

ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННАЯ ОБРАБОТКА НЕПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Зарипов, Х.Б. Ашууров

Институт электроники АН РУз,
ул. Буюк ипак йули, 33, г. Ташкент, 700125, Республика Узбекистан, ashurov@aie.uz

Введение

В настоящее время миниатюризация высокотехнологических устройств требует применения различного рода материалов. Эти компоненты часто изготавливаются из хрупких материалов, стекла и керамики [1–4].

Путем горячего прессования получают наиболее высокопрочные материалы из карбида кремния. Однако они дороже получаемых другими методами, что обусловлено невозможностью изготовления деталей сложной конфигурации без дорогостоящей механической обработки алмазным инструментом [5]. Для обработки композиционных материалов – разновидностей керамики – в нынешних условиях прибегают к альтернативным – нетрадиционным методам обработки [6].

В результате анализа развития современных методов обработки нетрадиционных материалов была выявлена тенденция использования различных химически активных сред в процессе обработки и комбинирования методов [7].

Описание эксперимента и ВАХ тока в электролите

Исследования процессов прохождения тока в электролитических средах и обработки композиционных материалов проведены на специально разработанном стенде (рис. 1). Стенд состоит из гальванически развязанного от сети релаксационного генератора, выходное напряжение которого изменяется в пределах 0–400В при максимальном токе нагрузки 10А; системы регулируемого вращения этого электрода с компенсатором давления; системы тонкой подачи электрода-инструмента (ЭИ) на базе шагового двигателя и сосуда с держателем образца.

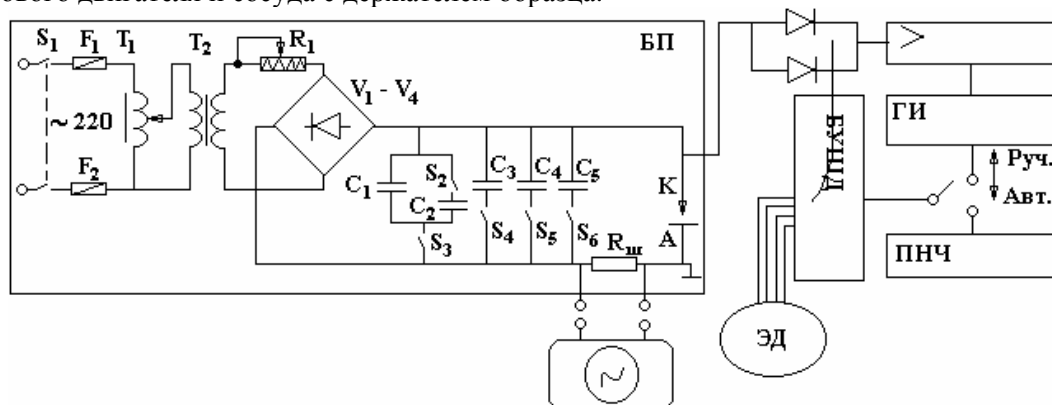


Рис. 1. Экспериментальный стенд для электрических и частотных характеристик тока обработки композиционных материалов. БП – блок питания; > – усилитель; ГИ – генератор импульсов; ПНЧ – преобразователь напряжения частоты; БУШД – блок управления шаговым двигателем; ЭД – шаговый двигатель

Сигнал тока разряда определялся с помощью последовательно включенного в электродную цепь сопротивления $R = 0,5$ Ом, а напряжение измерялось непосредственно на разрядном промежутке. В качестве электролита использовались водные растворы NaOH с различной концентрацией. Межэлектродное расстояние и площадь катода (электрода-инструмента) были фиксированы. Катодом служили вольфрамовые прутки различного диаметра, и площадь катода ограничивалась керамической трубкой с возможностью варьирования в широких пределах. Электрод-инструмент (катод) закреплялся в держателе и с помощью подающего механизма мог погружаться на необходимую глубину в вертикальной плоскости относительно образца, а также перемещаться в горизонтальной плоскости относительно анода.

Измерения частоты оборотов ЭИ проводились с помощью специально разработанного электронного тахометра, состоящего из датчика, преобразующего вращательное движение в электрические импульсы; формирователя прямоугольных импульсов с нормированной длительностью; измерителя частоты импульсов и блока питания.

Анодом служили прямоугольные пластины из меди, поскольку во всех исследованных растворах электролитов ВАХ не зависят от материала, из которого изготовлен анод (свинец, графит, нержавеющая сталь). Они совпадают в пределах погрешности измерений. На рис. 2 представлена динамика изменения тока в электролите при изменении напряжения на межэлектродном промежутке в водном растворе NaOH различной концентрации [8].

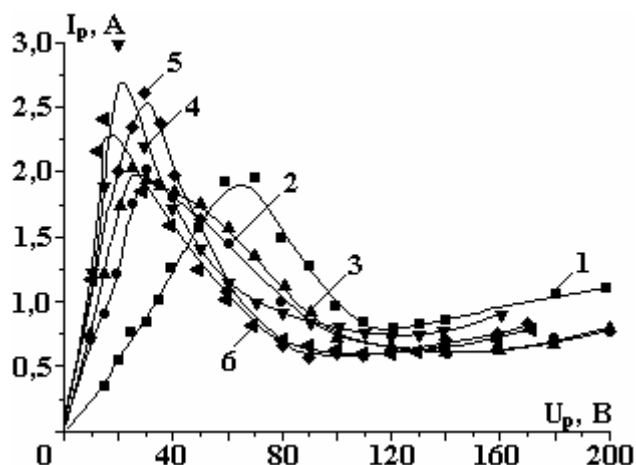


Рис. 2. ВАХ при различных концентрациях электролита NaOH, %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 12; 5 – 18; 6 – 25. $h = 3$ мм, $S_k = 2,38$ мм², $T = \text{const}$

Такой характер поведения ВАХ электролита подобен изменениям вольт-амперных характеристик, если использовать растворы NaCl. На ВАХ NaOH, как и в случае NaCl, можно выделить четыре режима и сделать следующий вывод: плотность тока, при которой возникает первоначальный разряд для данной концентрации электролита, не зависит от величины межэлектродного зазора и площади катода. Это говорит о том, что решающим фактором, определяющим условия протекания тока в электролите, является процесс образования парогазового слоя вокруг катода. Именно от его свойств зависят параметры разряда и плазменной оболочки вблизи катода. В начале фазы 3 в результате интенсификации газовыделений как из объема электролита, так и за счет парообразования из-за роста вкладываемой электрической мощности возникает устойчивая сплошная газовая оболочка, и ток через слой проходит в виде высокочастотных разрядов. В узкой зоне катода образуется плазменный светящийся факел. При ограничении поверхности катода диэлектриком плазменный факел существует независимо от глубины погружения катода в электролит. Он сильно зависит от концентрации и состава электролита вследствие изменения коэффициента поверхностного натяжения электролитических жидкостей. Таким образом, на параметры сплошного газового слоя влияют физико-химические свойства электролита, так как изменение концентрации электролита приводит не только к изменению коэффициента поверхностного натяжения раствора, но и плотности, вязкости, электропроводности, подвижности ионов и т.д. [9].

Этот режим использовался нами в дальнейшем для прошивки отверстий в непроводящих материалах.

Исследования зависимости объемной скорости прошивки стекол от частотных характеристик.

Процесс прошивки стеклянных и керамических пластин осуществлялся на экспериментальном стенде (рис. 1). Образцы устанавливались в держателе, который расположен в ванне с рабочей жидкостью (на рисунке не показана). Автоматическое поддержание межэлектродного расстояния и механической (50–100 мН) нагрузки на обрабатываемые образцы обеспечивалось компенсирующим устройством и демпфером. Все эксперименты проводились при прямой полярности электродов.

Проведены исследования зависимости скорости объемной прошивки стеклянных образцов от частоты оборотов катода. Определено, что существует оптимальная частота оборотов ЭИ, при которой скорость обработки максимальна (рис. 3). В случае постоянства величины вкладываемой электрической мощности и концентрации электролита скорость обработки возрастает с уменьшением

диаметра ЭИ, что можно объяснить различием плотности потока энергии на единицу обрабатываемой поверхности. А рост скорости обработки с увеличением числа оборотов электрода связываем с абразивным эффектом воздействия вольфрамового электрода и ростом интенсивности выноса продуктов эрозии из зоны обработки.

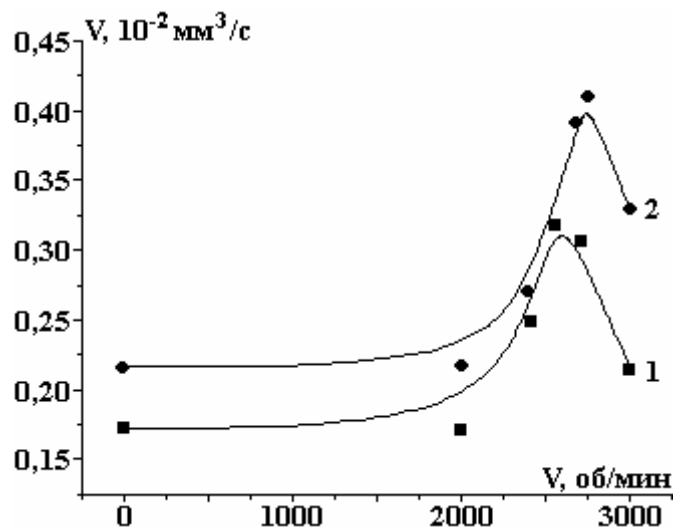


Рис. 3. Зависимость скорости съема от скорости вращения ЭИ в 6% растворе NaOH. $P = 40 \text{ Вт}$, $C = 0,05 \text{ мкФ}$. $d_{эл} (1) - 1,5 \text{ мм}$, $d_{эл} (2) - 0,8 \text{ мм}$

В работе [10] авторы вращению ЭИ приписывают иную роль. В процессе высокотемпературной эрозии стекла удаление материала происходит в области основания электрода. Глубина отверстия иногда ограничивается с областью основания ЭИ [10]. Для решения этой проблемы используется вращение или сканирование ЭИ [11].

Уменьшение скорости обработки при дальнейшем возрастании частоты оборотов ЭИ связано с гидродинамическим эффектом разрушения парогазовой оболочки в результате вращения ЭИ. На это указывает тот факт, что уменьшение диаметра ЭИ смещает зависимость в область больших частот.

Для объяснения механизма воздействия электрического разряда на диэлектрик могут быть использованы результаты исследования зависимости скорости обработки от емкости релаксационного генератора, представленные на рис. 4. Скорость обработки возрастает с уменьшением величины емкости и достигает максимального значения для емкости 0,02 мкФ (этот показатель у раствора NaCl 0,1 мкФ), при которой характерные частоты находятся в области ультразвуковых частот, что подтверждает осциллографические наблюдения. Известно, что стекло хорошо обрабатывается ультразвуковыми методами с использованием абразивов.

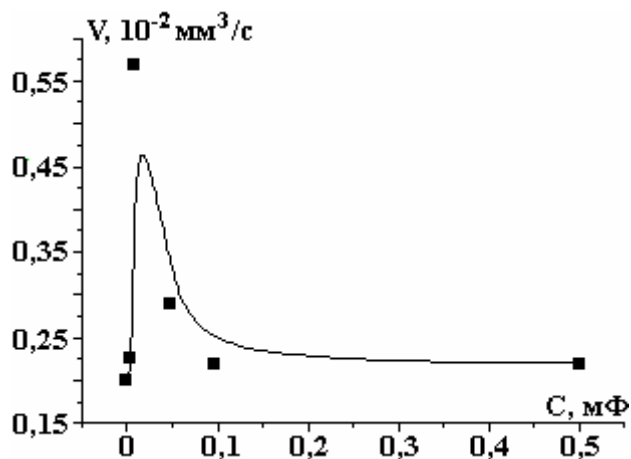


Рис. 4. Зависимость скорости съема от емкости конденсатора в 6% растворе NaOH. $d_{эл} = 1,5 \text{ мм}$, $T = \text{const}$, $P = 40 \text{ Вт}$

В отличие от вышеупомянутых выводов авторов, относительно роли ультразвука при обработке стекол авторы статьи [12], связывают механизм съема со смешиваемостью. Они предлагают вместо NaOH использовать NH₄OH одинаковой концентрации при обработке боросиликатного стекла, предполагая, что ион OH⁻ помогает удалению материала из поверхности.

Авторы работы [13] считают, что увеличение количества Na₂O в составе образца делает поверхность более мягкой. Вследствие этого поверхность будет легче обрабатываться наконечником электрода инструмента.

Вывод относительно роли иона OH⁻, по нашему мнению, существенно преувеличен. Одним из факторов воздействия на процесс обработки наряду с плазмохимическим воздействием, стимулированным высокой температурой, является кавитация, возникающая в результате генерации ультразвуковых колебаний в области катода. Как указывалось выше, в растворе NaOH (по сравнению с NaCl) коэффициент поверхностного натяжения меньше, из-за чего проводимость увеличивается, а сопротивление разрядного промежутка уменьшается. Это приводит к уменьшению постоянной времени разряда RC-генератора и в соответствии с этим – сдвигу характерных разрядных частот в область высоких частот. В связи с этим в области низких концентраций, согласно характеру изменения коэффициента поверхностного натяжения, скорость обработки низка и возрастает с увеличением концентрации.

Один из источников ультразвука при электроэрозионной обработке – прерывание электрической дуги при вращении катода. На рис. 5 это можно пояснить так:

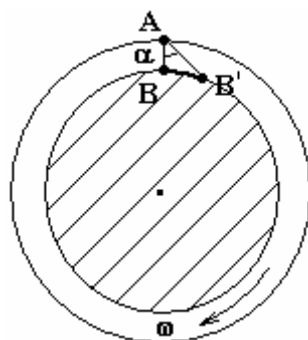


Рис. 5

Заштрихованная часть канала представляет собой вращающийся с угловой скоростью ω катод. В момент времени t точка A на поверхности пленки электролита, являющейся по сути анодом, и B на поверхности катода соединены микродугой. В момент времени $t' = t + \Delta t$ точка B перемещается в положение B' . При этом создаются условия для разрыва дуги. В соответствии с соотношением:

$$K = \operatorname{tg} \alpha = BB'/AB = R \cdot \omega \cdot \Delta t / h$$

получаем

$$\Delta t = K \cdot h / (R \cdot \omega).$$

Например, для $h = 0,01$ мм, $R = 1$ мм, $\omega = 40$ с⁻¹ имеем $\Delta t = 2,5 \cdot 10^{-4}$ с (секунд). Здесь K – число порядка 0,1. Таким образом, $\Delta t = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с. Соответствующая частота $f = 1/\Delta t = 40$ кГц.

Заключение

Установлено, что в режиме образования плазменной оболочки вблизи катода в электролитной среде возможна обработка неэлектропроводящих материалов. Исследовано влияние на скорость обработки этих материалов таких технологических параметров, как частота вращения электрода инструмента и емкость релаксационного генератора. Показано, что скорость прошивки зависит от частоты релаксационного генератора и частоты оборотов электрода инструмента. Вышеизложенные расчеты и факты свидетельствуют о том, что у комбинированной электроэрозионно-электрохимической обработки есть и ультразвуковые составляющие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belloy E., Sayah A., Gijss M.M. Micromachining of glass inertial sensors. *J. Micromech. Microeng.* 2002, **11**, 85–90.

2. Bien D.C. S., Rainey P.V., Mitchell S. J. N., Gamble H.S. Characterization of masking materials for deep glass micromachining. *J. Micromech. Microeng.* 2003, **13**, S34–40.
3. Yagyu H., Sugano K., Hayashi S., Tabata O. Micropowder blasting with nanoparticles dispersed polymer mask for rapid prototyping of glass chip. *J. Micromech. Microeng.* 2005, **15**, 1236–1241.
4. Zhang H., Guo H., Chen Z., Zhang G., Li Z. Application of PECVD SiC in glass micromachining. *J. Micromech. Microeng.* 2007, **17**, 775–780.
5. *Ceramics and Society*. Ed. R.J. Brook. Faenza: Techna, 1995. 158 p.
6. *Role of Ceramics in a Self-Sustaining Environment*. Eds. R. Pampuch, K. Haberko. Faenza: Techna, 1997. 206 p.
7. June –Ho, Young –Hag Koh, Hyoun-Ee Kim. Densification and Mechanical Properties of titanium Diboride with Silicon Nitride as a Sintering Aid. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, **82**(11), 3037–3042.
8. Abdulkarimov E.T., Mirkarimov A.Sh., Zaripov A.A. Electroerosion treatment of dielectric materials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(2), 77–82.
9. Абдукаримов Э.Т., Миркаримов А.М., Зарипов А.А. Исследование электрического разряда в водном растворе электролита. *Uzbek Journal of Physics*. 2003, **5**(1), 52–57.
10. Tokura H., Kondoh I., Yoshikawa M. Ceramic material processing by electrical discharge in electrolyte. *J. Mater. Sci.* 1989, **24**, 991–998.
11. Gautam N., Jain V.K. Experimental investigations into ECSD process using various kinematics. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 1998, **38**, 15–27.
12. Smith R.D., Corbin P.E. Attack of glasses by alkaline solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 1949, **32**, 195–198.
13. Scholze H. *Glass Nature, Structure and Properties*. New York: Springer-Verlag, 1990. P. 293–294.

Поступила 25.10.10

Summary

The authors of the article put forward the combined electrical discharge (EDM) method of processing of composite non-conductive materials. The article sheds light on the study of electric discharge in water electrolyte solution, comparison of electrolytes and their strength, as well as the study of electrical and mechanical characteristics of processing of different dielectric materials.

GENERATION OF FERROMAGNETIC MICRO- AND NANOPARTICLES BY LASER AND MECHANICAL MILLING METHODS

Č. Sipavičius*, K. Mažeika*, J. Padgurskas**, P. Vaitiekūnas***, A. Žunda**

*State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology,
Savanoriu ave. 231, LT-02300, Vilnius, Lithuania, sipp@ar.fi.lt

**Lithuanian University of Agriculture, Studentų 15, LT- 53362, Kaunas, Lithuania

***Vilnius Gediminas Technical University, Saulėtekio 11, LT- 02040, Vilnius, Lithuania

Introduction

Dispersive, fine structured or nanostructured materials and nanoparticles are usually produced by complicated and expensive methods. Various ways to produce nanostructured materials have been in usage, among them chemical synthesis, destruction of wires by a strong electric current, spraying of a special liquid, melting, and laser methods such as surface processing, ablation, etc. The application of a laser makes possible to obtain nanostructured materials with the composition close to that of the initial material [1].

Nowadays, for the production of nanocrystalline materials, laser methods – ablation, surface evaporation, laser cutting as well as others – are widely used [2]. These methods can be employed to obtain even very small (3–10 nm) nanoparticles suitable to make qualitative colloids [3, 4].

