h^2 / (2\kappa \Theta) \ll 1$  ( $\kappa$  – коэффициент теплопроводности).

В настоящей работе в размерных единицах рассматриваются частоты меньше 1 Гц, напряженности электрического поля порядка 1 кВ/см при толщине слоя жидкости в 1 см. Для электропроводности очищенного трансформаторного масла  $\sigma = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  [6] и характерных параметров трансформаторного масла [12] оценка критерия малости дает значение меньше или порядка  $10^{-2}$ . Поэтому вкладом диэлектрического нагрева можно пренебречь.

Представим поля скорости, температуры, давления и плотности заряда в виде:  $\vec{v} = \vec{v}_0 + \vec{v}'$ ,  $T = T_0 + T'$ ,  $p = p_0 + p'$ ,  $\rho_e = \rho_{e0} + \rho_e'$  (штрихи означают

отклонения величин от равновесных значений  $T_0, p_0, \rho_{e0}$ , далее штрихи опускаем). Учтем равновесные решения. Плоские и пространственные возмущения одинаково опасны, поскольку задача изотропна в плоскости слоя, поэтому рассмотрим плоские возмущения:  $\vec{v} = (u, 0, w)$ ,  $\partial/\partial y = 0$  [13]. Границы слоя считаются недеформируемыми, твердыми, изотермическими:

$$z = \pm 1/2 : u = w = \vartheta = 0. \quad (3)$$

Введем функцию тока  $\psi$ :  $w = \frac{\partial \psi}{\partial x}$ ,  $u = -\frac{\partial \psi}{\partial z}$ . В ее терминах уравнения электротермической конвекции запишутся в виде:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \Delta \psi + \frac{1}{\text{Pr}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \Delta \psi - \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} \Delta \psi \right) = \\ & = \text{Ra}_\sigma \frac{\partial \rho_e}{\partial x} \cos \omega t + \text{Ra} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \Delta^2 \psi, \\ & \text{Pr} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \Delta \vartheta + \frac{\partial \psi}{\partial x}, \\ & \text{Pr}_e \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\text{Pr}_e}{\text{Pr}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \rho_e}{\partial z} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \rho_e}{\partial x} \right) + \\ & + \rho_e + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \cos \omega t = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Граничные условия изменятся (штрих означает производную по  $z$ ):

$$z = \pm 1/2 : \psi = \psi' = \vartheta = 0. \quad (5)$$

Для решения системы уравнений (4) использовался метод Галеркина. Используемые для плотности заряда базисные функции, как и в [8, 9, 14], удовлетворяют граничному условию  $\rho_e = -\partial \vartheta / \partial z$ . Такой набор базисных функций позволяет решить различные задачи линейной устойчивости в переменных полях. Аппроксимации полей, удовлетворяющие граничным условиям, выбраны следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi &= \left( A_1 \left( \frac{1}{4} - z^2 \right) + A_2 \left( \frac{1}{4} - z^2 \right) z \right) \sin kx, \\ \vartheta &= \left( B_1 \left( \frac{1}{4} - z^2 \right) + B_2 \left( \frac{1}{4} - z^2 \right) z \right) \cos kx + \\ &+ C \left( \frac{1}{4} - z^2 \right) z, \\ \rho_e &= \left( D_1 z + D_2 \left( \frac{1}{4} - 3z^2 \right) \right) \cos kx + E \left( \frac{1}{4} - 3z^2 \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $k$  – волновой вектор, характеризующий периодичность возмущений в плоскости слоя;  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$ ,  $B_1(t)$ ,  $B_2(t)$ ,  $C(t)$ ,  $D_1(t)$ ,  $D_2(t)$ ,  $E(t)$  – амплитуды, зависящие от времени. Вторые слагаемые в

аппроксимациях необходимы, чтобы учесть нелинейность системы (4).

Подставляя разложения (6) в систему (4), после ортогонализации получаем систему восьми обыкновенных дифференциальных уравнений для амплитуд. В случае  $\text{Pr}_e = 0$ , когда время релаксации заряда много меньше характерного гидродинамического времени, получается пятимодовая модель электроконвекции. С учетом перемасштабирования переменных:

$$\begin{aligned} t &\rightarrow \frac{\text{Pr}}{10+k^2} t, \quad A_1 \rightarrow \frac{14\sqrt{2}(10+k^2)}{\sqrt{7k}} X, \\ A_2 &\rightarrow \frac{132\sqrt{2}(10+k^2)}{k} V, \\ B_1 &\rightarrow 3\sqrt{\frac{2}{7}} Y, \quad B_2 \rightarrow 6\sqrt{2} W, \quad C \rightarrow 6Z \end{aligned} \quad (7)$$

модель электроконвекции примет вид (точка над переменными – производная по времени):

$$\begin{aligned} \dot{X} &= \text{Pr}(-qX + rY - eW \cos^2 \omega t), \\ \dot{Y} &= -Y + X - XZ, \\ \dot{Z} &= -bZ + XY + VW, \\ \dot{V} &= \text{Pr}(-d_1 V + d_2 rW + d_3 eY \cos^2 \omega t), \\ \dot{W} &= -d_4 W + d_5 V - VZ. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь введены новые параметры:

$$\begin{aligned} r &= \frac{\text{Ra}}{\text{Ra}_0}, \quad \text{Ra}_0 = \frac{28(k^2+10)^2(k^2+12)}{27k^2}, \\ e &= \frac{\text{Ra}_\sigma}{\text{Ra}_{\sigma 0}}, \quad \text{Ra}_{\sigma 0} = \frac{\sqrt{7}(k^2+10)^2(k^2+12)}{9k^2}, \\ q &= \frac{k^4 + 24k^2 + 504}{(k^2+12)(k^2+10)}, \quad b = \frac{42}{k^2+10}, \\ d_1 &= \frac{k^4 + 88k^2 + 3960}{(k^2+44)(k^2+10)}, \\ d_2 &= \frac{7(k^2+12)}{27(k^2+44)}, \quad d_3 = \frac{1(k^2+12)}{6(k^2+44)}, \\ d_4 &= \frac{k^2+42}{k^2+10}, \quad d_5 = \frac{11}{3}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $e$  – нормированное электрическое число Рэлея;  $r$  – нормированное тепловое число Рэлея;  $q, b, d_1, d_2, d_3, d_4, d_5$  – геометрические параметры;  $\text{Ra}_0, \text{Ra}_{\sigma 0}$  – критические числа, при которых начинается термогравитационная или электрокондуктивная конвекция соответственно.

Динамическая система (8) является обобщением маломодовой модели Лоренца [15] на случай электроконвекции слабопроводящей



жидкости с электрокондуктивным механизмом зарядообразования в переменном электрическом поле. Фактически для получения системы (8) использован метод Бубнова–Галеркина с небольшим числом базисных функций. Несмотря на это ограничение, применение подобного подхода для описания конвекции в переменных полях [16, 17] показывает неплохое согласие теоретических и экспериментальных данных вплоть до значений управляющего параметра, соответствующих состоянию надкритичности 2,5 [17].