This article describes the method of laser cutting applied for the generation of small particles when particles of different sizes are formed in the gas flow during the steel cutting process [1]. In addition, it demonstrates that the particles formed in the gas flow can be separated, at their size, using the cyclone and fine synthetic cloth as well as analytical filters [5].

Experimental methods

Laser cutting in the optimal cutting regime of the strips of stainless steel 7C27Mo2 (SANDVIK) of the thickness of 0.2–0.6 mm was used to generate particles. The LIT-100M laser was applied. The original material was processed with 2 ± 0.6 ms Nd:YAG laser pulses having 150 ± 3 Hz frequency and the overall power of up to 250 W. The radiation was focused onto a 0.18–0.25 mm diameter area. To manipulate the laser beam and to transmit it to the cutting zone, the principle of the flying zone was applied [2]. In the experiments, the average power of 100–150 W was used. The average cutting velocity was 100 cm/min. The airflow was directed to the cutting zone applying the conical nozzle whose diameter of opening was 0.8–1.2 mm. The pressure of gas before the nozzle was 0.35–0.6 MPa. A scheme of the laser generation of micro-and nanoparticles is presented in Fig.1. The larger particles at the size of micrometers were deposited in the chamber and the cyclone (2 and 3 in Fig. 1). Such particles were further processed by the planetary mill Pulverisette 6, with the balls of wolfram carbide of 15 mm and steel balls of 5 mm.

The phase composition of the initial material and that of the particles was determined using Mössbauer spectroscopy. Mössbauer spectra were measured in the transmission regime at room temperature using $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source. To find relative contributions of different iron compounds ($\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$, magnetic Fe_3O_4) and $(\text{FeCr})_3\text{O}_4$ phase or superparamagnetic particles, the corresponding sub-spectra were fitted to the experimental spectra.

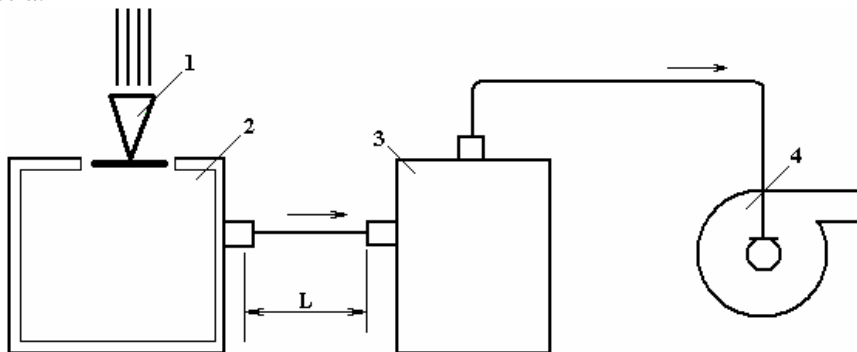


Fig. 1. Scheme of laser generation of micro- and nanoparticles: 1 – laser beam, 2 – chamber, 3 – cyclone, 4 – pump, L – tube length

Results and discussion

The generation of micro- and nanoparticles using laser cutting takes place when particles are formed from the melt in the cut slit in the gas flow.

Optimal cutting regime and separation of small particles

The largest effect of laser cutting is obtained at the optimal power of the laser and the pressure of gas before the nozzle. The particles of micro-nanosizes formed in the slit oxidize in the gas flow when they move away from the cutting zone [1, 6]. The particles of up to 100 μm are deposited in the chamber and the cyclone (Fig. 1), while the particles of 1 μm -10 nm are found in the cascade filters [5], which can be used for the production of tribosuspensions.

A more detailed picture of the processes in the chamber and the cyclone is shown in Fig. 2. The heavier particles, which make up about 40–45% of the generated particle mass, are deposited in the chamber (Fig. 2,a). The distance between the chamber and the cyclone may be changed, which influences the transfer of particles to the cyclone. For the distance (tube length) of 0.5 m the flow of particles in the cyclone was spiral-like assisting the deposition of other 20–25% of the heavier particles on the bottom and the buffer filter of the cyclone. The second cascade filter (9, Fig. 2,b) is synthetic and traps 10–15% of the particles smaller than 10 μm . The particles found in the chamber and the cyclone are of 10 μm – 100 μm and can be further milled to decrease their dimensions.

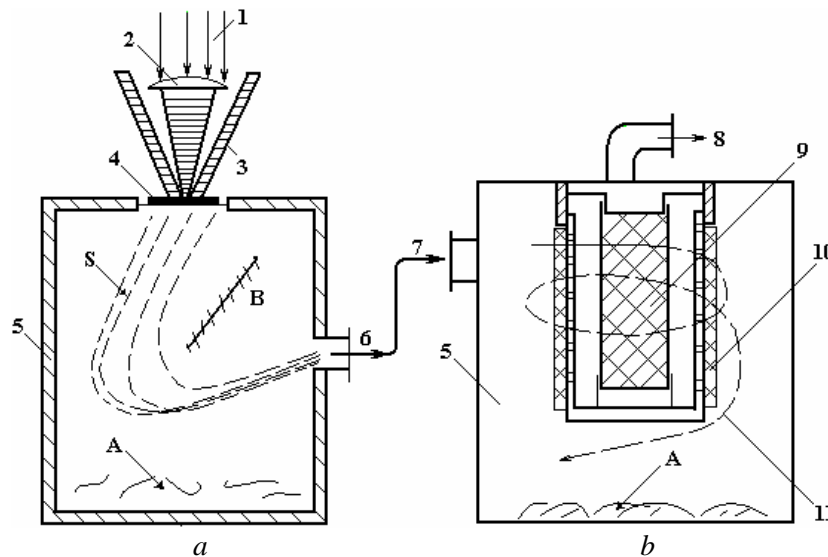


Fig. 2. Distribution of particles in the airflow receding from the destruction zone of material: 1 – laser beam, 2 – lens, 3 – nozzle, 4 – destructed material, 5 – chamber(a) and cyclone (b), 6 – outlet flow, 7 – inlet flow, 8 – outlet flow of small particles, 9 – filter of cascade II, 10 – buffer filter, 11 – whirlwind flow of particles, A – site of deposition of large particles, B – reflector, S – flow of particles

Modeling of air-particle flow

The formation of particles, their size and further deposition depend both on the processes of laser cutting that are influenced by the changes in the laser power, dynamics of the technological gas flow and nozzle parameters and on the distance between the particles flown in the system.

The dynamics of the gas flow is essential for laser cutting. Therefore, the characteristics (velocity, pressure) of the gas flow in the opening of the nozzle, between the nozzle and the surface of the destroyed material, and on the other side of the slit were studied [7]. The optimal cutting regime is achieved when only a minimal amount of erosion products remains on the cut edge. The optimal regime is obtained at the gas pressure of 3.5–6.0 bars and the sufficient power of the laser beam.

The flow of a technological gas in conical nozzles and below the slit of the cut was modeled. The experiments with the nozzles of real dimensions using flows with the glycerin and water particles were made (Fig. 3) [8]. In the ring nozzles, it was possible to form the flow with the highest average velocity in the opening of the nozzles, therefore those nozzles could be most effective for working conditions. The outlet opening of the ring nozzle between $d=8\text{mm}$ and $d_0=10\text{mm}$ formed the ring-like gas flow (Fig. 3,a). The comparison of flows shown in Fig. 3,a and b allowed us to state that in ring flow the particles below the slit move visually faster compared with those in the cylindrical flow. The area of the flow (A) is more outspread. (Fig. 3,b). The parameters of the gas flow have a bigger effect on the quality of laser cutting because the liquid metal from the cutting slit is removed by the effective gas flow formed by the nozzle.

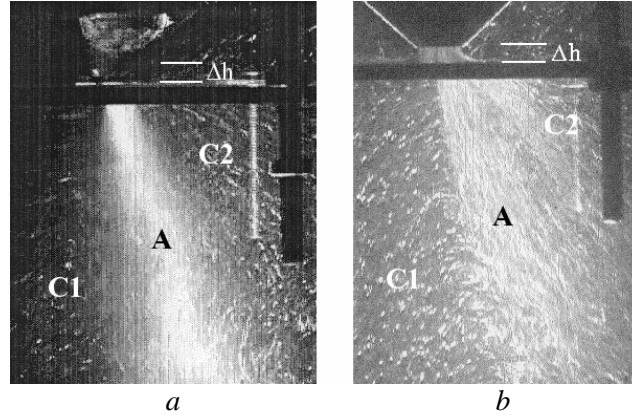


Fig. 3. Gas flow visualization behind the obstacle: a) ring flow (flow velocity $U_o > 100$ m/s, and b) cylindrical flow (flow velocity $U_o \sim 50$ m/s), A – the main jet, C1, C2 – recirculation regions, the inner angle of conical nozzles $2\alpha = 70^\circ$, $d_0 = 10$ mm, the slot $d_1 = 1.2$ mm, $\Delta h = 2.0$ mm

In another study, the airflow in the tube of the 30 mm in diameter was modeled, with the distance between the cutting place and the particle collection place being 0.5, 1.0 and 3.0 m. The scheme used for simulation is shown in Fig. 1. The results of the simulation in case of the 3.0m length tube, with the inlet velocity of 80m/s, are presented in Fig. 4. The finite volume method was used for the numerical solution of two-dimensional differential equations which can be presented in a generalized form [9, 10]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Phi) + \text{div}(\rho\vec{V}\Phi - \Gamma_\Phi \mathbf{grad}\Phi) = S_\Phi, \quad (1)$$

where t is time, s, ρ is the density, kg/m^3 , Φ is the dependent variable ($\Phi = 1, u, v, k, \varepsilon$ are, respectively, continuity equations, velocity components in x and y directions, m/s, kinetic energy of turbulence and its dissipation rate); \vec{V} is the velocity vector, m/s, Γ_Φ is the exchange coefficient, S_Φ is the source term for variable Φ , $k = (u^2 + v^2)/2$ in the case of two dimensions. The coefficient Γ is the sum of coefficients of laminar and turbulent exchange:

$$\Gamma_\Phi = \Gamma_{l\Phi} + \Gamma_{t\Phi}, \quad (2)$$

which in PHOENICS CFD [9] is expressed using density ρ and laminar and turbulent viscosity, ν_l and ν_t , by the expression

$$\Gamma_\Phi = \rho(\nu_{l\Phi} + \nu_{t\Phi}). \quad (3)$$

The additional turbulent viscosity [9] is:

$$\nu_t = 0.09 k^2/\varepsilon. \quad (4)$$

The partial differential equations for k and ε are solved using a standard k - ε turbulent model. The kinetic turbulent energy is about 70 at the wall and 52 in the center of the tube at the inlet (Fig. 4). It decreases to the values of 43 and 15 along the whole tube length (3 m).

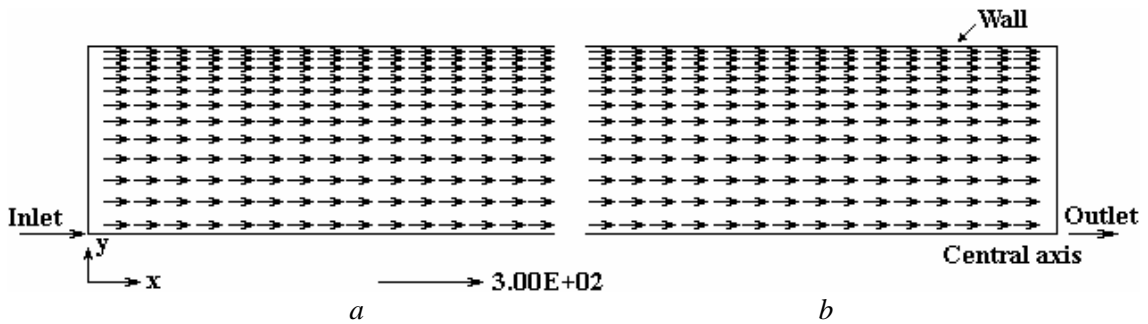


Fig. 4. Velocity vectors: a) at the inlet of the tube (tube section length is 0.5 m (0 – 0.5 m)); b) at the outlet (2.5–3.0 m) of the tube; the tube length is 3.0 m, diameter – 0.03 m, inlet velocity is 80.0 m/s; velocity vectors scale is 300.0 m/s (velocity profile at the outlet: $v_{min} = 51.5$, $v_{max} = 92.7$ m/s)

Modification of materials by other methods

When using laser cutting for the generation of micro- and nanoparticles, only 20% of the particles were collected in the filter cascades. The rest 80% of the collected particles were larger than 1 μm . To increase the production of nanoparticles those particles were milled using the planetary ball mill [11]. The duration of milling was up to 5 hours. For the milling, 10 and 25 wt. % of the particles of such soft materials as Zn and Sn (which can be advantageous for tribological purposes) were added to those generated by laser cutting.

Studies of Mössbauer spectra of collected and milled particles

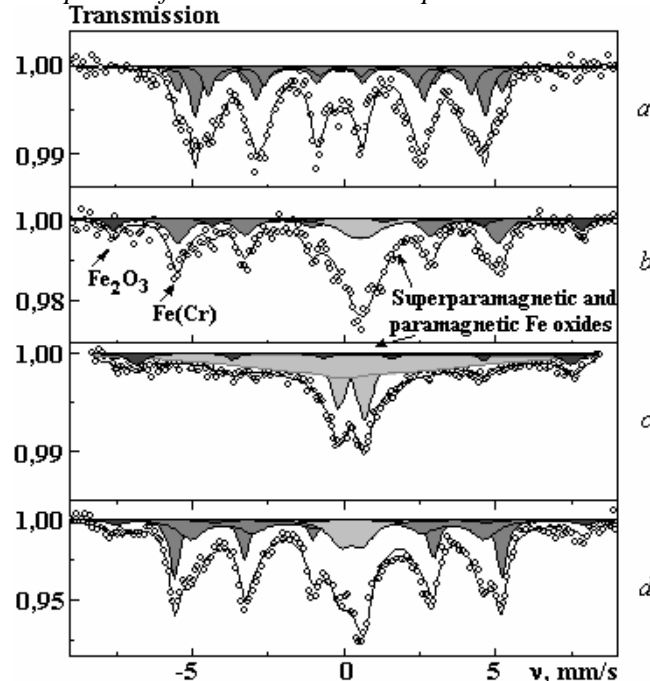


Fig. 5. Mössbauer spectra of: a) initial steel, b) particles produced by laser cutting (cascade I of filters), c) particles produced by laser cutting (cascade of filters IV), d) milled particles with 10% wt Zn

Mössbauer studies revealed changes in the composition of the material collected in different filter cascades (Fig. 5,b,c). In cascade I, the material usually contained a large amount of the initial material (Fe, Fe(Cr)). As in the following cascades, with the increase of the degree of oxidation, the material turns to be composed mainly of magnetite and becomes superparamagnetic [12]. In the Mössbauer spectra of the material collected in cascade IV, the superparamagnetic contribution of nanosized particles (<10 nm) was evident. After milling the particles produced by laser cutting, together with those of Zn and Sn, the changes in Mössbauer spectra were observed (Fig. 5,d). The changes indicated chemical alloying and the interaction between the particles of different chemical compositions.

Conclusions

The method of the laser generation of particles, laser cutting suitable for the generation of particles of different dimensions and chemical compositions, close to those of the initial material, has been proposed. The parameters of the laser beam and the gas flow, which makes it possible to generate micro- and nanoparticles, have been determined. The particle modification with aluminium and zinc by milling has been performed. The modelling data have confirmed that the most effective generation of small particles from the liquid metal state in the cutting slit is when using nozzles that form ring flows.

Acknowledgements

This research was funded by the Research Council of Lithuania, AUT-11/2010.

REFERENCES

1. Amulevichius A., Daugvila A., Davidonis R., Sipavichius Ch.. Chemical Compositions of Nanostructured Erosion Products Produced upon Laser Cutting of Steel. *The Physics of Metals and Metallography*. 1998, **85**(1), 84–89.
2. Sipavičius Č., Mažeika K., Vaitiekūnas P., Davidonis R., Daugvila A. The Laser – Generated of Micro – Nanoparticle Application in Lubricating Suspensions. *Proc. of the International Conference BALTRIB'2009, 19–21 November 2009*. Lithuanian University of Agriculture, Kaunas. 2009. P. 87–91.

3. Račiukaitis G., Jasinevičius S., Brikas M. and Balickas S. Picosecond lasers in micromachining. *Proc. 22nd International Congress ICALEO*. LIA. 2003. P. 134–141.
4. Schaeffer R. Laser Micromachining of thin Metals D. Proc. of the 23rd. *International Congress ICALEO, San Francisco, USA, 4–7 October 2004*. LIA publ.# 597 ISBN # 0-912035-77-3, **97**, pos. 2105.
5. Sipavičius Č., Mažeika K., Vaitiekūnas P., Padgurskas J. Laser Method for Generation of Micro- and Nano-Particles and their Selection in Gas Flow. *Abstracts of the 4-th International Conference “Laser Technologies in Welding and Materials Processing”, 26–29 May 2009. Katsiveli, Crimea, Ukraine. 2009*. P. 41–42.
6. Sipavichius Ch., Shlezhas R., Amulevichius A. Dynamic of auxiliary gas outflow under laser cutting: models and the experiment. *Proceedings of SPIE, “Progress in Research and Development of High-Power Industrial CO₂ Lasers”*. 2000, **4165**, 244–251.
7. Amulevichius A., Daugvila A., Davidonis R., Sipavichius Ch. Determination of optimal regime of laser cutting by composition of erosion products. *Proceeding. of SPIE*. 1998, **3688**, p. 196–200.
8. Sipavichius Ch., Shlezhas R., Vaitekunas P. Investigation of gas stream outflow from conical nozzles in process of laser cutting. *Proceeding of SPIE*. 1998, **3688**, p. 144–151.
9. Spalding D.B. 2002. PHOENICS 3.5 VR CFD codes. Available from the Internet:<http://cham.co.uk/>
10. Vaitiekūnas P., Šaimardanova J., Markevičius A., Katinas V., Numerical simulation of hydrothermal processes in lake Druksiai. (5. the two-phase model). *Energetika*. 2004, (4), 58–62 (in Lithuanian).
11. Mažeika K., Reklaitis J., Lujanienė G., Baltrūnas D. and Baltušnikas A.. Modification of nanocrystalline magnetite by milling. *Lithuanian Journal of Physics*. 2006, **46**(4), 451–457.
12. Amulevičius A., Baltrūnas D., Daugvila A., Davidonis R., Mažeika K., Remeikis V., Sipavičius Č., Undzėnas A. Lazer-induced iron oxidation. *Lithuanian Journal of Physics*. 2009, **49**(2), 221–227.

Received 01.11.10

Summary

The generation of micro- and nanoparticles using laser cutting of steel strips of the thickness of 0.2–0.6 mm and the separation of particles according to their size were studied. Under optimal cutting conditions (laser power, gas pressure before the nozzle), the cutting quality is good when a small amount of fully oxidized erosion products at the cut edge of a slit is obtained. The study showed that the cascade filter system can be used to separate the particles up to nanometer dimensions. The simulation of the gas flow can be used to create optimal conditions for collecting generated particles of the required dimensions. The modelling data confirmed that small particles from the liquid metal state in the cut slit are generated most effectively using nozzles forming ring flows. The larger particles modification with aluminium and zinc by milling was performed.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭРОЗИИ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

П.С. Гордиенко^{*}, А.Д. Верхотуров^{**}, В.А. Достовалов^{***}, И.Г. Жевтун^{*},
Е.С. Панин^{*}, Л.А. Коневцов^{****}, И.А. Шабалин^{*}

**Институт химии ДВО РАН,*

пр. 100-летия Владивостоку, 159, г. Владивосток, 690022, Россия,

gordienko_pavel@mail.ru, jevtun_ivan@mail.ru

***Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,*

ул. Ким-Ю-Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия, dmitry@ivep.khv.ru

****Дальневосточный государственный технический университет (ДВПИ им. Куйбышева),*

ул. Пушкинская, 10, г. Владивосток, 690990, Россия,

dostovalov2001@mail.ru

*****Институт материаловедения ХабНЦ ДВО РАН,*

ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, konevts@narod.ru

Введение и постановка задачи. За более чем двухсотлетний период исследований электрических разрядов в газах определены физические основы этих явлений. Электрическая искра характеризуется образованием высокоионизованного канала и высоким давлением; процессы в канале принято относить к нестационарным термическим дугам, которые гаснут вследствие малой мощности источника. Электрическая дуга представляет собой совокупность областей, сложных по структуре, ионному составу, балансу энергии, она образуется при относительно больших токах между электродами и при довольно низком напряжении горения (катодное падение напряжения от 30 В), однако при этом эмиссия электронов с катода составляет не менее (10^3-10^7) А/см² [1].

Вольт-амперная характеристика газового разряда между проводящими электродами зависит от их геометрии, и переход одного вида разряда в газе в другой осуществляется изменением напряжения и тока между ними. Механизм возникновения искры и ее переход в стационарную дугу описаны в работах [2–4].

Возможно возбуждение электрического разряда при контакте электродов. В момент контакта происходят нагрев приповерхностной области, испарение (при определенной плотности выделенной энергии), термоэмиссия электродов, которая и является основной предпосылкой для возникновения искры и дуги при определенном падении напряжения на соответствующих участках межэлектродного промежутка. Приэлектродные области дуги (анодная и катодная) и ее основной столб достаточно исследованы и представлены, например, в [1, 2].

В середине 1960-х годов Л. Н. Джермер [5, 6] отмечал, что если расстояние между электродами меньше длины свободного пробега электронов, то проявляется особый вид пробоя – без образования лавины электронов. Это происходит за счет холодной эмиссии электронов с катода, которая в свою очередь зависит от шероховатости материала электрода и напряженности электрического поля. Считается, что такие электрические дуги зажигаются при потенциалах до 30 В.

В 1943 году Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко исследовали физические процессы при искровых и дуговых разрядах в межэлектродном промежутке и предложили использовать эти явления для обработки материалов.

При образовании искры температура в зоне пробойного канала достигает 10 000°С, а во время дуговых процессов – приблизительно 4000–5000°С. В связи с этим процессы, протекающие в искре и дуге, могут отличаться друг от друга по электродинамическим и термокинетическим параметрам. В момент пробоя состав среды межэлектродного промежутка меняется и зависит от ее химического состава, продуктов эрозии электродов, а также от их химической связи. Если физиков интересовали в основном процессы, происходящие в зоне пробоя, то материаловедов – поведение материалов электродов в этой зоне, массоперенос между электродами и изменение фазового и химического состава, физико-химических свойств поверхностных слоев и др.

В 1946 году Б.Р. Лазаренко показал, что при некоторых условиях суммарный эффект эрозии электродов при электроискровой обработке представляет собой сумму эрозионных эффектов от единичных импульсов [7, 8], то есть закономерности физико-химических процессов эрозии материалов при единичном пробое распространяются на весь интегральный процесс:

$$Y_u = \sum_{i=1}^n Y_i, \quad (1)$$

где Y_u – интегральная величина эрозии электродов; Y_i – величина эрозии за один импульс. В определенном приближении это положение было подтверждено экспериментально, но в 1950–1960-х годах в работах И.С. Степальникова, И.Г. Некрашевича, И.А. Бакуто, М.К. Мицкевича, Б.Н. Золотых, Ю.А. Мордвинова, А.И. Круглова и др. показано, что выдвинутое Б.Р. Лазаренко положение часто нарушается.

На протяжении более чем полувека материаловеды пытались установить взаимосвязь интегрального эффекта эрозии, теплофизических свойств материалов электродов с суммарной энергией, выделяющейся в межэлектродном пространстве. Большинство экспериментальных результатов рассматривалось без учета термохимических процессов в межэлектродном пространстве. Эти процессы приводят к тому, что после воздействия искры или дуги химический состав материала в локальных областях и его теплофизические, эрозионные свойства изменяются, поэтому нарушение закономерности (1) вполне объяснимо.

Существующие модели процессов, происходящих в межэлектродном пространстве при наличии электродов из различных металлов и сплавов при электроискровом легировании (ЭИЛ), рассматривают с учетом термодинамических свойств материалов электродов и свойств межэлектродной среды (газа, жидкости). Предложены и экспериментально обоснованы различные критерии взаимосвязи термоэлектроэрозионной стабильности электродных материалов. В работе [9] сделана попытка установить взаимосвязь между величиной эрозии материалов и длительностью импульсов при постоянной суммарной энергии, передаваемой электродам с определенными параметрами теплопроводности и температуропроводности. Полученные к настоящему времени многочисленные экспериментальные данные по легированию твердых сплавов различными металлами и сплавами [10] относятся в основном к определению величин массопереноса материалов электродов с технологическими режимами ЭИЛ. Предложено оценивать кинетику массопереноса материалов электродов с учетом их теплоемкости, плотности, теплопроводности и температур плавления и кипения (критерий Л.С. Палатника) [11]. Подавляющее большинство данных по ЭИЛ получено при условии проведения эксперимента в воздушной атмосфере, что значительно усложняет их анализ. В межэлектродном пространстве интенсивно происходят не только термоэлектрические, но и термохимические процессы и взаимодействия элементов материала электродов между собой и с химическими элементами газовой атмосферы (кислородом, азотом и др.) с образованием низкотемпературной плазмы. Зная температурные условия в межэлектродном пространстве, элементный, фазовый состав материалов электродов и используя диаграммы состояния (например, «металл – металл» или «оксид – оксид»), можно прогнозировать ожидаемый состав получаемых конечных продуктов термохимических реакций, формируемых на поверхности электродов.

По нашему мнению, наиболее сложной задачей является обоснование модели формирования структуры и текстуры поверхностных слоев и лунок на электродах при электрическом пробое межэлектродного промежутка. Существует несколько феноменологических гипотез, теорий образования лунок на поверхности электродов [12, 13]. Многие исследователи пытаются установить количественную взаимосвязь между длительностью воздействия искры или электрического импульса и длительностью τ с общей энергией Q (Дж), отнесенной к поверхности электродов, с учетом параметров материалов электродов (теплоемкости, температуры плавления, теплоты плавления, теплоты испарения) и количественных данных массопереноса материалов с анода на катод и с катода на анод.

Были предприняты попытки оценить общие потери на эрозию материала катода и анода [9]. Даже в модельных экспериментах по действию единичного разряда различной длительности и энергии на материалы не ставилась задача рассмотреть влияние локальной мощности V_d (в расчете на единицу объема (dV_d/dV) или на единицу поверхности (dV_d/dS)), в том числе и на образование лунок на их поверхности. Скорость распространения тепла в материалах в явном виде не присутствует в классических уравнениях и законах теплопередачи и теплопроводности, сформулированных еще в начале XIX века Ж. Фурье. В связи с этим многие наблюдаемые явления теплового воздействия на материалы качественно и количественно характеризуются по конечному результату – массопереносу и эрозии материалов электродов. До настоящего времени в работах по ЭИЛ недостаточно полно рас-

смотрены процессы и механизмы образования лунок на электродах. Массоперенос с электродов является фундаментальным параметром для материаловедения, он входит в эмпирические критерии оценки процесса ЭИЛ [11].

В данной работе предлагается подход к созданию качественной модели распространения энергии, поглощаемой материалами за определенный промежуток времени, при импульсном электрическом воздействии с учетом скорости распространения фононов в материалах.

Обсуждение теоретических положений. Протекающие процессы в межэлектродном пространстве при наложении электрического поля на электроды представляют сложные физические явления. Экспериментально доказано распределение электрических потенциалов в газовом столбе между анодом и катодом, описаны процессы возникновения искры, в том числе и при малых длинах разрядного межэлектродного промежутка, когда основную роль играют термоэлектрические явления на электродах [1]. Напряжение пробоя для газовых сред в однородных электрических полях зависит как от межэлектродного расстояния, так и от давления газовой среды – это известный закон Пашена [14]. На величину напряжения пробоя оказывают влияние природа материала, облучение межэлектродного промежутка электромагнитным излучением различных видов.

В теории электрических разрядов эрозия материалов электродов, перенос вещества между электродами не являются задачами, требующими изучения в первую очередь, тогда как во всех работах, связанных с ЭИЛ, это основные объекты исследования.

При исследовании изменений структуры электродов в процессе ЭИЛ целесообразно ввести некоторые ограничения и понятия в модель самого эксперимента. Во-первых, используются два электрода из одного материала – анод и катод – с различным соотношением площадей S_k/S_a , где S_k – площадь сечения катода; S_a – площадь сечения анода с минимальным расстоянием между электродами L (рис. 1). Данное расстояние определяется условиями генерации носителей в электрическом поле, и оно может быть меньше или в несколько раз больше длины свободного пробега электронов в данной газовой среде.

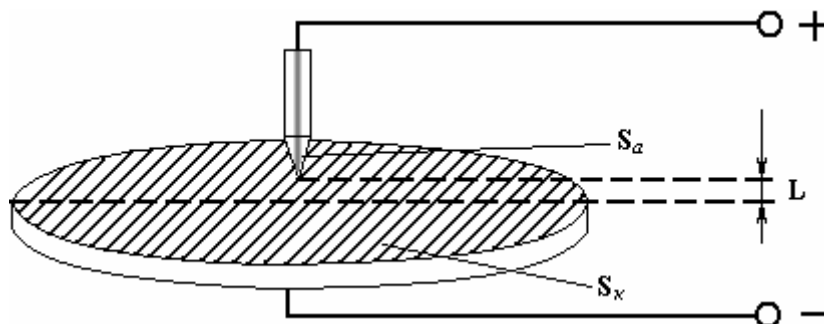


Рис. 1. Упрощенная электрическая схема электроискрового легирования

Во-вторых, если расстояние между электродами меньше длины свободного пробега электронов, инжектируемых с поверхности катода, возможно образование так называемых коротких дуг (по теории Л.Н. Джермера) при небольших значениях потенциала между электродами. Энергия, передаваемая в первый момент анодному материалу инжектируемыми с катода электронами, может привести к его поверхностному испарению, что, как уже было сказано, вызовет увеличение локального давления в межэлектродном пространстве и формирование объемного пространственного положительного заряда. Это происходит в результате ионизации испарившегося материала анода электронами, инжектируемыми с катода, а появление пространственного положительного заряда становится причиной увеличения напряженности электрического поля у катода и повышения эмиссии электронов, что в конечном итоге приводит к формированию микродуг.

В-третьих, согласно классическому представлению, если расстояние между электродами значительно превышает длину свободного пробега электронов, инжектируемых с катода, то в межэлектродном пространстве формируются три области: катодная, анодная и столб дуги. В таких случаях наибольшее падение потенциала наблюдается в прикатодной области.

В-четвертых, в анализируемой эквивалентной электрической схеме (рис. 2) энергия, выделяемая на каждом элементе, будет пропорциональна току и напряжению, причем в этой системе необходимо рассматривать так называемые переходные сопротивления «катод – межэлектродное пространство» и «анод – межэлектродное пространство». Так как площадь сечения анода (электрода) меньше катода, то при одних и тех же удельных значениях электрического сопротивления материала электродов при протекании тока на анодный материал будет приходиться большая доля электрической энергии. В рассматриваемой системе только сопротивления материалов анода и катода можно счи-

тать известными. Что же касается остальных элементов системы, то их сопротивления зависят от величины тока в системе и являются нелинейными.

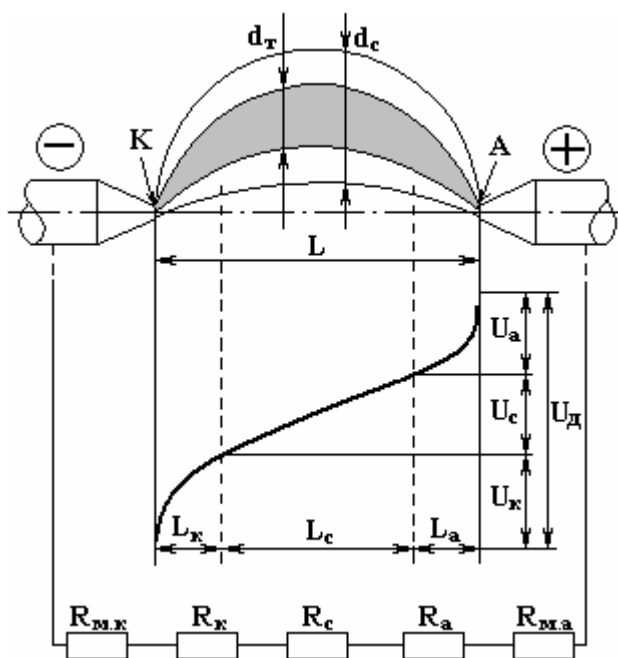


Рис. 2. Распределение потенциалов в межэлектродном промежутке и эквивалентная электрическая схема: K – катодная область; A – анодная область; d_k – токоведущий диаметр; d_a – диаметр светимости; U_d , U_a , U_c , U_k – напряжение межэлектродное, в прианодной области, в столбе дуги и в катодной области соответственно; L_k , L_c , L_a – длина дуги прикатодной области, столба дуги и прианодной области соответственно; $R_{m.k}$ – электрическое сопротивление материала катода; R_k – переходное сопротивление прикатодной области; R_c – электрическое сопротивление столба дуги; R_a – электрическое переходное сопротивление прианодной области; $R_{m.a}$ – электрическое сопротивление материала анода

На данный момент не создана феноменологическая модель, учитывающая скорость распространения тепла в материалах электродов, не описаны и процессы эрозии электродов, зависящие от этого параметра.

Таким образом, при рассмотрении поведения электродов в процессе поглощения энергии внешнего источника питания в замкнутой электрической системе в рамках феноменологической теории необходимо учитывать и скоростные характеристики распространения энергии в веществах. Скорость подвода энергии к электропроводящим материалам определяется скоростью распространения электромагнитных волн в данном материале. Можно предположить, что поглощение энергии на локальных участках электрода при прохождении тока осуществляется с такой же скоростью. Что же касается скорости распространения энергии (тепла) от зоны воздействия, то она в предлагаемой феноменологической модели определяется скоростью распространения фононов (скоростью звука) в данной среде. Поглощение энергии излучения из зоны пробоя электродами в данной модели не рассматривается.

В связи с вышеизложенным предположением весьма важно определить, как реагирует материал на скорость подвода энергии (мощность) в его локальный объем. Критическая величина скорости распространения тепловой энергии по предложенной модели зависит от скорости распространения фононов (скорости звука) для данного материала.

Классическая зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц (двух атомов) в веществе от расстояния между ними представлена на рис. 3. В термодинамическом равновесном состоянии расстояние между атомами (частицами) равно r_0 , а энергия их взаимодействия – E_0 . С увеличением энергии, поглощенной веществом, растет амплитуда колебаний атомов, при этом изменяется r_0 . При передаче атому B энергии выше энергии связи атома для данного вещества (в расчете на один атом – $E_{д.а}$) произойдет диссоциация, то есть атом B окажется свободным. При поглощении атомом B энергии $E_{д.а}$ минимальное расстояние, на которое могут сблизиться атомы, равно r' . Перевод атомов в «свободное» состояние в реальных экспериментах может быть реализован двумя способами:

- передача энергии атомам в результате поглощения энергии электромагнитного излучения с соответствующими частотами и интенсивностями;
- «механическое» смещение атома B по отношению к A со скоростью, превышающей скорость распространения фононов в данном материале.

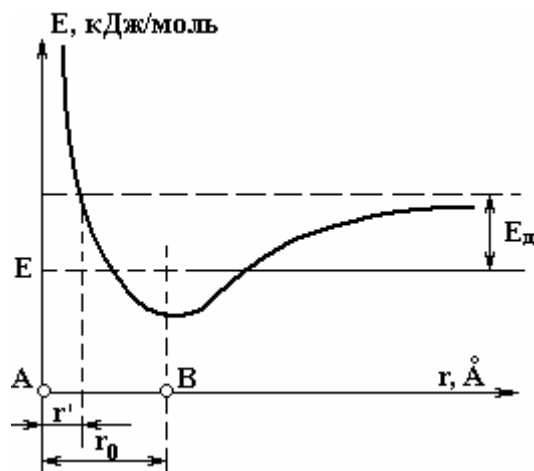


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия атомов E от межатомного расстояния r . E_d – энергия диссоциации; E – энергия взаимодействия в равновесном состоянии; A, B – атомы вещества; r' – минимальное расстояние между атомами (частицами), при котором энергия их взаимодействия достигает значения энергии диссоциации E_d ; r_0 – расстояние между атомами (частицами) в равновесном состоянии

Первый способ реализуется с применением лазерного излучения, реализация второго наблюдается при механическом взаимодействии двух материальных тел, частиц в том числе, например при соударении налетающих друг на друга частиц с определенной скоростью. Кинетическая энергия движущейся частицы (тела) передается частицам (атомам) мишени. В зависимости от физико-механических свойств материалов происходит «смещение» атомов, как налетающего тела, так и мишени. Если смещенные от положения равновесия атомы имеют энергию, равную или большую энергии $E_{д.а}$, происходит их диссоциация (испарение).

Таким образом, если передаваемая локальной поверхности или объему материала энергия E_a будет равна или больше энергии диссоциации $E_{д.а}$ для данного материала, а время ее подвода (поглощения) τ' окажется равным или значительно меньше времени распространения упругой волны на межатомное расстояние (как известно, предельная минимальная длина упругой волны гиперзвука составляет два межатомных расстояния ($2r_0$)), то в адиабатическом приближении из локальной области сжатия поглощенная атомами энергия не успевает передаваться другим атомам за пределы этой области, и единственным процессом в таком идеальном случае будет испарение материала, что и наблюдается в реальных экспериментах. Это следует из того, что в принимаемой модели скорость распространения тепла и упругих волн обусловлена одним и тем же фононным механизмом (электронную составляющую передачи тепла не учитывали). Минимальное время τ' «перемещения» атома B к атому A с учетом максимальной скорости распространения звука, а в принятой модели – фононов определяется из уравнения

$$\tau' = \frac{r_0 - r}{V_3}, \quad (2)$$

где V_3 – скорость звука в материале.