Метод Бубнова–Галеркина позволяет относительно просто выявить качественное поведение жидкости, но имеет известные ограничения. Задача, рассмотренная в настоящей работе, требует дальнейшего исследования с применением других методов. В настоящее время существуют вычислительные математические пакеты, используя которые можно рассчитывать электрокондуктивный теплообмен в переменных электрических полях.

Для анализа интенсивности теплопереноса через конденсатор вычислялся усредненный по времени и длине ячейки безразмерный теплопоток на границе жидкости (число Нуссельта) следующим образом:

$$\text{Nu} = -\frac{k}{2} \frac{1}{t_{\text{end}}} \int_0^{2/k t_{\text{end}}} \int_0^{t_{\text{end}}} \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=\pm \frac{1}{2}} dx dt, \quad \text{Nu} = \frac{qh}{\kappa \Theta}, \quad (10)$$

где  $q$  – плотность потока тепла. Усреднение числа Нуссельта проводилось по большому временному интервалу  $t_{\text{end}} = N t_f$  ( $N > 100$ ). При подстановке температуры и интегрировании по длине ячейки получается:

$$\text{Nu} = 1 + 3 \frac{1}{t_{\text{end}}} \int_0^{t_{\text{end}}} Z(t) dt. \quad (11)$$

Случай  $\text{Nu} = 1$  соответствует процессу молекулярного теплопереноса, превышение числа Нуссельта над единицей  $\text{Nu} > 1$  свидетельствует о возникновении конвекции.

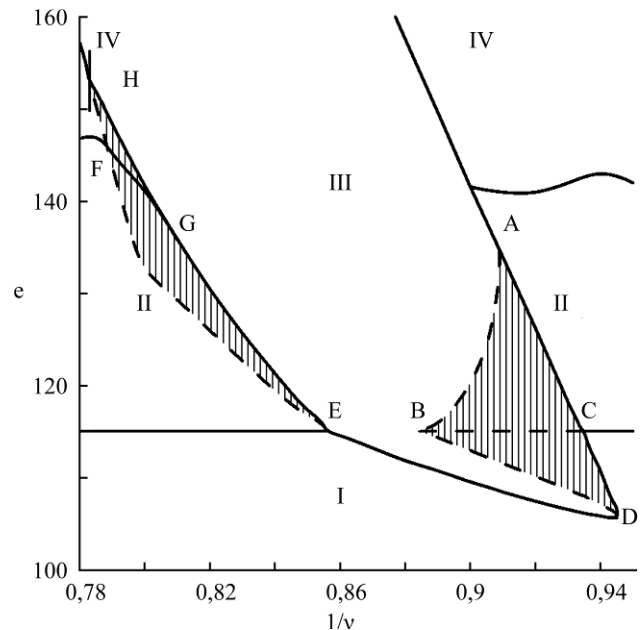
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было проведено исследование линейной устойчивости равновесия жидкости в постоянном электрическом поле. Для  $\text{Pr} = 100$  в случае невесомости критическое волновое число, электрическое число Рэлея, его нормированное значение и частота в минимуме нейтральной кривой колебательной неустойчивости следующие:  $k_c = 4,444$ ,  $\text{Ra}_{\text{cc}} = 288947$ ,  $e = 69,07$ ,  $\omega = 17,52$ . В случае свободных границ критические параметры меньше:  $k_c = 3,023$ ,  $\text{Ra}_{\text{cc}} = 11697$ ,  $e = 41,51$ ,  $\omega = 15,99$  [8].

Исследование нелинейных режимов конвекции было проведено для числа Прандтля  $\text{Pr} = 100$  в случае невесомости  $r = 0$ . Волновое число было взято в минимуме нейтральной кривой  $k = 4,444$ . Все вычисления сделаны для этих значений параметров.

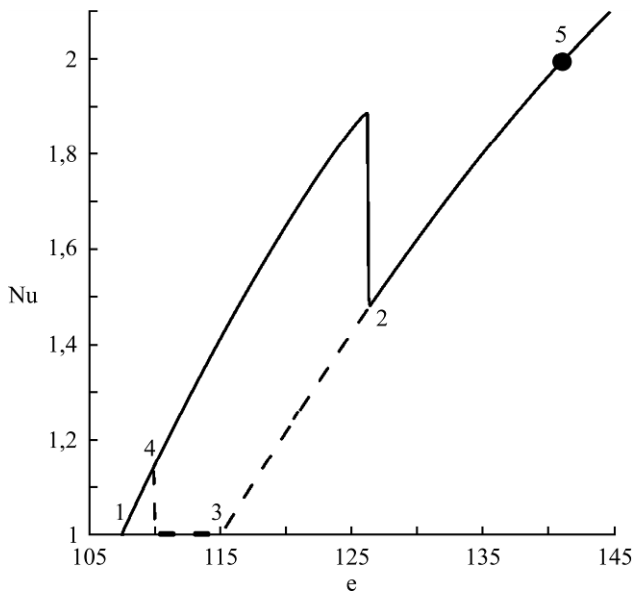
Система обыкновенных дифференциальных уравнений для амплитуд (8) интегрировалась численно методом Рунге–Кутты–Мерсона с постоянными начальными условиями и методом продолжения по параметру. Временная эволюция амплитуд анализировалась с помощью быстрого преобразования Фурье. По спектрам Фурье определялись типы режимов.

Результаты расчетов были систематизированы, и построена карта режимов электроконвекции на плоскости параметров «нормированное электрическое число Рэлея  $e$  – обратная частота  $1/\nu$ » (рис. 1). В области I жидкость находится в равновесии; II – область квазипериодических режимов; III – область синхронных колебаний, IV – область хаоса с окнами периодичности.



**Рис. 1.** Карта режимов: I – область равновесия; II – область квазипериодических режимов; III – область синхронизации; IV – область хаоса; ABC и EFG – области гистерезиса между синхронным и квазипериодическим режимами; BCD – область гистерезиса между равновесием и синхронным режимом; FGH – область гистерезиса между хаотическим и синхронным режимами.

Методом продолжения по параметру обнаружены гистерезисные переходы между различными режимами. На рис. 1 они обозначены штриховкой: ABC и EFG – области гистерезиса между синхронным и квазипериодическим режимами; BCD – область гистерезиса между равновесием и синхронным режимом; FGH – область гистерезиса между хаотическим и синхронным режимами.

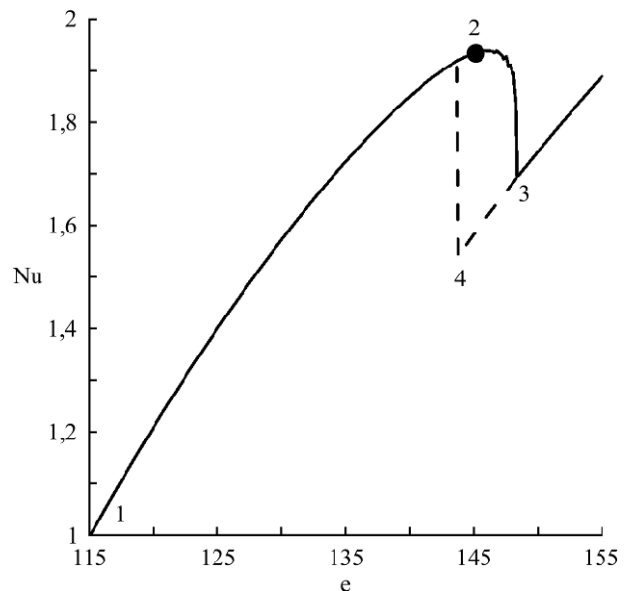


**Рис. 2.** График зависимости безразмерного теплопотока от электрического числа при  $\nu = 1,087$ . В точке 1 происходит переход через линию ED на рис. 1; в 2 – переход через линию AC, в 3 – переход через линию BC, в 4 – переход через линию BD, в 5 устанавливаются хаотические колебания.

В области II на пороге устойчивости рождаются квазипериодические колебания – возникают две несоизмеримые и комбинированные частоты. Они эволюционируют, затем через квазипериодичность происходит переход к хаотическому режиму, в котором спектр Фурье сплошной (область IV). В области III существуют синхронные колебания. Переход к хаосу из этой области происходит через перемежаемость.

При изменении частоты внешнего воздействия сценарий перехода к хаосу через квазипериодичность сменяется сценарием перехода к хаосу через перемежаемость. Из синхронного периодического режима возникает перемежаемый хаос, при рассинхронизации частоты колебаний становятся несоизмеримыми, и переход к хаосу происходит через квазипериодичность.

На рис. 2 представлен график зависимости числа Нуссельта, безразмерного теплопотока, от электрического числа при  $\nu = 1,087$ . В точке 1 из равновесия рождаются синхронные колебания – происходит переход через линию ED на рис. 1. В точке 2 происходит переход от синхронных периодических колебаний к квазипериодическому режиму колебаний – переход через линию AC (рис. 1). В точке 3 осуществляется переход через линию BC (рис. 1) – переход между областями с разными гистерезисами: гистерезисом между равновесием и синхронным режимом и гистерезисом между синхронным и квазипериодическим режимами. В точке 4 осуществляется переход через линию BD (рис. 1), выше которой начинается область гистерезиса между



**Рис. 3.** График зависимости безразмерного теплопотока от электрического числа при  $\nu = 1,266$ . В точке 1 происходит переход через линию устойчивости на рис. 1; в 2 – переход через линию GF, в 3 – переход через линию GH, в 4 – переход через линию EFH.

синхронным режимом и равновесием. В точке 5 устанавливаются хаотические колебания.

На рис. 3 представлен график зависимости числа Нуссельта от электрического числа при  $\nu = 1,266$ . В точке 1 из равновесия рождаются квазипериодические колебания – происходит переход через линию устойчивости на рис. 1. В точке 2 осуществляется переход к хаосу, что соответствует линии GF на рис. 1. В точке 3 происходит переход к области синхронизации (GH на рис. 1). Линия GF разграничивает области с разными гистерезисами: конкуренцией между синхронным и квазипериодическим режимами (ниже GF) и гистерезисом между хаотическим и синхронным режимами (выше GF). В точке 4 происходит переход между квазипериодическими и синхронными колебаниями (линия EFH на рис. 1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована электротермическая конвекция слабопроводящей жидкости для твердых граничных условий в переменном электрическом поле горизонтального плоского конденсатора. Рассмотрено действие электрокондуктивного механизма зарядообразования. В случае мгновенной релаксации заряда получена пятимодовая модель электроконвекции. На ее основе изучены нелинейные режимы движения жидкости.

Результаты могут быть использованы при планировании экспериментов со слабопроводящими жидкостями, например трансформаторным маслом в плоском горизонтальном конденсаторе

толщиной в пределах 1 см. В переменном электрическом поле теплообмен может быть увеличен по сравнению с теплопроводным режимом более чем в 2 раза.

Выделены синхронные периодические, квази-периодические и хаотические режимы движения жидкости. Определены области существования этих режимов. Исследованы гистерезисные переходы между ними. Определены сценарии перехода к хаосу – в зависимости от частоты переход к хаосу происходит либо через квазипериодичность, либо через перемежаемость.

*Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-01-31253-мол\_а).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов Г. А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей: Физические основы электрогидродинамики*. М.: Наука, 1979. 319 с.
2. Болога М. К., Гросу Ф. П., Кожухарь И. А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
3. Стишков Ю. К., Остапенко А. А. *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 174 с.
4. Traore Ph., Perez A.T., Koulova D., Romat H. *J Fluid Mech.* 2010, **658**, 279–293.
5. Siddheshwar P.G., Radhakrishna D. *Commun Non-linear Sci Numer Simul.* 2012, **17**(7), 2883–2895.
6. Жакин А.И. *УФН*. 2012, **182**(5), 495–520.
7. Fogaing M.T., Yoshikawa H.N., Crumeyrolle O., Mutabazi I. *Eur Phys J E.* 2014, **37**(4). DOI 10.1140/epje/i2014-14035-0
8. Ильин В.А. *ЖТФ*. 2013, **83**(1), 64–73.
9. Картавых Н.Н., Смородин Б.Л., Ильин В.А. *ЖЭТФ*. 2015, **148**(1), 178–189.
10. Жакин А.И., Кузько А.Е. *МЖГ. Известия РАН*. 2013, (3), 31–42.
11. Сканава Г.И. *Физика диэлектриков: область слабых полей*. М.: ГИТТЛ, 1949. 500 с.
12. Варгафтик Н.Б. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. М.: Наука, 1972. 420 с.
13. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е. М. *Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости*. М.: Наука. 1972. 392 с.
14. Smorodin B.L., Velarde M.G. *J Electrostat.* 2000, **48**(3–4), 261–277.
15. Берже П., Помо И., Видаль К. *Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности*. М.: Мир, 1991. 368 с.
16. Finucane R.G., Kelly R.E. *Int J Heat Mass Transfer.* 1976, **19**, 71–83.
17. Ahlers G., Hohenberg P.C., Lücke M. *Phys Rev A.* 1985, **32**, 3493–3534.

Поступила 26.02.16

После доработки 04.05.16

#### Summary

The electroconvection of a weakly conducting liquid in an alternating electric field of a horizontal capacitor with hard boundary conditions is investigated on the base of a five-mode model in case of instantaneous charge relaxation. Nonlinear regimes of electroconvection are investigated. A card of regimes is constructed. Both quasi-periodic and synchronic oscillation regimes of convection are revealed. It is found that, depending on the external field frequency, the transition to chaos is realized either through quasi-periodicity or through alternation.