В изотропном твердом теле скорость распространения продольной звуковой волны V_3 имеет вид

$$V_3 = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad (3)$$

где G – модуль сдвига; K – модуль объемного сжатия; ρ – плотность материала [15].

Если не испарять материал, а нагревать участок до определенной температуры или создать зону расплава, то необходимо, чтобы E_a была меньше $E_{д.а}$ и время подвода энергии в локальный объем должно быть соизмеримо или больше времени τ' (2) для данного вещества.

Таким образом, эффект локального испарения материала может быть реализован как при поглощении электромагнитной энергии материалом, так и при определенной скорости относительного смещения атомов, при механическом воздействии на материал. При передаче атому энергии, равной $E_{д.а}$, атом уже не связан с решеткой материала, он свободен. Переданная ему энергия $E_{д.а}$ переходит в кинетическую энергию атома. Но это реализуется только при условии (из представленной модели), что энергия $E_{д.а}$ передана в течение времени $\leq \tau'$ и за это время выполняются адиабатические условия. По мере уменьшения скорости передаваемой (поглощаемой) атомами механической энергии изменяется и скорость перемещения атома B по направлению к атому A , фактически изменяется межатомное расстояние в данном локальном месте, и это состояние характеризуется тем, что энергия, приобретенная атомом, передается фононами (при условии, что $E_a \leq E_{д.а}$) соседним атомам.

У материалов с изотропными механическими свойствами распространение фононов от точечного источника возбуждения имеет сферическую симметрию (в идеальном случае), а у образцов, подвергшихся локальному поверхностному воздействию, – полусферическую. Можно предположить, что такую же симметрию имеют электрические эквипотенциальные поля в изотропном по электрическим свойствам катодном материале при принятом соотношении $S_k > S_a$. Профили этих полей будут определять пространственную плотность выделяемой энергии в результате протекания тока через систему. В этом случае к энергии, которая выделяется в материале электродов в результате прохождения тока, будет добавляться еще и энергия в виде электромагнитного излучения из дугового разряда, направленная к поверхностным слоям электродов.

Материалы и методика исследований. В качестве материалов электродов (анод – тонкий стержень – диаметр 1 мм; катод – пластинка 30 x 30 x 2 мм) был взят титан марки ВТ1-0. Элементный анализ поверхности производился на микроанализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA-250. Для математической обработки зависимости эрозии электродов от длительности импульса для различных материалов электродов использовалась математическая программа MATHLAB.

Обсуждение результатов эксперимента. На рис. 4 показано изображение полученного на микроанализаторе JXA-8100 лунки, образованной в результате одиночного разряда на катоде. Так как в возбужденном локальном объеме образца суммарная энергия была выше энергии диссоциации атомов, то в результате взрыва (рис. 4) сформировалась волнообразная поверхность. Если локальной энергии, выделяемой на электродах, достаточно только для формирования зон расплава, то выброс расплавленного материала может быть осуществлен ударной волной с зоны пробоя межэлектродного пространства. В некоторых случаях следует учитывать и электростатическое перемещение расплавленного материала между электродами, которые условно можно представить как обкладки конденсатора. С учетом заряда q на конденсаторе ($q = CU_k$, где C – электрическая емкость конденсатора; U_k – напряжение зажигания коротких дуг) развиваемое давление между обкладками может достигать 10^5 н/м². С уменьшением расстояния между электродами давление резко увеличивается, так как оно обратно пропорционально расстоянию между ними. Электростатические силы, возникающие вследствие большого градиента напряженности электрического поля, создают разность давлений в столбе дуги, и это способствует переносу и перераспределению расплавленного материала между электродами [12].

В рассмотренной зависимости потенциальной энергии взаимодействия атомов от их межатомного расстояния, представленной на рис. 3, с учетом максимальной скорости распространения тепла в твердых телах, пропорциональной или равной скорости распространения звука $\approx 5 \cdot 10^3$ м/с, критическое время передачи энергии атому, равной энергии диссоциации $E_{д.а}$, составляет в пределах 10^{-14} с. Это время соответствует полупериоду предельной частоты гиперзвука в материале с длиной волны, равной двум межатомным расстояниям. И это же время можно рассматривать как время «жизни» сжатой области, где и выполняются адиабатические условия, – энергия с этой зоны не передается другим атомам кристаллической решетки материала, тогда его потенциальная энергия ($E_a \geq E_{д.а}$) переходит в кинетическую энергию ($E_{кин}$).

В реальных экспериментах ЭИЛ время действия внешнего импульсного энергетического воздействия значительно превышает величину τ' . Как величина внешнего импульсного воздействия, так и его мощность за время действия единичного электрического импульса зачастую не являются постоянными при ЭИЛ. К сожалению, эти два основополагающих фактора опускаются при анализе протекающих процессов в этом методе. Если при ЭИЛ в основном используют контактный метод возбуж-

дения микродуги, то, вероятнее всего, мы имеем дело с «короткими» дугами. Может оказаться, что основная часть энергии от внешнего источника передается не в момент наблюдаемого искрения, а при контакте электродов, и тогда эта энергия тратится в основном на переплав и разогрев локальных участков анода и катода. Как правило, сечение анода значительно меньше сечения катода, поэтому в момент касания значительная часть энергии расходуется на расплавление анодного материала, и это явление в основном используется при данной обработке. В таких условиях оптимальными режимами следует считать те режимы, при которых основная доля энергии расходуется на нагрев и переплав металла на локальных участках без испарения и его разбрызгивания. В связи с этим целесообразно учитывать эти особенности процессов при разработке электрооборудования для электроискрового легирования.

На основе предложенной модели был проведен анализ результатов экспериментов по формированию лунок на катоде (титан ВТ1-0) при условии $S_k > S_a$ и воздействии электрического единичного импульса в воздушной среде. На поверхности в центральной зоне области воздействия 1 (рис. 4, 5) наблюдается формирование кристаллов, в то время как на разных участках в периферийной области воздействия 2 (рис. 4, 6) формируются наноструктурные образования в виде шариков. Причем центральные кристаллы представляют собой фазу нитрида титана, а на поверхности шарообразных образований в периферийной области – оксид титана.

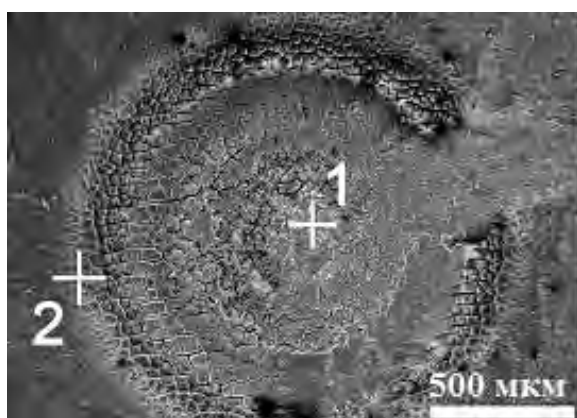


Рис. 4. Внешний вид катодного материала после электроискрового пробоя: 1 – центральная зона пробоя (см. рис. 5); 2 – периферийная зона – область вне зоны 1 (см. рис. 6)

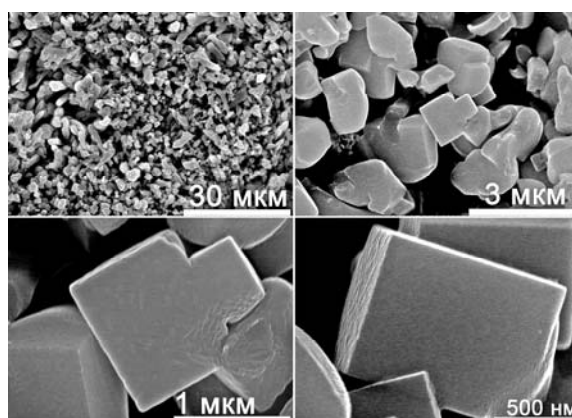


Рис. 5. Морфология кристаллов из центральной области 1 (см. рис. 4) после воздействия электроискрового разряда с различным увеличением

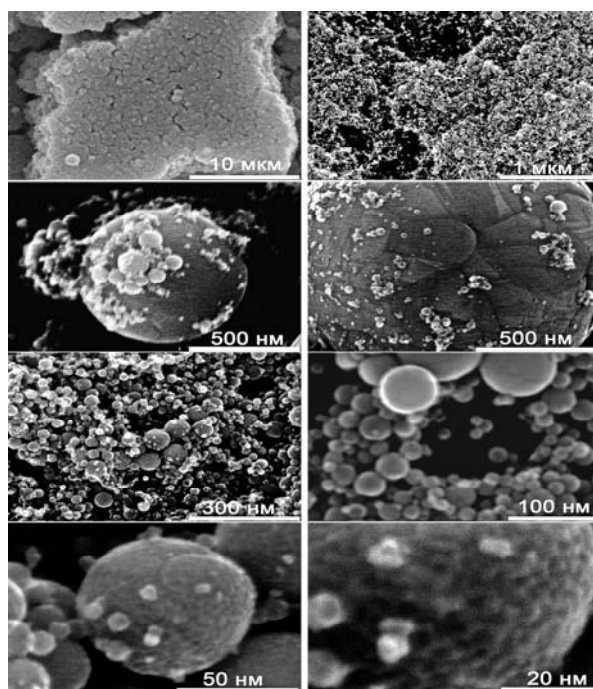


Рис. 6. Морфология частиц, взятых из участков периферийной области 2 (рис. 4) после воздействия электроискрового разряда с различным увеличением

Для объяснения наблюдаемого экспериментального факта формирования нитрида титана в центре лунки и оксидов титана на ее периферии следует учесть, что в момент пробоя в межэлектродном пространстве образуются пары титана (материала электрода). Как известно, образование оксидов металла в атмосфере азота и кислорода значительно более вероятно, чем образование нитридов того же металла. Однако газовое облако из паров титана реагирует с окружающим кислородом, что в определенный момент приведет к локальному изменению соотношений парциальных давлений кислорода и азота. На рис. 7 приведены зависимости изменения свободных энергий $\Delta G_{x,p}$ (кДж/моль) от температуры:



На этом же рисунке показаны зависимости (1–4) изменения свободной энергии для кислорода, мольные доли которого в локальном объеме значительно меньше единицы. Как видно из рисунка, при резком снижении парциального давления кислорода при определенных температурах (около 2500 К) вероятность протекания реакции (а) уменьшается и наиболее вероятным становится протекание реакции (б). Рассчитанные концентрации кислорода в локальном объеме при указанной температуре должны достигать 10^{-9} моль (рис. 7, (3)).

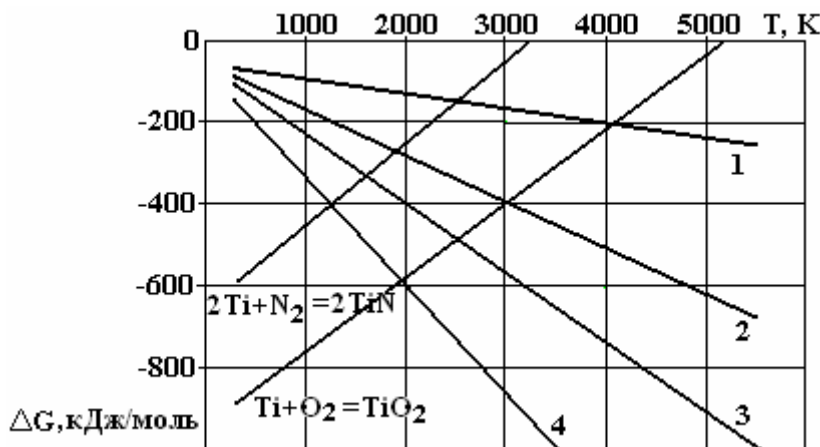


Рис. 7. Зависимость свободных энергий образования TiN , TiO_2 и кислорода от температуры: 1 – 0,01; 2 – 10^{-6} ; 3 – 10^{-9} ; 4 – 10^{-14} (моль)

Можно предположить и стадийность процесса формирования структурных фрагментов лунки – центральных кристаллов нитрида титана и периферийных оксидов титана шарообразной формы. Первопричиной всех наблюдаемых процессов между электродами является выделение энергии при пробое. На основе предложенной модели выделения энергии в материале и зависимости скорости распространения тепла от скорости распространения фононов (скорости звука в материале) предлагается модель формирования шарообразных форм оксидов, если эксперимент проводится на воздухе, или шарообразных форм металлов – вакууме или в инертной среде, и рассматривается три варианта.

Первый, когда определенному объему материала V_0 с плотностью ρ , молекулярной массой M передается (поглощается) от внешнего источника энергия $E_{\text{вн}}$ (Дж) за время, меньшее или равное τ' (2). Тогда, при условии, что за время τ' первоначальный объем материала V_0 не изменился, а поглощенная энергия не передается другим атомам (частям) материала, и при $E_{\text{вн}} \geq E_d \cdot (V_0 \cdot \rho) / M$, где E_d – энергия диссоциации или испарения материала (Дж/моль), объем материала условно следует рассматривать как объем, наполненный парами металла при соответствующей температуре и давлении. Для такого рассмотрения есть основание – энергия, приходящаяся на один атом рассматриваемого металла, больше или равна энергии ее испарения или диссоциации. Естественно, мы не имеем права применять для точного расчета ни уравнение Менделеева-Клапейрона, ни уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов, ни закон соответственных состояний для любых веществ (закон Ван-дер-Ваальса), так как нам неизвестны реальные значения давления и температуры для рассматриваемого объема материала. Можно сослаться на Ван-дер-Ваальса и утверждать, что при рассматриваемых условиях объем V_0 будет заполнен какими-то кластерами (квазигазом в нашем представлении) из ато-

мов металла с каким-то давлением. Но давление есть не что иное, как энергия, приходящаяся на единицу объема. Реально при рассматриваемой удельной энергии, поглощенной материалом, наблюдается взрыв, то есть часть запасенной энергии переходит в кинетическую энергию разлета атомов, частиц, кластеров (или «квазигаз»), что и наблюдается в экспериментах. Если принять, что в объеме V_0 «реальный газ» – пары металла, температура в объеме не менее 5000–10000 К, то внутреннее давление достигает нескольких десятков и сотен тысяч атмосфер. Если вместо «идеального» газа принять, что в этом объеме «кластеры» или «квазигаз» с определенными размерами молекул и молекулярной массой, то давление, естественно, будет значительно ниже, но оно все же будет. Например, при электрических пробоях в жидкостях оно достигает тысяч атмосфер [16]. Для рассматриваемой феноменологической модели точные значения не имеют принципиального значения.

Рассмотрим второй вариант, когда некоторому объему материала V_0 передается (поглощается) за время τ' энергия $E_{\text{вн}}$, равная энергии, достаточной только на расплавление данной массы материала, то есть

$$E_{\text{вн}} = H_{\text{пл}} \cdot \frac{V_0 \cdot \rho}{M} + S_{\text{уд}} \cdot \sqrt[3]{V_0^2 \cdot 36\pi}, \quad (4)$$

где $H_{\text{пл}}$ – удельная энергия плавления (Дж/моль); V_0 – объем материала (м^3); $S_{\text{уд}}$ – энергия образования единицы поверхности расплавленного материала (Дж/м²); M – молярный вес; ρ – плотность (кг/м^3).

При этом разлет частиц расплавленной массы материала не происходит.

Рассмотрим третий случай, когда при поглощении тем же объемом материала V_0 энергии недостаточно для испарения всего объема материала, но достаточно для его полного расплавления и частичного испарения, то есть

$$H_{\text{исп}} \cdot \frac{V_0 \rho}{M} > E_{\text{вн}} > H_{\text{пл}} \cdot \frac{V_0 \rho}{M}, \quad (5)$$

и в этом случае наблюдается разброс частиц вещества. Этот процесс используется, например, при электродиспергировании материалов при импульсном энергетическом воздействии. В экспериментах наблюдаются в основном шарообразные формы частиц металла с диаметром единицы и сотни нанометров. Если учесть, что вся поглощенная энергия $E_{\text{вн}}$ частично затрачивается на испарение, частично – на расплавление материала и образование моноразмерных «кластеров» (частиц или «молекул квазигаз») с диаметром, например, 10 нанометров и менее, и энергию образования свободной поверхности n частиц и кинетической энергии их движения, то

$$E_{\text{вн}} = H_{\text{исп}} \cdot \frac{V'_0 \rho'}{M'} + H_{\text{пл}} \cdot \frac{V''_0 \rho}{M} + S_{\text{уд}} \cdot n \cdot 4/3 \pi r^3 + E_{\text{кин}}. \quad (6),$$

где V'_0, V''_0 объем испарившегося и расплавленного материала соответственно.

Если при рассматриваемом временном интервале τ' объем материала не изменился и равен V_0 (где $V_0 = V'_0 + V''_0$), а вся поглощенная энергия равномерно распределена между «частицами» (кластерами или квазигазом) с указанными выше размерами ($r = 5$ нм), а их число равно $\frac{V_0}{4/3 \pi r^3}$, создается давление P' :

$$P' = R \cdot T \cdot \frac{V_0}{4/3 \pi r^3 \cdot N_A}, \quad (7)$$

что и является движущей силой разброса материала. Так как реальных V - p -изотерм нет для материалов в рассматриваемых условиях и рассчитать их, не применяя законов статистической физики, нельзя, то остается только опираться на экспериментальные факты и предлагаемую качественную феноменологическую модель поведения материалов при импульсном энергетическом воздействии.

Уравнение (7) в самом грубом приближении показывает, что с изменением в объеме V_0 числа

атомов идеального газа (или «квазичастиц», «частиц квазигаз», «кластеров») ($\frac{V_0}{4/3 \pi r^3}$) изменяет

термодинамический параметр рассматриваемого объема материала – давление, величина которого есть функция температуры, объема, свойств реального газа или «квазичастиц», или «кластеров».

В случае передачи атому энергии даже равной энергии диссоциации, но за время, значительно превышающее τ' ($\gg 10^{-14}$ с), происходит в основном передача определенной части энергии от зоны воздействия другим атомам кристаллической решетки материала в результате распространения фононов.

В общем виде, если известна энергия диссоциации материала электрода E_d , масса испарившегося (диссоциированного) материала может быть определена из выражения

$$E_o \cdot \frac{V_0 \rho}{M} = B \cdot \left(\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \right), \quad (8)$$

где B – безразмерный коэффициент, зависящий от условий эксперимента; $V_0 \rho = m_{\text{эп}}$ – масса материала, подвергшегося эрозии; $E_{\text{имп}}$ – энергия импульса (Дж); $\tau_{\text{имп}}$ – длительность импульса (сек).