*Keywords:* electroconvection, weakly conducting liquid, transition to chaos.

# Об электромагнитных явлениях, возникающих при кавитационном движении жидкости в коаксиальном диэлектрическом канале

В. А. Полянский, А. А. Монахов, \*И. Л. Панкратьева

*Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Мичуринский пр., 1, г. Москва, 119192, Россия, \*e-mail: ilpan@imec.msu.ru*

Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований течений слабопроводящей жидкости в узком коаксиальном канале с диэлектрическими стенками, в котором наблюдается свечение жидкости. Экспериментально показано, что кроме видимого светового излучения имеются также электромагнитное излучение в радиодиапазоне и рентгеновское. Обсуждаются различные физические механизмы, которые могут вызывать эти явления. Считается, что их основная причина связана с электризацией жидкости при ее течении в канале сложной формы. Приводятся результаты расчетов электризации в рамках электрогидродинамической двухфазной модели среды с учетом электрохимических процессов на границах раздела и конвективного переноса зарядов с образованием вблизи стенок сильных индуцированных электрических полей.

*Ключевые слова: электромагнитное излучение, электризация, кавитационные явления, слабопроводящая жидкость.*

УДК 532.542

## ВВЕДЕНИЕ

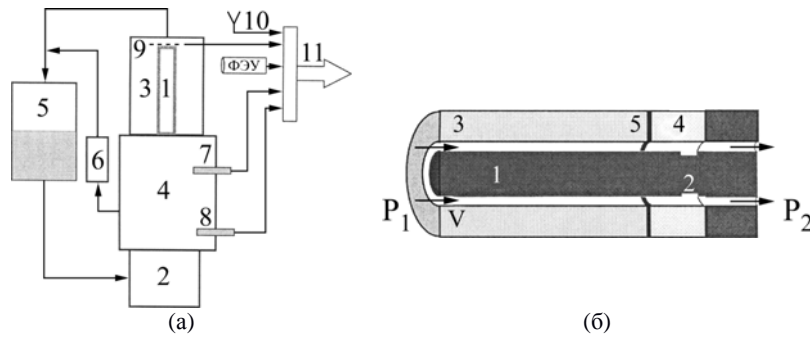
Транспортировка слабопроводящей жидкости (например, углеводородов) по диэлектрическим каналам в различных технологических процессах обычно сопровождается электризацией, то есть образованием в движущейся жидкости нескомпенсированного объемного электрического заряда [1, 2]. Возникающие при этом сильные электрические поля могут существенно влиять на условия транспортировки и приводить к ряду нежелательных явлений, таких как электрические пробой с эрозией стенок канала под действием джоулева нагрева жидкости током пробоя. Следует заметить, что наибольший эффект присутствия сильных полей проявляется в тонких каналах, когда характерный размер поперечного сечения канала соизмерим с толщиной заряженных пристеночных слоев. В тонких каналах сложной формы процессы электризации транспортируемой жидкости усложняются из-за возникновения кавитационных пузырьков с поверхностным зарядом, обусловленным их обтеканием заряженной жидкостью. Из описанных в литературе экспериментов известно, что при наличии кавитации в определенных условиях может наблюдаться свечение жидкости [3–9]. В литературе обсуждается несколько возможных механизмов свечения: тепловая люминесценция, вызываемая сильным нагревом газа в кавитационном пузырьке при его сжатии [4], хемолюминесценция [5] и электрический пробой газовой смеси в кавитационной полости

под действием электрического поля. Поле, вызывающее пробой, индуцируется поверхностным электрическим зарядом границы раздела при ее деформации и разрушении [5, 7, 8]. Ниже приводятся экспериментальные факты в пользу электрической природы излучений. Рассматривается также еще один возможный механизм, связанный с холодной эмиссией электронов стенками канала в сильных электрических полях, возникающих вследствие электризации при течении жидкости.

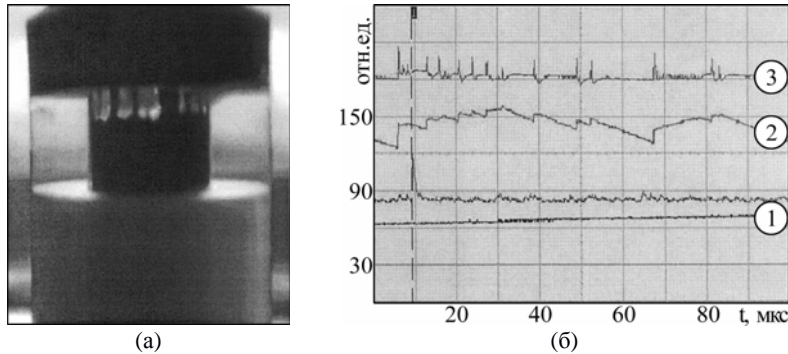
## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования процессов электризации при течении слабопроводящей жидкости в тонком коаксиальном канале с диэлектрическими стенками. Общая схема установки и схема коаксиального канала представлены на рис. 1.

Движение жидкости через исследуемый канал 1 в рабочем тракте установки (рис. 1а) создавалось перепадом давления, вырабатываемого шестеренчатым насосом 2. В регистрационном модуле 4 измерялись давление жидкости электронным датчиком 7 и температура – датчиком 8. В потоке присутствовали как мелкомасштабные пульсации давления на частоте около 130 гц, которые определялись скоростью вращения шестеренок насоса, так и пульсации с небольшой амплитудой более



**Рис. 1.** Схемы установки для исследования электромагнитных явлений при электризации жидкости в диэлектрических каналах (а) и коаксиального канала (б). Давление жидкости  $P_1 > P_2$ . Стрелки указывают направление течения со скоростью  $V$ .



**Рис. 2.** Свечение жидкости в кавитационных областях (а); осциллограммы: 1 – давления жидкости в канале; 2 – электромагнитной помехи; 3 – кавитационного свечения (б).

низкой частоты в 14 Гц, которая соответствовала резонансной частоте контура подвода жидкости к каналу. Скорость движения жидкости в канале регулировалась перепускным клапаном 6 и определялась по расходу жидкости. После регистрационного модуля жидкость поступала в блок визуального наблюдения 3, который был выполнен из органического стекла. Через этот блок проводилась кино- и фоторегистрация процессов, а также регистрация свечения жидкости фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Из блока 3 жидкость попадала в коллектор 5, где происходило отделение кавитационных пузырьков и термостатирование жидкости. В некоторых экспериментах на выходе из канала 1 устанавливался электрический зонд 9 в виде сетки для измерения через делитель напряжения электрического потенциала жидкости. Также проводилась регистрация электромагнитного фона в радиодиапазоне антенной 10. Излучение в рентгеновской области регистрировалось ионизационным датчиком и рентгеновской пленкой. В качестве жидкости использовалось техническое масло АИ 20 с вязкостью 80 сСт. Числа  $Re$  по характерному поперечному размеру исследуемого канала не превышали 150.

Центральная часть 1 коаксиального канала (рис. 1б) выполнена из эбонита диаметром 10 мм и длиной 30 мм. Для стимулирования кавитации жидкости на его оконечной части имелись небольшие равномерно расположенные по окружности каверны 2 глубиной в 0,5 мм.

Внешняя часть канала 3 – составная. Большая часть ее, длиной 20 мм, изготовлена из фторопласта, оконечная часть 4 – из прозрачного органического стекла для регистрации происходящих в канале процессов. Между фторопластом и оргстеклом размещена металлическая шайба 5. Зазор между стенками канала составлял 1,5 мм.

#### ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ И СВЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ В КОАКСИАЛЬНОМ КАНАЛЕ

После входа жидкости в диэлектрический канал в окрестности стенок за счет различного рода поверхностных электрохимических процессов происходит образование нескомпенсированного электрического заряда (электризация) [1]. Зондовые измерения показали, что в результате электризации жидкость по отношению к стенке приобретала положительный электрический потенциал. При этом для расходов, при которых средняя скорость потока в коаксиальном канале превышала 3 м/с, в кавитационных областях 2 наблюдалось свечение жидкости (рис. 2б).

Свечение имело дискретный характер и сопровождалось коррелированным электромагнитным сигналом в радиодиапазоне. На рис. 2б представлены осциллограммы датчика давления 1, электромагнитного сигнала в радиодиапазоне 2 и свечения кавитационной области 3. Хорошо видно соответствие между интенсивностью радиосигнала и частотой

появления пиков в осциллограмме свечения. Впервые обнаруженная корреляция между свечением жидкости и возникающим при этом радиосигналом свидетельствует об электрогидродинамической природе наблюдаемого явления. Объемный электрический заряд электризации переносится конвективным потоком в область с кавернами 2 (рис. 1б), где при течении образуются многочисленные кавитационные пузырьки. На поверхности пузырьков (межфазных границах раздела), обтекаемых заряженной жидкостью, образуется поверхностный электрический заряд. Электрический пробой газовой среды пузырьков при их деформации с образованием границ раздела с большой кривизной приводит к появлению пиков в осциллограмме излучения и вызывает радиопомехи. Отметим, что обнаруженную корреляцию оптического и радиосигналов нельзя объяснить люминесценцией (химической или тепловой) молекул газового наполнения пузырьков, которая может возникать при повышении давления и температуры в процессе схлопывания кавитационных образований [4, 5].

Дополнительный вклад в свечение может дать механизм, обусловленный дезактивацией электронно-возбужденных отрицательных ионов жидкости. Такие ионы образуются в среде за счет прилипания свободных электронов к атомам и молекулам с большим электронным сродством (типа углерода, хлора, фтора), которые входят в состав исследуемых углеводородных жидкостей и примесей. Теоретические расчеты электризации слабопроводящих углеводородных жидкостей [10] показали, что в тонком пристеночном электродиффузионном слое образуются сильные электрические поля, которые могут вызывать холодную автоэлектронную эмиссию из материала стенки. Поскольку свободные электроны в жидкости существовать не могут, они захватываются молекулами жидкости с большим электронным сродством на высокие орбиты. Дезактивация таких отрицательных ионов может происходить как за счет столкновительных процессов в среде, так и путем излучения фотонов. На рис. 3 представлен измеренный спектр свечения в кавитационной области. Излучение регистрировалось оптическим анализатором спектра OSA-WP4 с приемной камерой SIT-500. Заметим, что измеренный спектр излучения достаточно хорошо соответствует фоторекомбинационному спектру иона  $Cl^-$  [11]. В пользу дополнительного механизма излучения за счет дезактивации отрицательных ионов свидетельствует наблюдение свечения в экспериментах, где реализовалось течение жидкости в круглом канале с гладкими стенками в отсутствие кавитации.

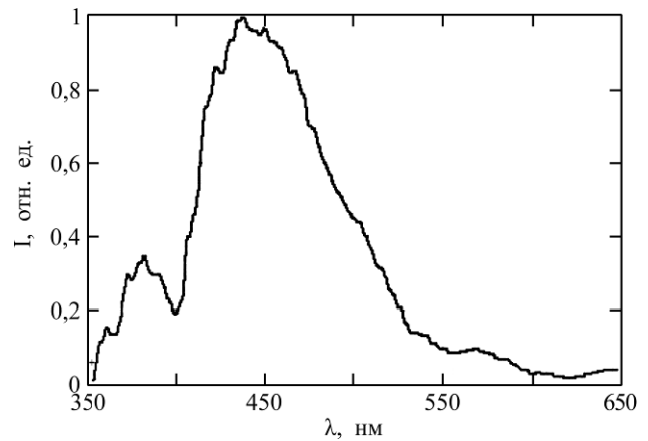


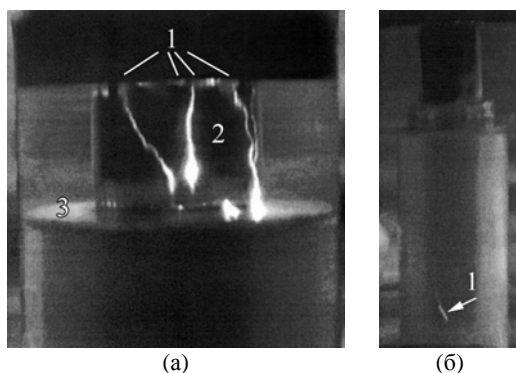
Рис. 3. Спектр свечения кавитационной области.

В кавитационных областях благодаря циркуляции жидкости происходит накопление переносимого конвекцией заряда, величина которого, как уже отмечалось, может создавать напряженность электрического поля, достигающую десятков кВ/м. Области накопления заряда являлись изолированными и их разряд в экспериментальной установке происходил на металлическое кольцо 5 (рис. 1б), которое выступало в роли катода. Наблюдаемые нестационарные разряды 2 (рис. 4а) возникали в разных областях между кавитаторами 1 и кольцом 3. Как видно на фотографии, яркость свечения, определяемая плотностью разрядного электрического тока, неравномерная вдоль канала разряда и уменьшается при подходе к области накопления заряда. Длина каждого разряда составляет примерно 8 мм.

Разрядные явления между областью накопления заряда и кольцом невозможно объяснить обычными электрическими пробоями исследуемой жидкой среды, которая имеет достаточно высокую электрическую прочность.

Наблюдения показали, что большая вероятность возникновения таких разрядов обусловлена появлением кавитационных «нитей» в начальном участке канала (3 на рис. 1б). Видимо, на входе в канал образуется неустойчивая кольцевая кавитационная каверна, которая время от времени разрывается под действием пульсаций давления и скорости, вызываемых насосом. Части этой каверны отрываются от зоны образования и движутся вместе с потоком в виде светоотражающих кавитационных нитей. На рис. 4б показана такая кавитационная нить. При выходе нити в область течения за кольцом происходит пробой газовой канала, обладающего значительно меньшей пробивной прочностью, чем жидкая среда. Фотография разрядов из кавитационных областей на металлическое кольцо через эти нити представлена на рис. 4а. Таким образом, кавитационная область на выходе из канала служит своеобразным нако-





**Рис. 4.** Разряды (2) кавитационных областей (1) на металлическое кольцо (3) – (а); образование кавитационной нити (1) в начальном участке канала – (б).