Из (8) следует

$$m_{\text{эп}} = \frac{B \cdot M}{E_o} \left(\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \right). \quad (9)$$

Для конкретного металла E_d равна скрытой теплоте испарения $\Delta H_{\text{исп}}$.

Уравнение (8) получено в предположении, что только часть энергии импульса, поглощенной материалом за время τ' , равная $\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{V_3}$, затрачена на испарение (эрозию электрода). Остальная часть энергии $E_{\text{имп}}$, согласно предполагаемой модели, идет на нагрев материала.

Как уже отмечено, при ЭИЛ длительность электрического импульса (τ) значительно превышает величину τ' . Мгновенная мощность dE/dt (скорость подвода энергии) во время действия электрического импульса не является постоянной величиной. При ЭИЛ целесообразно добиваться минимальных потерь энергии на эрозию материалов электродов, то есть основная часть энергии электрического импульса $E_{\text{имп}}$ должна расходоваться на расплавление материала электрода $V_0 \rho = m_{\text{пл}}$:

$$m_{\text{пл}} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{M} = E_{\text{имп}} - B \cdot \left(\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \right) \quad (10)$$

или

$$m_{\text{пл}} = \frac{M \cdot E_{\text{имп}}}{\Delta H_{\text{пл}}} \left[1 - B \left(\frac{1}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \right) \right], \quad (11)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – скрытая теплота плавления.

В реальных экспериментах при ЭИЛ энергия, поглощенная материалом, затрачивается как на диссоциацию (испарение) материалов, так и ионизацию. В связи с этим из уравнения (8) следует, что поглощенная материалом энергия имеет вид

$$B \left(\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \right) = \left[\frac{V_0' \rho}{M} \Delta H_{\text{исп}} + \frac{V_0' \rho}{M} U_{\text{ион}} \cdot e^{-U_{\text{ион}} / RT \cdot \Psi \left(\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \right)} \right], \quad (12)$$

где $U_{\text{ион}}$ – энергия ионизации (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная (кДж/(моль·К)); T – температура (К); Ψ – коэффициент, зависящий от мощности энергетического воздействия на материал, $\Psi=f(E_{\text{имп}}/\tau_{\text{имп}})$.

Правая часть уравнения (12) представляет собой энергию, поглощенную материалом, то есть сумму энергии испарения и энергии ионизации. Из уравнения (12) следует, что масса продуктов эрозии равна:

$$m_{\text{эр}} = \frac{B \left(\frac{E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \right)}{\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{M} \left(1 + \frac{U_{\text{ион}}}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot \frac{1}{e^{U_{\text{ион}} \tau_{\text{имп}} / RT \Psi E_{\text{имп}}}} \right)}. \quad (13)$$

Если в (13) выразим через $A = U_{\text{ион}}/\Delta H_{\text{исп}}$; $B' = B \left(\frac{r_0 \cdot M}{\sqrt{\frac{K + 4/3 G}{\rho}}} \cdot \frac{1}{\Delta H_{\text{исп}}} \right)$,

то масса эрозии материала

$$m_{\text{эр}} = \frac{B' \cdot E_{\text{имп}}}{\tau_{\text{имп}} \left(1 + A/e^{U_{\text{ион}} \tau_{\text{имп}} / RT \Psi E_{\text{имп}}} \right)}. \quad (14)$$

Результаты проведенного математического моделирования по уравнению (14) в программе MATH-LAB, представленные на рис. 8, показали качественную сходимость с экспериментальными данными, полученными Б.Н. Золотых [9].

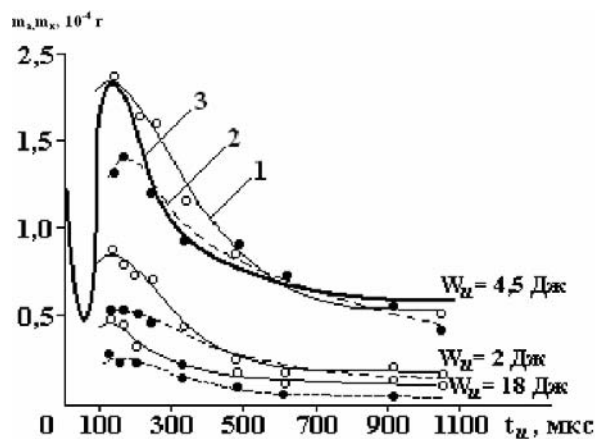


Рис. 8. Экспериментальная зависимость эрозии медных электродов ($m_{\text{эр.а}}$ – анода, $m_{\text{эр.к.}}$ – катода) от длительности импульс и числа импульсов ($N = 10000$) (сплошная линия – анод (1), штриховая – катод (2) [9] и теоретическая 3, рассчитанная по уравнению (9))

С учетом физических свойств различных материалов (см. таблицу) по уравнению (14) рассчитаны зависимости эрозии соответствующих электродов от длительности импульсов для продольной скорости звука (рис. 9).

Как видно из рисунка, с ростом скорости звука в материале эрозия электродов из этих материалов при локальном импульсном воздействии уменьшается. При соответствующем выборе коэффициентов B' , A и Ψ уравнение (14) можно использовать при выборе и расчете технологических режимов микродугового легирования материалов.

Физические свойства некоторых материалов [14]

Материал	Мол. масса, г/моль	Прод. скор. звука V_3 , м/с	Попер. скор. звука V_{32}	Тепл. плавления $\Delta H_{пл}$, кДж/моль	r_0 ($\times 10^{-10}$ м)	$\Delta H_{исп.}$, кДж/моль	$\Delta U_{ион.}$, кДж/моль
Медь	64	4700	2260	13,01	2,55	304	745
Сталь	56	6100	–	~15,5	~2,66	340	~759,1
Железо	56	5850	3230	15,5	~2,66	340	~759,1
Вольфрам	184	5460	2620	35,2	~2,85	799	769,7
Молибден	96	~5000	–	~30	~2,84	594	684,8

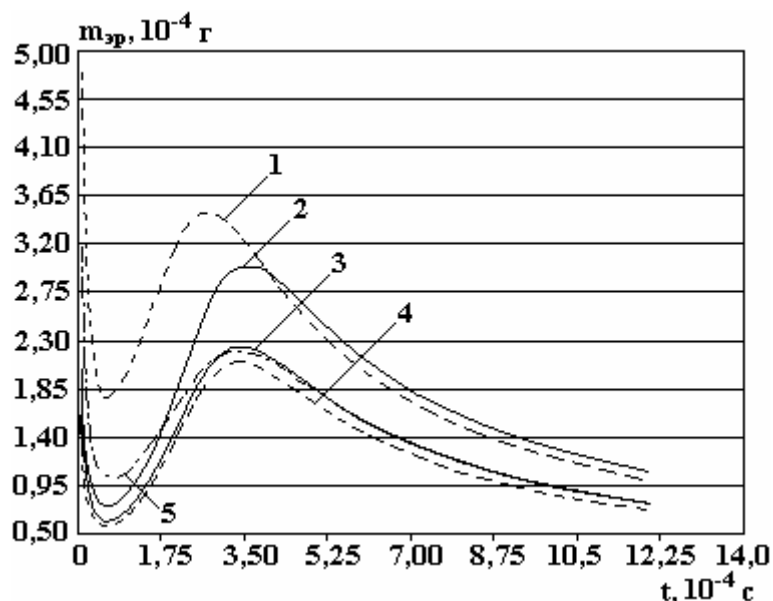


Рис. 9. Зависимость эрозии электродов от длительности импульса для различных материалов при одинаковой $E_{имп}$ (4,5 Дж), рассчитанная по формуле (14) и данным таблицы. 1 – вольфрам; 2 – медь; 3 – железо; 4 – сталь; 5 – молибден

Выводы:

- предложена качественная модель распространения энергии в материале при импульсном воздействии, согласно которой одним из основных критериев оценки распространения энергии (тепловой) в материале является скорость распространения фононов (скорость звука в материале);
- эрозия электродов, рассчитанная согласно предложенной модели, имеет качественную сходимость с экспериментальными данными, полученными в работе [9];
- предложенная модель может быть рекомендована для анализа эрозии материала электродов не только при электроискровом легировании, но и при любом локальном импульсном воздействии на материал;
- с учетом расчетных данных величин свободной энергии Гиббса для реакций образования нитридов и оксидов титана в атмосфере воздуха предложено объяснение наблюдаемому экспериментальному факту – образование кристаллов нитридов в центре локальной области воздействия и оксидов – на периферии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкельнбург В., Меккер Г. *Электрические дуги и термическая плазма*. М.: Иностранная литература, 1961. 370 с.
2. Саммервилл Дж. М. *Электрическая дуга*. М.: Госэнергоиздат, 1962. 142 с.
3. Фролов В.В. *Физико-химические процессы в сварочной дуге*. М.: Машгиз, 1954. 129 с.
4. Лесков Г.И. *Электрическая сварочная дуга*. М.: Машиностроение, 1970. 333 с.
5. Germer L.N. Physical processes in contact erosion. *J. Appl. Phys.* 1958, **29**(7), 1007–1082.
6. Germer L.N., Boyle W.S. Two distinctive types of short arcs. *J. Appl. Phys.* 1956, **27**(1), 32–39.

7. Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И. *Физика искрового способа обработки металлов*. М.: ЦБТИ МЭИ СССР, 1946. 76 с.
8. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электрическая эрозия металлов*. М.: Госэнергоиздат, 1946. (2), 32.
9. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов. *Электроискровая обработка металлов*. Под ред. Б.Р. Лазаренко. М.: Изд-во АН СССР. 1957, (1), 38–69.
10. Верхотуров А.Д. *Формирование поверхностного слоя при электроискровом легировании*. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
11. Палатник Л.С. Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий. *Докл. АН СССР*. 1953, **89**(3), 455–458.
12. Золотых Б.Н. *Физические основы электроискровой обработки металлов*. М.: Гостехтеориздат, 1953. 108 с.
13. Авсеевич О.И. *О закономерностях эрозии при импульсных разрядах. Физические основы электроискровой обработки металлов*. М.: АН СССР, 1966. С. 32–41.
14. *Таблицы физических величин: Справочник*. Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Теория упругости*. М.: Наука, 1987. Т.7. 248 с.
16. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 155 с.

*Поступила 15.07.10
После доработки 30.12.10*

Summary

The model of distribution of energy in a material at pulse influence is offered, according to which one of the basic criteria of an estimation of electrodes erosion at electric breakdown is a speed of distribution phonones (the speed of a sound in a material). The comparative analysis of losses in the erosion of the electrodes, calculated according to this model, and the data received by B.N. Zolotyh [17] is carried out. It is shown that the pressure between particles at the pass of certain energy to material is inverse proportion to the size of particles and can be described the equation for ideal gases.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКОЙ НОВЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

С.В. Николенко^{*}, А.П. Кузьменко^{**}, Д.И. Тимаков^{**}, П.В. Абакумов^{**}

^{*} Учреждение Российской академии наук Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, nikola1960@mail.ru

^{**} Юго-Западный государственный университет, ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, apk3527@mail.ru

Введение

Формирование высокопрочных поверхностных наноструктурированных слоев из твердосплавных карбидных, боридных и нитридных включений на основе давно и успешно зарекомендовавшего себя метода электроискрового легирования (ЭИЛ) [1] характеризуется целым комплексом конкурентных преимуществ. Поверхностные легированные слои (ЛС) на металлической основе создаются компактным электродом как из токопроводящих, так и нетокопроводящих порошковых материалов, обладают высокими адгезионными, эксплуатационными и функциональными свойствами, формируются при сравнительно низкой энергоёмкости и простоте техпроцесса [2].

Благодаря достигнутому уровню развития исследовательской и испытательной техники наномасштабного разрешения (атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, микроспектральных методов, наноинденторов, испытательных приборов) созданы принципиально новые условия для решения материаловедческой триады: установления взаимосвязи состава-структуры-свойств поверхностных слоев с технологическими режимами и параметрами формирования. Установлено, что в условиях единичного электрического разряда в системе металлический катод-анод на катодной поверхности происходит образование упорядоченного скопления нанокластеров, состоящих из наночастиц с размерами вплоть до 30 нм [3]. Этот факт заставляет по-новому оценить возможности ЭИЛ, а также ставит задачу наноразмерного изучения структуры формируемых ЛС.

Концентрация интересов исследователей на изучении поверхностей вполне обоснована, так как именно в поверхностных слоях первично как зарождаются дефектные образования, так и создаются условия, тормозящие развитие усталостных трещин. В технологии ЭИЛ качественные характеристики ЛС существенно зависят от электродного материала (ЭМ). Материалом для него выступают, как правило, твёрдые сплавы на основе карбидов вольфрама и титана, в том числе и наноструктурированного карбида вольфрама [2]. Однако такие электродные материалы имеют высокую эрозионную стойкость. В настоящей работе исследован процесс формирования ЛС на сталях вновь созданными электродными материалами, содержащими WC с добавками нанопорошка оксида алюминия, проведен сравнительный анализ их свойств с ЛС, полученными электродами из стандартного твердого сплава ВК8.

Оборудование, методики и материалы

ЛС наносились на типовой механизированной установке с вращающимся торцевым электродом типа «Элитрон-101». Обработка велась электрическими импульсами от специально разработанного генератора импульсов модели IMES [1]. При выборе режимов обработки управляющими параметрами выступали частота следования электрических импульсов (варьировались до 400 Гц) и их длительность, которая могла принимать дискретные значения – 10, 20, 40, 60, 80 мкс. Мощность установки – 1,5 кВт, напряжение – 50 В, величина тока изменялась в интервале 160–225 А. Скорость обработки поддерживалась в пределах 1 см²/мин.

Наносились ЛС с помощью специально разработанных электродных материалов, синтезированных методами порошковой металлургии в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Состав ЭМ включал сплав ВК8 и добавки нанопорошка Al₂O₃ (1–5%) [2]. Оксид алюминия выступал в качестве ингибитора роста зерна, позволял уменьшить средний размер зерна твердого сплава с 2,4 мкм до 0,84 мкм и снизить эрозионную стойкость ЭМ с целью увеличения производительности электроискрового легирования.

Как установлено ранее [2], нанодисперсный Al_2O_3 препятствует росту зерен WC путем срастания и перекристаллизации через жидкую фазу. Добавка 1% Al_2O_3 вызывает уменьшение среднего диаметра зерна в сплаве в 1,5 раза. Однако при дальнейшем увеличении его содержания (до 5%), наряду с уменьшением зерна в 3 раза, ухудшается структура сплава, нарушается сплошность кобальтового связующего скелета и увеличивается объем твердой фазы и пор, что в целом понижает физико-химические характеристики формируемого ЛС.

Анодом служили либо стандартные твердые сплавы ВК8, либо вновь разработанные ЭМ с добавкой в твердый сплав ВК8 нанопорошка Al_2O_3 . Катодом выступали образцы углеродистой стали 35 весом не более 50 г, что позволяло затем их исследовать методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Анализ процесса ЭИЛ проводился по стандартным методикам. Изучалось изменение привесов катода и эрозии анода за определенное время легирования при различных электрических параметрах.

Гранулометрический анализ продуктов эрозии осуществлялся по методике [4] на микроскопе МБС-9, металлографические исследования поперечных срезов упрочняемых образцов – на оптическом микроскопе с насадкой для индентирования, рентгенофазовый анализ поверхности легированных образцов – на установке ДРОН-7, атомно-силовые микроскопические исследования – на АСМ Aist-NT SmartSPM (г. Зеленоград), комбинационное рассеяние света изучалось на микроспектрометре OmegaScope, интегрированном с Aist-NT SmartSPM (г. Зеленоград).

Износостойкость образцов после ЭИЛ определялась через каждый километр пути трения по стандартной методике – по схеме “вал-колодка” на машине трения МТ-22П при нагрузке 100 Н со скоростью скольжения 0,025 м/с в условиях трения без смазки. Материалом контртела являлась закалённая сталь 40Х (HRC 58–60).

Исследованы временные зависимости суммарных и удельных эрозий анода, а также суммарных и удельных привесов катода. Эффективность процесса формирования ЛС рассчитывалась по формуле $\gamma = \Sigma \Delta_a K_{cp} t_x$, (cm^3/min). Здесь t_x – порог хрупкого разрушения ЛС, то есть время обработки, после которого возникает отрицательный удельный привес катода, K_{cp} – коэффициент переноса материала за время t_x , равный отношению $K_{cp} = \Delta_k / \Delta_a$, Δ_k и Δ_a – привес катода и эрозия анода за каждую последующую минуту легирования.

Результаты и обсуждение

Эффективность процесса ЭИЛ зависит от объёма, гранулометрического и фазового состава материала, выносимого из эрозионной лунки анода под воздействием электрического разряда и осаждаемого на поверхности обрабатываемой детали – катода.

Очевидно, что величина привеса катода существенным образом обуславливается эрозионными свойствами ЭМ. С этой целью были изучены временные зависимости удельной и суммарной эрозии анода в процессе легирования стали 35 электродами – ВК8+1% Al_2O_3 и ВК8+5% Al_2O_3 на частоте 400 Гц. Установлено, что удельная Δ_a и суммарная $\Sigma \Delta_a$ эрозия анода от времени $f(t)$ и длительности импульсов для ЭМ на основе WC с добавкой нанопорошка Al_2O_3 не изменяются.

В нашем случае «грубого» легирования (ток 160–225 А) зависимость суммарной эрозии материала анода от длительности электрических импульсов приближенно можно принять линейной. Эрозия материала анода возрастает с увеличением длительности импульсов. Минимальная суммарная эрозия анода с 1% и 5% добавками Al_2O_3 наблюдается при длительности импульсов 20 и 10 мкс соответственно, тогда как уже при длительности 80 мкс эрозия становится максимальной. Удельная эрозия изменяется циклически, что может быть обусловлено образованием на поверхности электрода устойчивой вторичной структуры, снижающей как эрозию, так и привес катода. Это означает, что для исследуемых материалов и режимах обработки не соблюдается правило аддитивности: суммарная эрозия $\Sigma \Delta_a$ материалов электродов оказывается не равной сумме эрозионных эффектов единичных импульсов. Видимо, это нарушение вызывается образованием вторичных структур (оксидов и нитридов за счет взаимодействия продуктов эрозии с окружающей средой), увеличением температуры электродов (накопление тепла в процессе ЭИЛ). Изменения удельного и суммарного привесов катода (Δ_k , $\Sigma \Delta_k = f(t)$) в зависимости от времени легирования t на исследуемом «грубом» режиме ЭИЛ могут аппроксимироваться полиномами шестой степени.

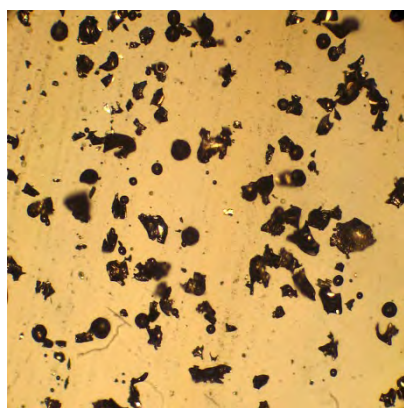
Параметры процесса ЭИЛ на стали 35 с помощью исследуемых электродных материалов представлены в табл. 1. В соответствии с данными табл. 1 с увеличением длительности импульсов суммарный массоперенос вплоть до времени хрупкого разрушения – t_x с ростом добавок Al_2O_3 убывает: для добавки 1% его величина изменялась от 3,26 до 14,75 cm^3 , тогда как для 5% с 3,92 до 11,54 cm^3 (табл. 1). Отмечается увеличение суммарного массопереноса и эрозии с ростом длительности импульсов. Так, при длительности 80 и 20 мкс наблюдался их рост: при добавке 1% нанопорошка

Al_2O_3 – в 4 раза, а при 5% добавке Al_2O_3 – в 3 раза соответственно. Сравнительный анализ показывает, что эффективность процесса формирования ЛС ЭМ с добавками 1% нанопорошка Al_2O_3 существенно возрастает. Эффективность формирования одинаковых по характеристикам ЛС из типового сплава ВК8 была в 3 раза ниже, чем ЭМ с добавками 1% нанопорошка Al_2O_3 . Оптимальные длительности импульсов составили 60 и 20 мкс соответственно. Рост эффективности сохранялся и при увеличении до 5% добавки нанопорошка Al_2O_3 . Общей закономерностью процесса ЭИЛ ЭМ с добавками нанопорошка Al_2O_3 (см. табл. 1) является повышение эффективности, а также увеличение длительности импульсов, что позволяет создавать диктуемые практическими потребностями наибольшие по толщине ЛС.

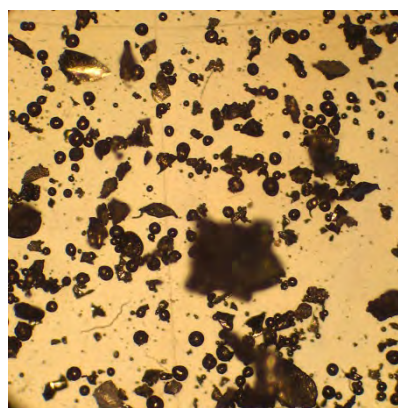
Гранулометрический анализ продуктов эрозии при искровом разряде указывает на наличие: шарообразной (или близкой к ней) или неправильной формы с рваными краями (рис. 1, табл. 2). Это может быть обусловлено действием разных механизмов: в первом случае – формирование из жидкой фазы, во втором – из твердой фазы в процессе хрупкого разрушения материала анода [5].

Таблица 1. Параметры процесса формирования легированного слоя на стали 35

Длительность, мкс	$\Sigma\Delta_k \times 10^{-4}, \text{ см}^3$ (за t_x)	$\Sigma\Delta_a 10^{-4} \text{ см}^3$ (за t_x)	t_x , мин	$K_{cp}, \text{ мин}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^{-4}, \text{ см}^3/\text{мин}$
Электрод ВК8, частота 400 Гц					
20	2,6	6,64	10	0,39	10,14
40	7,33	15,48	10	0,45	32,99
60	7,67	15,34	9	0,48	33,13
80	5,14	11,09	6	0,34	10,49
Электрод ВК8+ 1% Al_2O_3 , частота 400 Гц					
20	3,26	7,38	10	0,42	13,69
40	9,22	21,56	10	0,4	36,88
60	10,85	21,77	10	0,47	50,99
80	14,75	28,23	10	0,49	72,28
Электрод ВК8+ 5% Al_2O_3 , частота 400 Гц					
20	3,92	6,77	10	0,6	23,52
40	8,46	14,85	10	0,55	46,53
60	9,54	21,23	10	0,42	40,07
80	11,54	21,69	10	0,49	56,55



а



б

Рис. 1. Продукты эрозии ЭИЛ на стали 35 (x400): а – ВК8 (80 мкс); б – ВК8 + 5% Al_2O_3 (80 мкс)

Следует отметить, что содержание частиц твердой фазы выше 50–60% ухудшает качество формируемого ЛС. Как показано ранее [5], смачиваемость с катодом жидкофазной составляющей анода и уменьшение размеров продуктов его эрозии приводят к росту адгезии, плотности и твердости ЛС. Выборка из данных гранулометрического анализа состава исследуемых продуктов эрозии показывает, что они в основном представлены частицами хрупкого разрушения – более 70%. При внесении в твердый сплав добавок в виде нанопорошка Al_2O_3 (в пределах от 1 до 5%) или оксида вольфрама растет доля шарообразных частиц, имеющих жидкофазное происхождение. Такой же эффект дос-

тигается при длительности импульсов 20–80 мкс. Доля шарообразных частиц в этом случае превышает 60%, что может быть обусловлено разогревом материала анода за счет плазмы разряда. Гранулометрический анализ продуктов эрозии стал основой для установления рациональных количеств добавок нанопорошка Al_2O_3 .

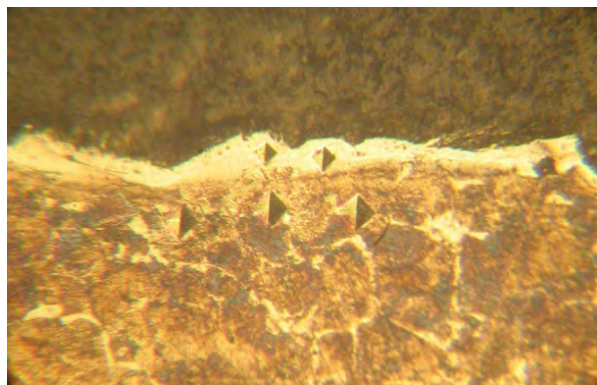
Таблица 2. Гранулометрический состав продуктов эрозии ЭМ системы WC – Co, WC – Co + 1 или 5% Al_2O_3 в ЛС на стали 35. Начальный размер частиц ~ 2 мкм; частота – 400 Гц, напряжение – 40 В, ток – 250 А

Материал анода	Шарообразные частицы		Частицы хрупкого разрушения	
	Ø, мкм	содержание, %	размер, мкм	содержание, %
BK8	Длительность 20 мкс			
	41,85	29,7	58,9	70,3
	Длительность 80 мкс			
BK8+1% Al_2O_3	Длительность 20 мкс			
	41,85	34,0	102,3	64,0
	Длительность 80 мкс			
BK8+5% Al_2O_3	Длительность 20 мкс			
	41,85	40,3	58,9	59,7
	Длительность 80 мкс			
	41,85	60,9	158,1	39,1

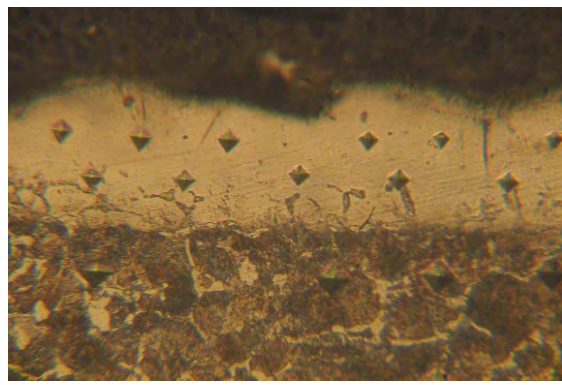
Металлографический анализ поперечного шлифа катода с нанесенным ЛС показывает, что в поверхностном слое в исследованных образцах присутствуют поры, микротрещины (рис. 2). Структура поверхностного слоя неравномерна по толщине. При травлении реактивом № 1 выявляется феррито-перлитная структура стали, реактивом № 2 – микроструктура, которая, так же как и макроструктура, зависит от режима ЭИЛ.

На участке стали, прилегающем к белому слою, в результате термического воздействия разряда и плазмы с последующим быстрым охлаждением образуются тонкие слои, в которых перлитная составляющая подвергается закалке. В этом слое отмечается повышение микротвердости, как это демонстрирует изменение следов индентора (рис. 2). При травлении реактивом № 2 в белом слое выявляются участки с очень дисперсными карбидами цементита и скоплениями продуктов распада материала анода. Возрастание твердофазных скоплений характерно для жестких режимов ЭИЛ, однако при этом отмечается рост дефектности и окисления ЛС и прилегающих слоев материала основы.

Рентгенофазовый анализ ЛС, получаемых при ЭИЛ на разных режимах, показал, что повышение теплового воздействия вызывает разложение WC [5] за счет взаимодействия углерода с кислородом воздуха. Основу покрытия составляют карбиды типа W_2C , Co_x , W_xC с мелкими включениями WC. При грубой ЭИЛ обработке (согласно рис. 3 «сверху-вниз») последовательно инициируется реакция $WC \rightarrow W_2C$ вплоть до восстановления W. Аналогичные химические реакции возникают при увеличении как времени легирования, так и длительности разрядов.



а



б

Рис. 2. Микроструктура ЛС на стали 35: а – BK8; б – BK8 + 1% Al_2O_3 (× 700)

Измерения микротвердости по сечению покрытий проводились на различной глубине ЛС на поперечных шлифах образцов, которые изготавливались в наклонном положении. В покрытиях, полученных при оптимальных режимах ЭИЛ, величина микротвердости ЛС более чем в 7 раз превышала микротвердость стали 35 (рис. 2). В то же время при длительности разрядов более 60 мкс она снижалась по глубине, что, видимо, объясняется разложением WC.

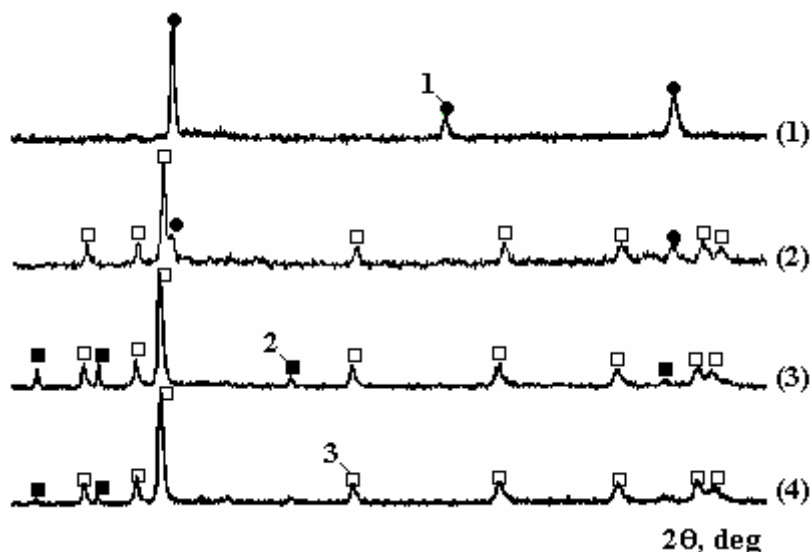


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы ЭИЛ покрытий на стали 35 ЭМ на основе карбида вольфрама с частотой импульсов 400 Гц и длительности: 200 мкс (1); 100 мкс (2); 80 мкс (3); 40 мкс (4). 1 – W; 2 – WC; 3 – W₂C

Таким образом, необходимый для твердосплавного анода «грубый» режим ЭИЛ сопряжен с процессами окисления, обезуглероживания, сопровождается формированием вторичной структуры, состоящей из окислов, смеси карбидов различной стехиометрии (WC, W₂C) и даже металлического W. Очевидно, что для сохранности исходного WC в процессе ЭИЛ следует применять защитную (аргоновую) атмосферу.

С учетом того, что ЛС имеют высокую шероховатость, а методы АСМ не допускают изучения таких поверхностей, предварительно все образцы были проанализированы на конфокальном микроскопе, совмещенном с АСМ. В результате по специально разработанной методике не только удалось отобрать образцы, пригодные для исследований методом АСМ, но и выделить области на поверхности ЛС, где предположительно происходило наноструктурирование в процессе ЭИЛ. Такие области отличались цветом вплоть до синеватого (рис. 4,а).

Из АСМ сканограммы, представленной на (рис. 4,б), видно, что наименьший размер наночастиц был обнаружен в составе ЛС, полученном электродом ВК8 с 1% добавкой нанопорошка Al₂O₃. Минимальный размер частиц составил менее 30 нм (рис. 4,б). В процессе ЭИЛ с вращающимся электродом-инструментом в ЛС формировались регулярные полосы с размерами от сотен нм до нескольких мкм (рис. 4,в). Представленные на этом же рисунке цифровые данные соответствуют величине адгезии для каждой отмеченной частицы. При одинаковом фазовом составе рост этого параметра может также подтверждать уменьшение размера исследуемых наночастиц.

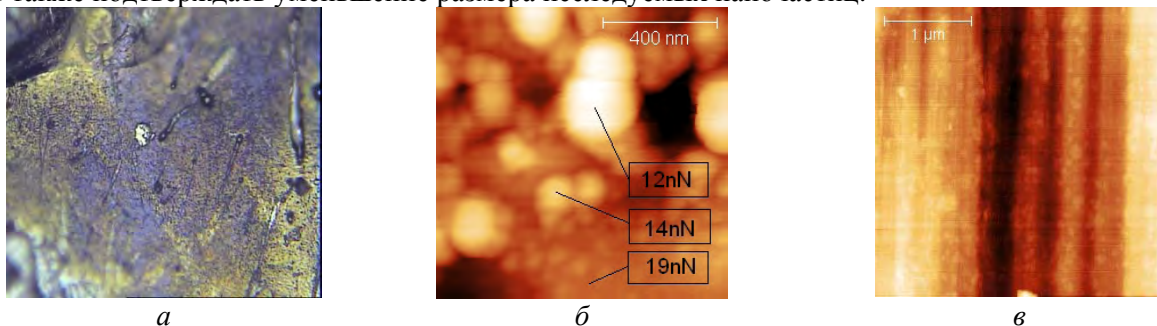


Рис. 4. Оптическое и АСМ изображения ЛС: а – фотография ЛС в конфокальном микроскопе, б и в – АСМ сканограммы размером 3×3 и 1×1 мкм соответственно

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) наблюдались в ЛС, выбранных по уже представленной методике с пространственным разрешением не более 50 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 473, 532 и 785 нм. Измерения спектров КРС производились при нормальных условиях. Для образца с ЛС (рис. 4,а) в областях конфокальных изображений с желтым и синим оттенками методом КРС установлено, что их интенсивность, соответствующая колебаниям атомов в молекулах WC [6], максимальна (табл. 1, рис. 5 – кривые 1 и 3). Существенная интенсивность этих же линий в спектре КРС возникла и в образце с ЛС, полученном электродом смешанного состава (с добавкой к ВК8 5% нанопорошка Al_2O_3) (на рис. 5 – кривая 2), как видно из рис. 5, эти линии практически одинаковы по интенсивности с линиями для образца (кривые 1, 3). На остальных образцах интенсивность линий КРС, ответственных за наномасштабные WC включения, становится весьма несущественной (кривые 4 – 7). Таким образом, наномасштабное излучение КРС на исследуемых образцах позволило подтвердить фазовый состав, а именно наличие WC в составе наноструктурированного ЛС (см. рис. 4). Этот результат указывает на возможность качественного микроанализа параметров ЛС ЭИЛ методом КРС.

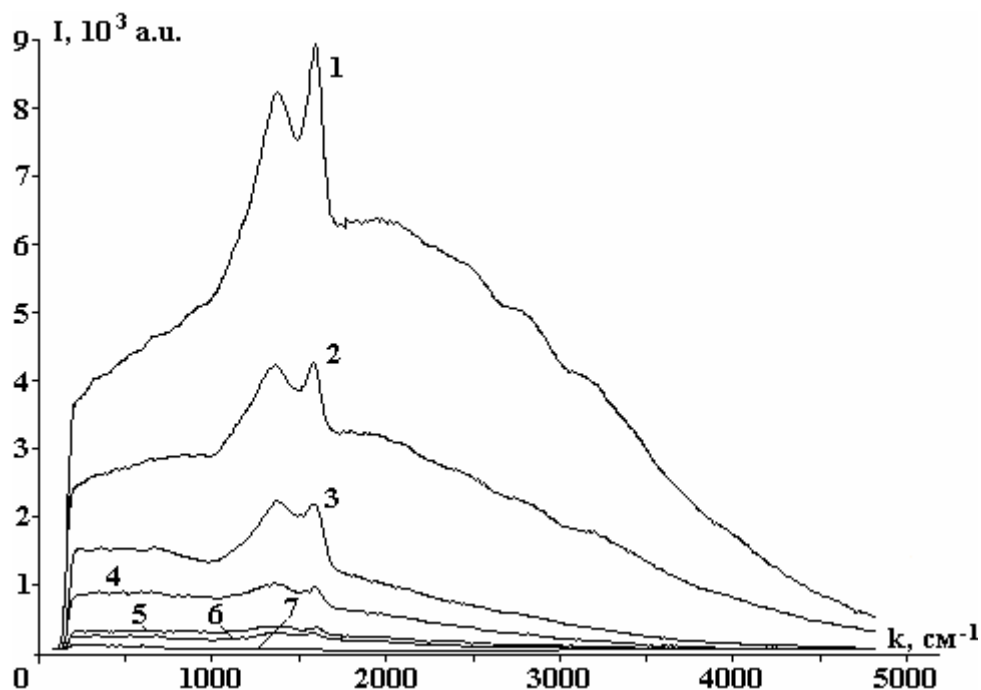


Рис. 5. Спектры КРС в наноструктурированных ЛС

При анализе спектров КРС принималось во внимание, что кристалл карбида вольфрама принадлежит к гексагональной сингонии с пространственной группой D_{3h}^1 в обозначения Шенфлиса. Тогда, так же как в [6], полученный спектр КРС представляет собой 2 гауссова пика – 1350 и 1530 cm^{-1} , что соответствует 4,05 и 4,59 ГГц. Пик 1350 cm^{-1} отвечает за колебания в D моде, а 1530 cm^{-1} – G моде.

Характеристики покрытий представлены в табл. 3. Исходная микротвердость H_{μ} образцов из стали 35 лежала в пределах 2,6, ..., 3,5 ГПа. В таблице принято $K_{упр}$ – коэффициент упрочнения, равный отношению $H_{\mu}^{ЛС}/H_{\mu}^{основа}$, где H_{μ} – микротвердость легированного слоя и основы соответственно. Максимальный $K_{упр}$ достигается ЭИЛ стали электродным материалом с добавкой 1,3% Al_2O_3 , тогда как наибольшая сплошность и толщина ЛС характерны для образцов – 3,5% Al_2O_3 .