пителем заряда, который сносится конвективным движением из пристеночных заряженных областей, образующихся в результате электризации жидкости в канале [1]. Этот заряд нейтрализуется в результате многочисленных наблюдаемых разрядов.

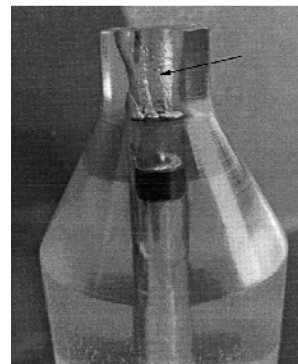
При разряде светящихся кавитационных областей из-за протекания разрядного тока происходит интенсивный джоулев разогрев токового канала, а за счет этого – жидкости и стенок канала. Уровень разогрева оказывается значительным, более  $100^{\circ}\text{C}$ , что приводит к оплавлению органического стекла (рис. 5). Отметим, что речь идет об обычном токе проводимости в ионизированной газовой смеси, а не о конвективном токе электризации в жидкости. Последний, очевидно, не дает никакого вклада в источник тепла.



**Рис. 5.** Затемнение рентгеновской пленки при разряде кавитационной области.

В процессе экспериментов также было установлено, что наблюдаемые разряды в газовой фазе приводят к генерации тормозного рентгеновского излучения. Регистрация рентгеновского излучения проводилась газоразрядным счетчиком на расстоянии 60 мм от разряда. Уровень излучения составлял  $750 \text{ мкР/ч}$  при фоне в помещении  $12 \text{ мкР/ч}$ . Излучение не было изотропным и имело остронаправленную форму. Контрольная регистрация рентгеновского излучения проводилась рентгеновской пленкой, расположенной на таком же расстоянии. Результат, полученный на пленке, приведен на

рис. 6. Видно, что имеются центральное затемнение от прямого рентгеновского излучения и несколько подковообразных интерференционных участков. Поскольку разряд был нестабильным и проходил на жидкость, картина несколько отличается от классической при стационарном разряде на кристалл.



**Рис. 6.** Стенка цилиндрического канала из органического стекла, оплавившаяся под влиянием джоулева нагрева, сопровождающего кавитационное свечение жидкости.

Данная схема генерации рентгеновского излучения аналогична схеме в рентгеновской трубке. В роли анода здесь выступают кавитационные области с высоким электрическим потенциалом. В роли катода – металлическое кольцо. Кавитационные разрядные нити создают электропроводную среду между ними.

#### ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ

Как уже отмечалось, основной причиной, которая приводит к описанным выше наблюдаемым явлениям, служит, по мнению авторов, контактная электризация жидкости при ее взаимодействии со стенками канала. В качестве обоснования этого утверждения приведем некоторые результаты электрогидродинамических расчетов электризации для течения в узком коаксиальном канале с диэлектрическими стенками, параметры которого в основном соответствуют эксперименту. Такие модельные расчеты позволяют оценить характерные значе-



ния индуцируемых течением электрических полей и плотности объемного заряда.

Кратко опишем постановку задачи. Рассматривается стационарное ламинарное течение жидкости с малой примесью ионов двух сортов с концентрациями  $n_m$  и зарядами  $e_m$  ( $m = 1, 2$ ,  $e_1 > 0$ ,  $e_2 < 0$ ) в узком коаксиальном полубесконечном канале с шириной зазора  $h$ , стенки которого находятся под некоторым одинаковым постоянным электрическим потенциалом (например,  $\zeta$ -потенциалом, поскольку рассматриваются диэлектрические стенки). На входе в канал среда считается квазинейтральной с концентрацией носителей заряда  $n_0$ , изначально присутствующих в жидкости вследствие диссоциации молекул примеси электролитной природы ( $n_1 = n_2 = n_0$ ). Скорость несущей жидкости  $V$  считается заданной, поскольку в отсутствие внешних полей малая примесь заряженных частиц не влияет на движение среды.

Уравнения электрогидродинамики в двумерной цилиндрической системе координат, где ось  $x$  направлена вдоль канала, а ось  $r$  вдоль радиуса поперечного сечения канала, запишем в виде [1]:

$$\begin{aligned} V \frac{\partial n_m}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r n_m U_m) &= 0, \\ \varepsilon \varepsilon_0 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial F}{\partial r} \right) &= -q, \\ E &= -\frac{\partial F}{\partial r}, \\ n_m U_m &= -D_m \frac{\partial n_m}{\partial r} - \text{sign}(e_m) b_m n_m \frac{\partial F}{\partial r}, \\ q &= \sum_m e_m n_m, \quad m = 1, 2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $D_m$ ,  $b_m$  – коэффициенты диффузии и подвижности ионов;  $U_m$  – скорость ионов в поперечном к стенкам канала направлении;  $q$  – плотность объемного заряда  $F$  – электрический потенциал;  $E$  – поперечная составляющая напряженности электрического поля;  $\varepsilon \varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость.

Определяющее значение в рассматриваемой задаче имеет формулировка граничных условий для концентраций заряженных компонент. В работе используются граничные условия, полученные из баланса потоков частиц на стенки канала с учетом неравновесных электрохимических процессов поверхностной ионизации и рекомбинации ионов [12]. Для определенности сделаем следующие предположения. Стенка химически нейтральна по отношению к положительным ионам, отрицательные ионы сорта 2 участвуют в поверхностных реакциях

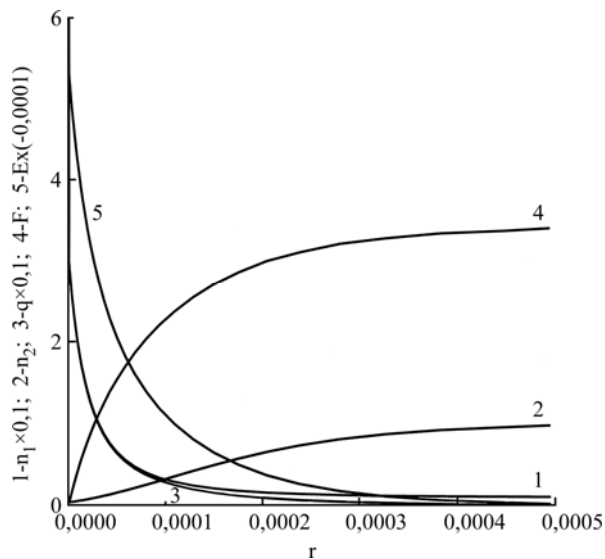
рекомбинации и ионизации. С учетом вышесказанного соотношения на поверхности внутреннего цилиндра запишем в виде (для внутренней стенки внешнего цилиндра условия аналогичны):

$$n_1 U_1 = 0, \quad n_2 U_2 = A_2 - K_2 n_2. \quad (2)$$

Входящие в (2) параметры  $A_2$ ,  $K_2$  описывают поверхностную ионизацию и рекомбинацию ионов. Эти параметры зависят от материала стенок канала и могут быть разными для различных участков стенок, например при переходе от участка 1 (фторопласт) к участку 3 (оргстекло) (рис. 2б). Для постоянного электрического потенциала на стенках зададим условие  $F = 0$ .