Результаты измерения износостойкости полученных ЭИЛ покрытий представлены на рис. 6. На рисунке приняты следующие обозначения: 1 – 4 – номер образца, 400 – частота следования электрических импульсов, Гц, 40, 80 – длительность импульсов, мкс, 2 – время ЭИЛ, мин/ cm^2 ; dm – потеря массы, г, I – путь износа, км. Введение нанопорошка Al_2O_3 в твердый сплав ВК8 во всех случаях повышает износостойкость ЛС. Наилучшие результаты получены при ЭИЛ ЭМ с добавкой 3% нанопорошка Al_2O_3 . Покрытие наносилось с частотой 400 Гц импульсами длительностью 40 мкс (кривая 3). Можно отметить, что на износостойкость ЛС значительное влияние оказывает структура поверхностного слоя. Полосчатая структура с размерами до нескольких сотен нм, полученная твердым сплавом с добавками нанопорошка Al_2O_3 вращающимся электрод-инструментом, имеет лучшие

результаты по износостойкости по сравнению с покрытиями, полученными твердым сплавом ВК8 при длительности импульсов 40 мкс. Увеличение длительности импульсов до 80 мкс отрицательно сказывается на износостойкости вследствие чрезмерного разогрева электрода, что сопровождается разложением карбида вольфрама вплоть до вольфрама.

Таблица 3. Характеристики покрытий, полученных при механизированном ЭИЛ стали 35

Материал электрода	Длительность, мкс	Сплошность ЛС, %	Толщина ЛС, мм	Микротвердость, ГПа		$K_{упр}$
				ЛС	основы	
Частота 400 Гц						
ВК8	20	50	0,001–0,017 ср. 0,007 ± 0,001	6,86	2,6	2,64
	80	88	0,001–0,069 ср. 0,020 ± 0,004	11,65	3,19	3,65
ВК8+ +1% Al ₂ O ₃	40	64	0,002–0,036 ср. 0,018 ± 0,003	R=0,010 мм 12,51	r=0,014 мм 3,19	3,92
	60	78	0,002–0,040 ср. 0,018 ± 0,002	12,19	3,07	3,97
	80	68	0,002–0,054 ср. 0,016 ± 0,004	10,98	4,03	2,72
ВК8+ +3% Al ₂ O ₃	40	95	0,002–0,048 ср. 0,021 ± 0,004	11,04	2,99	3,69
	60	98	0,002–0,049 ср. 0,024 ± 0,004	12,51	3,74	3,34
	80	97	0,008–0,074 ср. 0,038 ± 0,005	12,83	4,34	2,96
ВК8+ +5% Al ₂ O ₃	40	82	0,002–0,043 ср. 0,025 ± 0,004	11,09	3,44	3,22
	60	87	0,002–0,049 ср. 0,024 ± 0,004	11,63	3,45	3,37
	80	97	0,002–0,094 ср. 0,037 ± 0,006	12,37	4,26	2,9

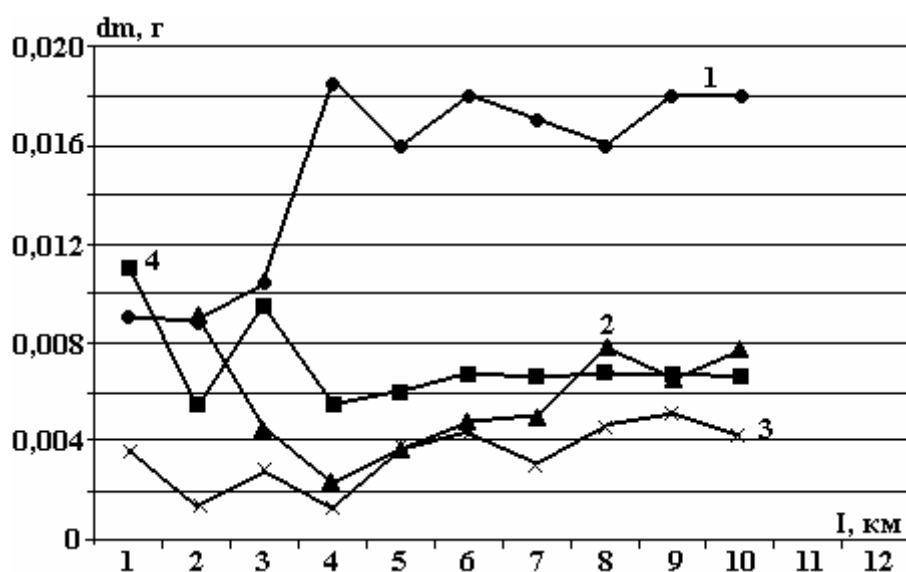


Рис. 6. Относительный износ ЛС на стали 35 с покрытиями из типового сплава ВК8 и ВК8 с добавкой порошка Al₂O₃. 1 – 1400402 мин/см² ВК8; 2 – 2400802 мин/см² ВК8+1% Al₂O₃; 3 – 3400402 мин/см² ВК8+3% Al₂O₃; 4 – 4400802 мин/см² ВК8+5% Al₂O₃

Выводы

Изучение процесса формирования ЛС на стали 35 с помощью механизированного ЭИЛ типовым сплавом ВК8 и сплавом ВК8 с добавкой 1–5 мас.% нанопорошка Al_2O_3 позволило установить рациональные параметры и режимы работы макета разработанной установки. Показано, что эффективность процесса «грубого» ЭИЛ возрастает при повышении длительности импульсов до характерного для каждого электродного материала предела. Добавка Al_2O_3 в количестве 1 мас.% в ВК8 увеличивает по сравнению со стандартным сплавом ВК8 суммарный массоперенос и эффективность процесса формирования ЛС почти в 3 раза. Микротвердость легированных слоев превышает в 3–4 раза микротвердость стали 35. Определены наиболее эффективные режимы ЭИЛ и состав формируемых ЛС: частота 400 Гц и длительность до 80 мкс для электрода ВК8 с 1% добавкой нанопорошка Al_2O_3 . При введении в ВК8 добавок нанопорошка Al_2O_3 (до 1–5%) и длительности импульсов от 20 до 80 мкс содержание сферических частиц, сформированных из жидкофазной составляющей, повышается до 60%. Методами АСМ обнаружено формирование в процессе ЭИЛ в ЛС регулярной полосовой наноструктуры, образованной из наночастиц WC. Введение Al_2O_3 в ВК8 повышает износостойкость ЛС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. *Новые электродные материалы*. Дальнаука, 2005. С. 219.
2. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Дворник М.И. и др. Использование нанопорошка Al_2O_3 в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8. *Вопросы материаловедения*. 2008, (2), 100–105.
3. Пячин С.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П., Пугачевский М.А., Бурков А.А., Тимаков Д.И. Поверхностное структурирование меди под действием электрического разряда. *Письма в ЖТФ*. 2010, **36**(14), 34–40.
4. Намитоков К.К. *Электроэрозионные явления*. М.: Энергия. 1978. 456 с.
5. Колгачев А.Е., Панин С.В., Почивалов Ю.И., Антипина Н.А. Влияние предварительного наноструктурирования поверхностного слоя на износостойкость титанового сплава ВТ6, подвергнутого химико-термической обработке. *Известия Томского политехнического университета*. 2006, **309**(2), 144–148.
6. Zhang S., Xie H., Hing P., Mo Z. Adhesion and raman studies of magnetron sputtered amorphous carbon on WC-Co. *Surface Engineering*. 1999, **15**(4), 341–346.

Поступила 06.12.10

После доработки 24.01.11

Summary

The influence of physical and chemical properties of the material of the alloying electrode carbide ВК8 with 1–5 wt. % Al_2O_3 nanopowder for the composition, structure, properties, changes in the surface layer to electro-mechanized hardening of steel 35 with varying frequency and duration of follow electrical impulses were researched. The data obtained can serve as a base for creating a new generation of devices electrical spark coating, special electrode materials, as well as in developing technologies nanostructuring of the surface layers of metallic materials.

МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА МЕДЬЮ ДЛЯ ИХ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Г. Цесиулис*, Т. Маляр*, С. Асадаускас**

*Вильнюсский университет, химический факультет, кафедра физической химии,
Наугардуко, 24, г. Вильнюс, 03225, Литва, henrikas.cesiulis@chf.vu.lt

**Государственный научно-исследовательский институт
«Центр физических наук и технологий», Институт химии,
А. Гоштаута, 9, г. Вильнюс, 01108, Литва

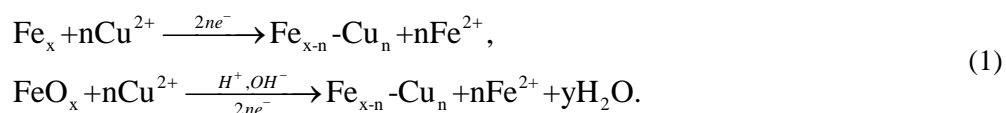
Введение

В последнее время все больше появляется работ, связанных с модификацией наночастиц металлов группы железа медью, золотом и другими металлами. Для того, чтобы избежать (или существенно уменьшить) взаимодействие между частицами, во многих случаях магнитные наночастицы необходимо включать в немагнитные матрицы. Например, в работах Е. Подлахи [1–2] говорится, что после инкапсулирования наночастиц кобальта в немагнитную оболочку Au, Pt, Ag, Zn, Cu суперпарамагнитный диапазон температур становится близким к комнатной температуре. Таким образом, магнитные Fe, Co, Ni наночастицы и их сплавы защищаются от окисления. В настоящее время разработан ряд общих методов получения наночастиц [3] и большинство этих методов можно применить и для получения магнитных наночастиц. Во многих случаях для получения и исследования магнитных наночастиц используются в качестве несущей фазы тетрагидрофуран [1], вода [4], поливинил [5], октиловый спирт и поливинилпирролидин [6], пиридин [7], октиловый эфир [8–9].

Однако упомянутые фазы не применимы к их дальнейшему тестированию и применению в трибологических системах, например в маслах, смазках и др. В одной из работ нами проведено предварительное исследование влияния добавки мезочастиц железа на трибологические свойства коммерчески доступного минерального масла в условиях высокой нагрузки (150 N) [10]. Мезочастицы железа были получены в фазе минерального масла путем восстановления FeSO₄ борогидридом натрия в присутствии поверхностно-активных веществ. Установлено, что суспензии минерального масла с мезочастицами Fe и поверхностно-активными веществами OS-20 или ENB 904 снизили износ трущихся поверхностей. Кроме того, исследования показали явное снижение коэффициента трения в присутствии частиц железа.

Однако использование магнитных наночастиц Fe, Co и Ni в различных областях, в том числе и трибосистемах, ограничено из-за их быстрого окисления. Таким образом, целью данного исследования является изучение инкапсулирования (модификации) частиц железа медью для их дальнейшего использования в трибосистемах. Как известно, присутствующая в трущейся паре медь образует специфический защитный металлический слой, который уменьшает трение и износ [11–12]. Этот эффект называется эффектом Гаркунова [13].

Одной из простейших реакций модифицирования металлов группы железа является химическая реакция трансметаллизации, также известная как цементация. Цементация уже использовалась для получения модифицированных Co-Cu или Co-Au наночастиц [2]. Медь способна в ходе реакции заменить как металлическое железо, так и его окислы по схеме:



Реакции этого типа по существу являются электрохимическими, уже давно известны и используются для утилизации меди из медных растворов с применением железных опилок или пыли (микрочастиц) [9, 14–15]. С целью использования реакции трансметаллизации частиц железа медью необходимо решить и осуществить контроль осаждаемого количества меди на частицы железа, чему и посвящено настоящее исследование.

Методика исследования

Изучение модифицирования поверхности железа слоями меди проводилось с использованием

следующих электрохимических методов: вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии. Исследования проводились с помощью потенциостата AUTOLAB 302 и программного обеспечения GPES в трехэлектродной электрохимической ячейке. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/сек. Рабочими электродами служили либо Fe (99,99%, Alfa Aesar), либо Cu (99,99% Alfa Aesar), площадь которых была 0,008 см² и 0,04 см² соответственно, а вспомогательным электродом – платиновый электрод. Потенциал измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором KCl. Для предотвращения попадания Cl⁻-ионов в исследуемую систему использовались два электролитических ключа, заполненные концентрированным раствором Na₂SO₄.

Перед каждым измерением электроды Fe и Cu механически очищались шлифовальной бумагой (шероховатость 2000–2500) и тщательно промывались дистиллированной водой.

Для приготовления растворов брали дистиллированную воду, чистота реагентов соответствовала квалификации «чда». pH растворов измерялась pH-метром PICCOLO (Германия) и регулировалась концентрированными H₂SO₄ или NaOH растворами.

Фоновым электролитом в электрохимических исследованиях служил электролит 0,5 М Na₂SO₄ (pH3). Трансметаллизация железа медью проводилась в сульфатном электролите: 0,5 М Na₂SO₄+0÷1,0 М CuSO₄, (pH3), модификация поверхности электрода Fe – также в сульфатном электролите, содержащем поверхностно-активные вещества (ПАВ): неионогенный препарат на основе оксиэтилированных высших жирных спиртов (концентрированный раствор) ОС-20, 10% дилаурат глицерина (GLY G2L), 10% блок-сополимер (ENB 904), 10% фосфолипид-лецитин (FAN 3EY).

Величина частиц измерялась методом динамического рассеяния света с помощью оборудования MALVERN. Для модифицирования вводились частицы железа, размер которых в сухом состоянии составлял 25 нм; производитель – Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA.

Результаты исследований и их обсуждение

Цементация поверхности железа проходит в соответствии с электрохимическим механизмом, в результате чего ионы меди восстанавливаются на поверхности Fe и одновременно происходит:

– реакция восстановления



– и сопряженная с ней реакция окисления



Таким образом, реакция (2) протекает по закономерностям катодных процессов, а (3) – по закономерностям анодных процессов. Скорость суммарной реакции (1) будет соответствовать равенству плотностей токов реакций (2) и (3) при установившемся значении стационарного потенциала.

Если же поверхность железа полностью покрывается медью, иными словами, станет недоступной для прохождения (3) реакции, то реакция цементации железа медью должна остановиться.

Как видно из рис. 1, электровосстановление ионов Cu²⁺ начинается в интервале значений потенциала 0,05÷0,1 В и скорость реакции электровосстановления зависит от Cu(II) концентрации в растворе, а значение предельной скорости изменяется в диапазоне от 1,6 мА/см² (0,008 М CuSO₄) до 78 мА/см² (1 М CuSO₄). Из полученных результатов следует, что предельная плотность тока Cu(II) электровосстановления прямо пропорциональна CuSO₄ концентрации в растворе (рис. 2). Небольшие отклонения от линейной зависимости можно объяснить образованием ионных пар в растворе, а также естественной конвекцией. Кроме того, как показано на рис. 1, предельная плотность тока электровосстановления достигается при малой поляризации электрода. Это означает, что концентрационные ограничения лимитируют электровосстановление ионов Cu²⁺.

Электроокисление железа зависит от состава электролита, а именно от типа аниона, входящего в состав раствора. На рис. 3 представлена поляризационная кривая электрода Fe в 0,5М Na₂SO₄ (pH3) растворе. Как видно, электроокисление Fe начинает протекать при более отрицательном потенциале, и скорость окисления достигает достаточно высоких значений (активное растворение с образованием Fe²⁺ ионов). Когда значение потенциала достигает ~ -0,1 В, плотность тока резко уменьшается вследствие пассивации поверхности железа, и полная пассивация поверхности происходит при значении потенциала ~ +0,4 В.

Очевидно, что электроокисление Fe протекает при более отрицательных значениях потенциала, чем Cu(II) электровосстановление. Это позволяет предположить, что скорость трансметаллизации зависит только от условий электровосстановления Cu(II). Этот случай подобен хорошо известной электрохимической коррозии металлов, когда восстановление водорода или растворенного кислорода в растворе проходит при диффузионном ограничении, а окисление металла – при кинетических ограничениях [16].

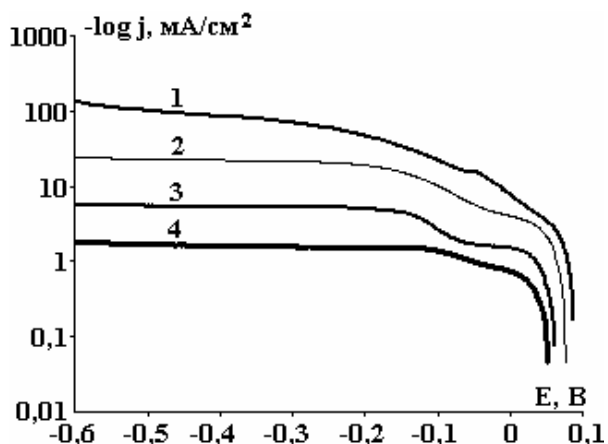


Рис. 1. Поляризационные катодные кривые Cu электрода в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ с различной концентрацией CuSO_4 , M : 1 – 1,0; 2 – 0,2; 3 – 0,04; 4 – 0,008

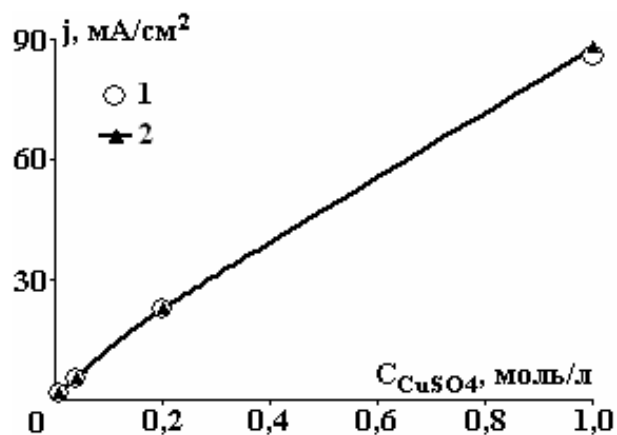


Рис. 2. Зависимость предельного тока электровосстановления Cu(II) (1) и предельного тока трансметаллизации Fe медью (2) от концентрации CuSO_4 в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}3$

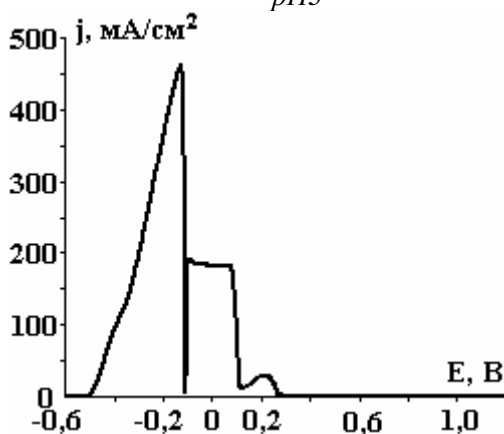


Рис. 3. Поляризационная кривая Fe электрода в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}3$

Начальная скорость трансметаллизации определяется из условия равенства скоростей электровосстановления меди и электроокисления железа. Скорость трансметаллизации, выраженную в электрических единицах, можно определить графически, отложив зависимость абсолютных значений плотности тока процессов электровосстановления (2) и электроокисления (3) от значений потенциала. Как показано на рис. 4, значения плотностей токов в точках пересечения с кривой 1 будут соответствовать скоростям суммарной реакции (1).