Задачи (1)–(2) решаются численно. Ниже приведены результаты расчетов для среды типа технического масла с добавками сильного электролита. Добавки позволяют менять проводимость среды в широком диапазоне. При обезразмеривании уравнений использованы следующие характерные значения: проводимость  $\sigma_0 = 10^{-10}$  См/м, коэффициент диффузии  $D_0 = 1,34 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, скорость  $u_0 = 15$  м/с (соответствует расходу жидкости с устойчивым свечением), потенциал  $F_0 = kT/e$ , напряженность поля  $E_0 = F_0/h$ , полный заряд сечения канала  $Q_0 = e n_0 h$ , скорость поверхностной рекомбинации ионов  $K_{20} = 5 \cdot 10^{-5}$  м/с [13]. Концентрация  $n_0$  рассчитывается по значениям  $\sigma_0$ ,  $D_0$ . Рассматриваются каналы малой ширины с характерным размером  $h = 1,5 \cdot 10^{-3}$  м, при этом  $E_0 = 17$  В/м для  $T = 300$  К.

Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 7, 8. На основе полученного решения можно представить следующую картину процессов в среде. Сразу после входа жидкости в канал в результате неравновесной поверхностной рекомбинации концентрация отрицательных ионов в окрестности стенки уменьшается и в жидкости начинает генерироваться положительный объемный заряд. Этот заряд индуцирует неоднородное электрическое поле, направленное к стенке. В возникшем поле положительные ионы, не реагирующие на поверхности, начинают двигаться из ядра потока в пограничную область, их концентрация вблизи стенки растет, еще более увеличивая объемный заряд. В описанных процессах наряду с полем возникают также градиенты концентраций заряженных компонент, создающие потоки диффузии отрицательных ионов к стенке, а положительных ионов от стенки. Диффузионные потоки заряженных компонент конкурируют с их дрейфовыми потоками под действием индуцированного поля. Изменение вдоль канала концентраций ионов,

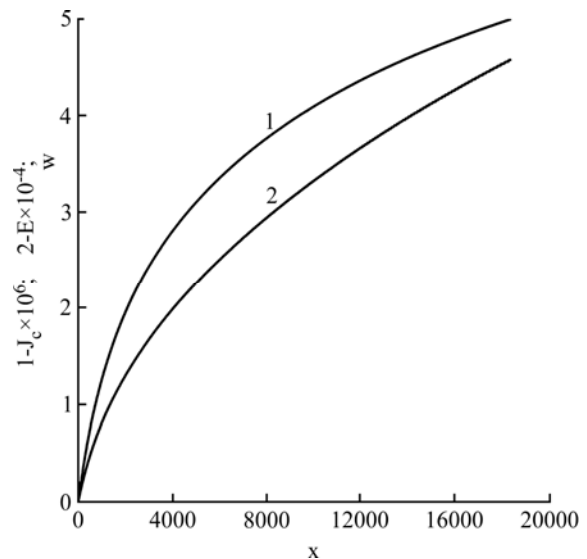


**Рис. 7.** Распределения концентраций ионов  $n_1$  (1),  $n_2$  (2), плотности объемного заряда  $q$  (3), электрического потенциала  $F$  (4), напряженности поля  $E$  (5) в тонком слое вблизи стенки внутреннего цилиндра.

объемного заряда и обусловленного им продольного конвективного электрического тока происходит до тех пор, пока не установится баланс потоков диффузии и дрейфа ионов в поперечном направлении. При этом объемный заряд сечения и конвективный ток выходят на насыщение и далее вдоль канала меняются слабо.

Распределения параметров среды в малой окрестности внутренней стенки канала показаны на рис. 7. Данные приведены для некоего сечения канала достаточно далеко от входа. Видно, что вблизи стенки имеется слой положительного заряда (кривая 3), который индуцирует сильное электрическое поле вблизи стенки (кривая 5). Рост абсолютной величины напряженности этого поля на поверхности стенки  $E_w$  и полного конвективного тока через поперечное сечение вдоль длины канала представлен на рис. 8.

Таким образом, расчеты в рамках электрогидродинамической модели среды показывают, что разделение зарядов в тонком электродиффузионном пограничном слое на границе раздела генерируют конвективный электрический ток и сильные электрические поля, которые могут вызвать автоэлектронную эмиссию из стенки. Свечение движущейся через узкий канал жидкости в отсутствие кавитационных явлений можно объяснить прилипанием электронов к молекулам с положительным электронным сродством и образованием в среде высоко электронно-возбужденных частиц с последующим фоторекомбинационным высвечиванием. Например, в сечении, близком к выходному концу канала, размерное значение поля  $E_w = 570$  кВ/м. Отметим, что вид измеренного спектра излучения (рис. 3)



**Рис. 8.** Изменение вдоль канала полного конвективного тока через сечение  $J_c$  (1) и напряженности поля  $E_w$  (2) на поверхности стенки внутреннего цилиндра.

качественно подтверждает фоторекомбинационный характер процессов вблизи стенок канала [11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При кавитационном движении слабопроводящей жидкости в тонких диэлектрических каналах наблюдается генерация электромагнитного излучения в широком диапазоне частот от радио- и светового излучения до рентгеновского. Генерация возникает за счет электрогидродинамических эффектов, связанных с контактной электризацией жидкости из-за различия во взаимодействии положительно и отрицательно заряженных ионов среды со стенками. В узких каналах заряженная жидкость при обтекании кавитационных полостей создает на границах раздела поверхностный заряд. При этом возникают условия для электрического пробоя парогазового наполнения полостей, сопровождающегося свечением и выделением тепла. При расчете различного рода технологических процессов с движением диэлектрических жидкостей по тонким диэлектрическим каналам сложной формы необходимо учитывать возможность таких явлений.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-01-00157.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Панкратьева И.Л., Полянский В.А. *Известия РАН. МЖТ*. 2006, (2), 3–16.
2. Touchard G. *J Electrostat*. 2001. **51–52**, 440–447.
3. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. *Кавитация*. Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 688 с.

4. Сычев А.И. *Физика горения и взрыва*. 2003, **39**(2), 112–120.
5. Маргулис М.Н. *УФН*. 2000, **170**(3), 263–287.
6. Баранов Д.С., Бухарин Н.С., Герценштейн С.Я., Монахов А.А. *Доклады РАН*. 2006, **406**(6), 749–752.
7. Kornilova A.A., Vysotskii V.I., Koldamasov A.I., Hyun Ik Yang, et al. *J of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2007, **1**(2), 167–171.
8. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. *Письма в ЖТФ*. 2012, **38**(2), 53–57.
9. Бирюков Д.А., Власова М.И., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. *Оптика и спектроскопия*, 2013, **114**, 5, 768–772.
10. Панкратьева И.Л., Полянский В.А. *Доклады РАН*. 2005, **403**(5), 619–622.
11. Месси Г. *Отрицательные ионы*. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 760 с.
12. Вартанян А.А., Гогосов В.В., Полянский В.А., Полянский К.В. и др. *Известия РАН. МЖГ*. 1994, (3), 30–41.
13. Прибылов В.Н. *Коллоидный журнал*. 1996, **58**(4), 524–527.

Поступила 09.11.16

### Summary

The paper presents the results of experimental and theoretical studies of flows of a weakly conducting liquid in a narrow coaxial channel with dielectric walls, in which the liquid is glowing. It has been experimentally shown that in addition to visible light radiation, there is also electromagnetic radiation in the radio range and X-ray radiation. Various physical mechanisms that can cause these phenomena are discussed. It is assumed that the main cause of the observed phenomena is associated with electrization of the liquid during its flow in a channel of a complex shape. The results of calculations of electrization in the framework of the electro-hydrodynamic two-ion model of the medium are given, taking into account the electrochemical processes at the interfaces and convective charge transfer with the formation of strong induced electric fields near the walls.

*Keywords: electromagnetic radiation, electrization, cavitation phenomena, weakly conducting liquid.*

**ПАМЯТИ АНАТОЛИЯ ДЕМЬЯНОВИЧА ВЕРХОТУРОВА**  
(12.04.1936 – 29.04.2017)



29 апреля 2017 года ушел из жизни Анатолий Демьянович Верхотуров, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института водных и экологических проблем ДВО РАН, заслуженный деятель науки Российской Федерации, известный российский ученый в области электрофизических методов обработки материалов, вложивший огромный труд в разработку новых композиционных материалов.

Анатолий Демьянович родился в селе Отрадное Вяземского района Хабаровского края 12 апреля 1936 года. В 1959 году окончил Владивостокское высшее инженерно-морское училище, в 1964 году – Киевский политехнический институт. По завершении учебы работал в Институте проблем материаловедения Академии наук УССР, где проявил себя в области электродного материаловедения и создания новых электродных материалов для электроискрового легирования, там же в 1971 году защитил кандидатскую диссертацию. С 1968 по 1981 год прошел путь от аспиранта до старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией этого института.

В 1981 году А.Д. Верхотуров был приглашен на работу в ДВНЦ АН СССР для организации в г. Хабаровске Отдела физикохимии и технологии неорганических материалов Института химии. В 1984 году Анатолий Демьянович защитил докторскую диссертацию на тему «Научные основы формирования легированного слоя и создания электродных материалов при электроискровом легировании». В 1988 году назначен директором-организатором создаваемого Института машиноведения и металлургии ДВО АН СССР (г. Комсомольск-на-Амуре), а в 1992 году – директором-организатором Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хаба-

ровск), которым руководил до 2007 года, в 2009 году был переведен в Институт водных и экологических проблем (ИВЭП ДВО РАН, г. Хабаровск) в связи с началом научных работ, связанных с решением экологических проблем при получении материалов.

Становление А.Д. Верхотурова как ученого состоялось в Институте проблем материаловедения АН УССР. Исследуя эрозионные процессы при искровом разряде, механизмы формирования электроискровых покрытий, создавая новые электродные материалы, продолжительное время работал в тесном контакте с основоположником электроискровой обработки материалов академиком Б.Р. Лазаренко и известным специалистом в области кристаллохимии, физико-химических основ синтеза и физических свойств тугоплавких соединений членом-корреспондентом АН УССР Г.В. Самсоновым.

Круг научных интересов А.Д. Верхотурова охватывал ряд современных проблем материаловедения в области создания новых композиционных материалов (инструментальных, конструкционных, наплавочных), обладающих высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью.

В последние годы Анатолий Демьянович разрабатывал принципы и методологию нового направления в науке о материалах – энтропийно-экологической материалогии, задачей которой является разработка принципов выбора и создания материалов с заданными свойствами непосредственно (без выделения чистых компонентов) из минерального сырья с учетом его комплексного использования и ресурсосбережения. Он считал, что это одно из важнейших научных направлений не только Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН, но и других институтов, исследования которых связаны с наукой о материалах. Развивая данное научное

направление, А.Д. Верхотуров предложил концепцию комплексного использования минерального сырья Дальневосточного региона для получения многокомпонентных материалов различного назначения. По разработанным в последние годы технологическим схемам под его руководством и при непосредственном участии получены новые композиционные материалы, из которых были изготовлены инструментальные, электродные, наплавочные, конструкционные материалы, обладающие высокими эксплуатационными свойствами.

Исследования последних лет имеют большое практическое значение, они направлены на превращение Дальневосточного региона из поставщика сырья в поставщика новых материалов и наукоемких технологий. Профессор А.Д. Верхотуров является создателем научной школы в области электроискрового легирования, под его научным руководством защищены 7 докторских и 19 кандидатских диссертаций. Большое внимание он уделял интеграции науки и высшей школы. До 2009 года был профессором кафедры «Технология металлов и литейное производство» Хабаровского государственного технического университета, с 1982 года до конца жизни являлся профессором Дальневосточного государственного университета путей сообщения.

А.Д. Верхотуров – автор более 700 научных работ, из них 67 авторских свидетельств и 22 монографий.

Анатолий Демьянович занимался большой научно-организационной и общественной деятельностью, был членом двух специализированных советов по защите диссертаций, членом редколлегий журналов «Электронная обработка материалов», «Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета», «Перспективные материалы».

За создание новых электродных материалов для поверхностного упрочнения особо важных деталей А.Д. Верхотурову в 1986 году присуждена премия Совета Министров СССР. Цикл его работ по созданию новых композиционных материалов к 150-летию открытия метода порошковой металлургии отмечен Первой премией им. П.Г. Соболевского. В 1996 году удостоен звания «Заслуженный деятель науки РФ». За плодотворную работу в Российской академии наук Анатолий Демьянович награжден грамотами Президента РАН (в 1999, 2011 гг.), вице-президента РАН (в 2004 г.), Президиума ДВО РАН (в 2001, 2002, 2006, 2007 гг.), орденом Ярослава Мудрого в номинации «Элита науки и образования», рядом медалей и грамот.

Светлая память об Анатолии Демьяновиче Верхотурове навсегда останется в наших сердцах.

*Редколлегия журнала ЭОМ,  
коллеги, ученики*