При достаточно высоких концентрациях CuSO_4 (0,2–1,0 M) катодные поляризационные кривые меди пересекают анодную поляризационную кривую Fe электрода в двух точках: при потенциале $-0,1 \text{ В}$ и $0,41 \pm 0,47 \text{ В}$, то есть в областях активного растворения и в начальной стадии пассивации поверхности железа соответственно. Поэтому исследования пассивирования поверхности железа были выполнены с помощью хронопотенциометрических измерений значений потенциала Fe и Cu электродов в растворах с различной концентрацией CuSO_4 . Результаты измерений представлены на рис. 5 и 6.

Как видно из рис. 5, значения потенциала Cu электрода устанавливаются достаточно быстро и остаются неизменными, а также близкими к равновесным значениям. Изменение значения потенциала электрода железа вызывает протекающая реакция трансметаллизации в растворах, содержащих ионы Cu^{2+} . Из экспериментальных данных, представленных на рис. 4 и 6 видно, что значения потенциала Fe -электрода соответствуют области активного растворения; железа. Также наблюдается колебание значения потенциала Fe -электрода в растворе с большой концентрацией CuSO_4 . Представленные начальные значения скоростей реакций по данным рис. 2 показывают, что скорость реакции трансметаллизации Fe , выраженная в электрических единицах, близка к значению предельной плотности тока меди. Таким образом, используемые в работе [16] методы определения скоростей коррозии могут быть применены и для изучения реакции модифицирования поверхности Fe медью.

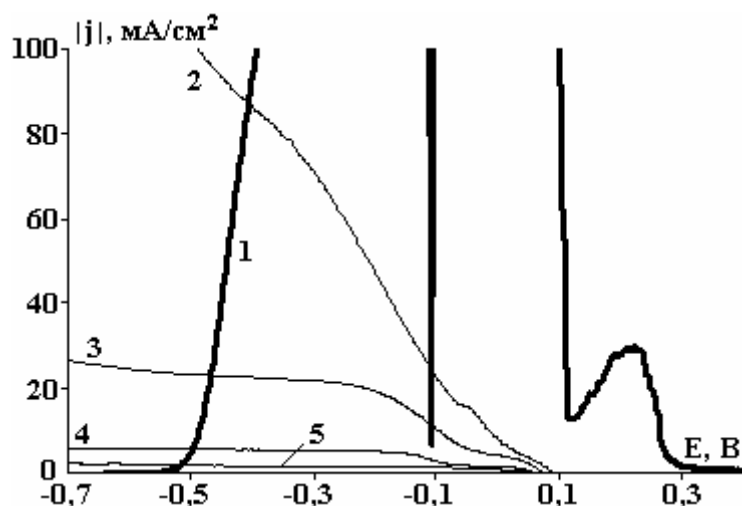


Рис. 4. Определение начальной скорости трансметаллизации. 1 – фрагмент поляризационной кривой Fe электрода в растворе 0,5 M Na_2SO_4 ; поляризационные кривые Cu электрода в растворе 0,5 M Na_2SO_4 с различной концентрацией CuSO_4 , M: 2 – 1,0; 3 – 0,2; 4 – 0,04; 5 – 0,008; (pH3)

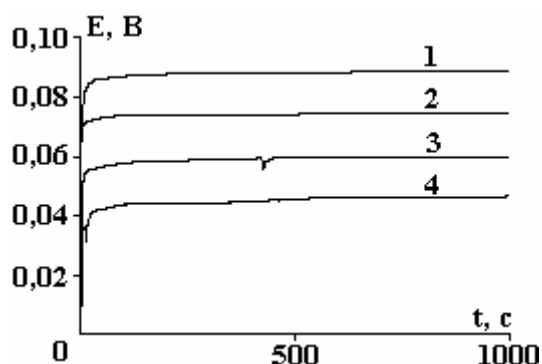


Рис. 5. Зависимость значений потенциала Cu электрода от времени иммерсии в растворе 0,5 M Na_2SO_4 с различной CuSO_4 концентрацией, M: 1 – 1,0; 2 – 0,2; 3 – 0,04; 4 – 0,008; pH3

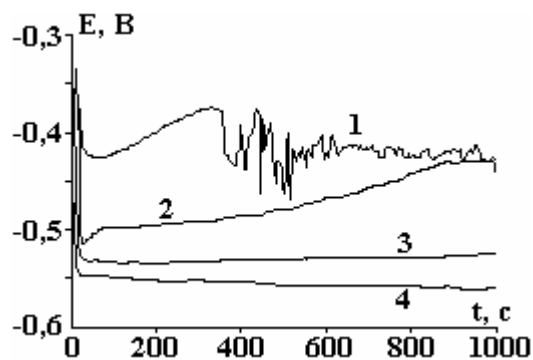


Рис. 6. Зависимость значений потенциала Fe электрода от времени в растворе 0,5 M Na_2SO_4 с различной CuSO_4 концентрацией, M: 1 – 1,0; 2 – 0,2; 3 – 0,04; 4 – 0,008; pH3

Как видно из данных, представленных на рис. 6, значение потенциала Cu-электрода в течение достаточно длительного периода остается неизменным в CuSO_4 растворе, и это значение соответствует области активного растворения Fe электрода. Это означает, что трансметаллизация Fe идет до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы меди. Такая ситуация однозначно неблагоприятна, когда требуется модифицировать лишь поверхность частиц Fe медью. Поэтому было проведено изучение добавок, которые могут адсорбироваться и тем самым блокировать поверхность железа и остановить распространение реакции трансметаллизации в глубину металлической фазы Fe-частиц.

Дилаурат глицерина (GLY G2L), блок-сополимер (ENB 904) и фосфолипид-лецитин (FAN 3EY) имеют способность стабилизировать наночастицы в водных и неводных жидкостях [17], поэтому целесообразно изучить их влияние и на процесс модифицирования Fe медью.

На рис. 7 показано влияние ПАВ на электровосстановление Cu(II). Больше всех поляризацию меди увеличивает присутствие OS-20, а наибольшее уменьшение предельной плотности тока получено в присутствии 10% GLY G2L. Установлено, что все исследуемые добавки уменьшают скорости активного растворения железа и увеличивают поляризацию только при более высоких плотностях тока, чем значения предельных диффузионных токов Cu(II), то есть модификация поверхности железа медью в присутствии ПАВ также лимитируется скоростью электровосстановления Cu(II). Данные экспериментальных исследований приведены в таблице.

Как видно из полученных результатов, добавки (GLY G2L, ENB 904, FAN 3EY) полностью не предотвращают реакцию цементации, а лишь уменьшают ее скорость.

Так как в определенном интервале потенциалов железо пассивируется, это дает возможность определить количество меди, которое образуется на поверхности железа. С этой целью Fe электрод

окунался на определенное время в приготовленный раствор CuSO_4 и проводилась модификация поверхности электрода. Потом электрод перемещали в раствор $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и записывалась хроноамперограмма при потенциале, соответствующем области пассивации железа, например $+0,5 \text{ В}$. При этом значении потенциала чистое железо пассивируется и ток стремительно падает до нуля. А форма хроноамперограммы железа, модифицированного медью, отличается от хроноамперограммы чистого железа: в начале процесса значения тока достаточно высокие из-за протекания реакции растворения меди. Когда медь полностью растворяется и поверхность Fe электрода оголяется, начинается процесс пассивации и значения тока уменьшаются до нуля, как и в случае чистого железа (см. рис. 8). Таким образом, по количеству электричества, израсходованного на растворение слоя меди, можно рассчитать количество меди, осевшее на поверхности железа. Например, после 20-секундной выдержки Fe электрода в приготовленном для модификации растворе Cu(II) на растворение образовавшегося слоя меди уходит $1,1 \text{ С}$ количества электричества, что соответствует толщине слоя меди на поверхности электрода железа $\sim 400 \text{ нм}$. Такая толщина слоя меди является слишком большой для модифицирования наночастиц железа путем проведения реакции трансметаллизации.

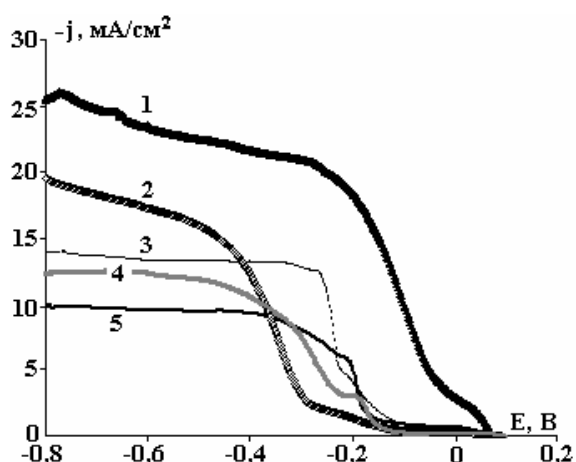


Рис. 7. Влияние ПАВ на поляризационные кривые электровосстановления Cu(II) в растворе $0,2 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$: 1 – без добавок ПАВ, 2 – OS-20, 3 – 10% FAN 3EY; 4 – 10% ENB 904; 5 – 10% GLY G2L; pH 3

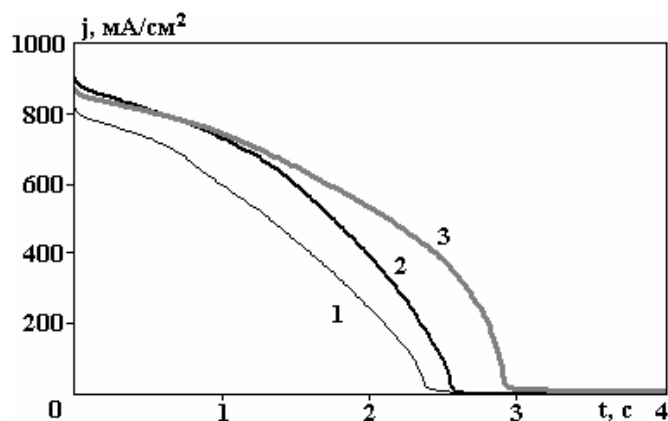


Рис. 8. Хроноамперограммы модифицированного медью Fe электрода, полученные при потенциале $+0,5 \text{ В}$ в растворе $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 3). Время модификации электрода Fe в растворе $0,2 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ указано на схеме. $t, \text{ с}$: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Влияние ПАВ на скорость трансметаллизации железа медью ($j_{\text{транс}}$), значение потенциала трансметаллизации ($E_{\text{транс}}$) в растворе $0,2 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 3

ПАВ	$E_{\text{транс}}, \text{ В}$	$J_{\text{транс}}, \text{ mA/cm}^2$
Без добавки	-0,483	22,407
Дилаурат глицерина (GLY G2L)	-0,485	9,50
Блок-сополимер (ENB 904)	-0,479	11,66
Фосфолипид-лецитин (FAN 3EY)	-0,448	13,33
Оксиэтилированный спирт (OS-20)	-0,451	14,70

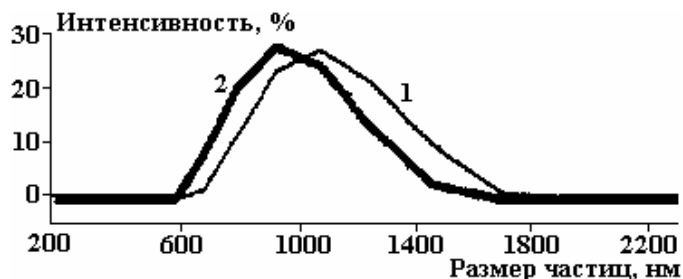


Рис. 9. Распределение по размерам частиц железа (1) и модифицированных медью частиц железа (2), полученное в минеральном масле MOP 2UZ с добавками $0,5\% \text{ AOP 107} + 0,1\% \text{ Fe} + 1\% \text{ FAN 3EY}$; содержание воды $4,4\%$

Поэтому модифицирование частиц железа медью в фазе смазочного масла путем реакции трансметаллизации проводилось следующим образом. Готовились $0,1\%$ суспензии частиц железа в

минеральном масле МОР 2UZ. Концентрация CuSO_4 рассчитывалась таким образом, чтобы в реакции трансметаллизации участвовало лишь 10% количества Fe, а количество воды в минеральном масле не превышало бы 4–5%. Измерения показали, что размер извне вводимых в суспензию частиц существенно увеличивается до микронных величин, а при модифицировании их медью в большинстве случаев размер частиц несколько уменьшается. Типичный пример представлен на рис. 9.

Заключение

Ранее было установлено, что суспензии минерального масла с мезочастицами Fe и поверхностно-активными веществами OS-20 или ENB 904 снижают износ трущихся поверхностей. Одна из простейших реакций модифицирования металлов группы железа – это их химическая реакция трансметаллизации, также известная как цементация. Она протекает по механизму электрохимических реакций. Показано, что начальные значения скоростей трансметаллизации Fe медью, выраженные в электрических единицах, близки к значению предельной плотности тока меди и трансметаллизация Fe проходит до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы меди. Такая ситуация однозначно неблагоприятна, когда требуется модифицировать лишь поверхность частиц Fe медью.

Изучено влияние некоторых ПАВ на электровосстановление Cu(II) . Сильнее всех поляризацию меди увеличивает OS-20, а наибольшее уменьшение предельной плотности тока получено в присутствии 10% GLY G2L. Установлено, что все исследуемые добавки уменьшают скорость активного растворения железа и увеличивают поляризацию только при плотностях тока, превышающих значения предельных диффузионных токов электровосстановления Cu(II) , то есть модификация поверхности железа медью в присутствии ПАВ также лимитируется скоростью электровосстановления Cu(II) и протекает до тех пор, пока в растворе находятся ионы меди или частицы полностью не разрушатся.

Модифицирование частиц железа медью в фазе масла путем реакции трансметаллизации проводилось следующим образом. Готовились 0,1% суспензии частиц железа в масле, а концентрация CuSO_4 рассчитывалась таким образом, чтобы в реакции участвовало лишь 10% от всего присутствующего в системе количества Fe. В этом случае при модифицировании их медью размер частиц несколько уменьшается.

Исследования финансировались Советом по науке Литвы (контракт AUT11/2010).

ЛИТЕРАТУРА

1. Guo Zh., Kumar Ch.S.S.R., Henry L.L., Hormes J. and Podlaha E.J. Electroless Method to Fabricate Core-shell Nanoparticles, *Abstracts, 205th Meeting of the Electrochemical Society*, San Antonio, TX, May 9–13, 2004.
2. Guo Zh., Henry L.L. and Podlaha E.J. CoFe, Fe and Co Nanoparticle Displacement with Cu Ions. *Abstract, 210th Meeting of the Electrochemical Society*, 2007, 1698.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц. *Неорганические материалы*. 2002, **38**(11), 1287–1305.
4. Behrens S., Bönemann H. et al. Air-stable Co-, Fe- and Fe/Co- nanoparticles and fluids. *Zeitschrift für Physicalische Chemie*. 2006, **220**(1), 3–40.
5. Griffiths C.H., Ohoro M. P. and Smith T.W. The structure, magnetic characterization, and oxidation of colloidal iron dispersions. *Journal of Applied Physics*. 1979, **50**, 7108.
6. Suslick K.S., Fang M.M. and Hyeon T. Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of American Chemical Society*. 1996, **118**, 11960–11961
7. Park S.J., Kim S., Lee S., Khim Z.G., Xhar K. and Hyeon T. Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *Journal of American Chemical Society*. 2000, **122**, 8581–8582
8. Jeong U., Teng X.W., Wang Y., Yang H. and Xia Y.N. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*. 2007, **19**, 33–60.
9. Agrawal R.D. and Kapoor M.L. Theoretical considerations of the cementation of copper with iron. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1982, 106–111.
10. Padgurskas J., Rukuiza R., Kreivatis R., Kupcinskas A., Jankauskas V., Cesiulis H., Maliar T. and Prosycevas I. Tribological properties of mineral oils modified with metallic nano-particles. *Proceedings International Tribological Conference BALTRIB' 2009*. 2009, 69–76.
11. Kotnarowski A. Selective Transfer Phenomenon in Copper-Steel Tribological Systems. *Solid State Phenomena*. 2009, **147–149**, 558–563.

12. Menezes P.L, Kishore and Kailas S.V. Study of Friction and Transfer Layer Formation in Copper-Steel Tribo-System: Role of Surface Texture and Roughness Parameters. *Tribology Transactions*. 2009, **52**, 611–622.
13. Garkunov D.N. *Scientific discoveries in tribo-technologies. No-wear effect under friction. Hydrogen wearing of metals*. M.: MAA Publishing house, 2007. pp. 383.
14. United States Patent 3930847. *Recovery of copper by cementation*.
15. Karavasteva M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. *Hydrometallurgy*. 2005, **76**, 149–152.
16. Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. Lausanne: EPFL Press Lausanne, 2007. 632 p.
17. Asadauskas S.J., Padgurskas J., Cesiulis H., Prosyčevs I., Kreivaitis R., Bražinskienė D. Tribological properties of vegetable and mineral oils with suspended nanoparticles. *Proceedings International Tribological Conference BALTRIB' 2009*, 2009, 89–94.

Поступила 27.12.10

Summary

It was found earlier, that lubricating suspensions contained Fe-mesoparticles and surfactants OS-20 or ENB 904 reduce wear of friction surfaces. However, Fe-particles easily oxidize by air. Therefore, the aim of this work is to modify surface of Fe-particles by Cu shell using transmetallization reaction taking into account the further usage in the tribosystems. This reaction occurs under electrochemical mechanism. The rate of the first stages of Fe modification by Cu expressed in electrical terms is close to the limiting current density of Cu^{2+} electroreduction and occurs till to Cu^{2+} ions presence in the solution or Fe particles becomes destroyed. The surfactants reduce the rate of transmetallization, but also can destroy particles. Therefore, the modification Fe-particles by Cu directly in oil phase was performed at such concentration of Cu^{2+} , which can modify 10% of presenting Fe in the system. Such method of Fe modification does not influence sufficiently on the size of resulting particles.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО НАСОСА

М.К. Болога, И.В. Кожевников

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

Один из эффективных способов перекачивания диэлектрических жидких и газообразных сред состоит в использовании электрогидродинамических (ЭГД) насосов, основанных на явлении электроконвекции [1] и представляющих собой систему из двух электродов: эмиттера и коллектора. На электроде-эмиттере происходит электризация диэлектрической среды, а на коллекторе – ее нейтрализация. Известны различные конструкции ЭГД насосов, отличающиеся геометрией электродов: “игла-кольцо”, “игла-конфузор”, “лезвие-плоскость”, “стержень–два стержня”, “стержень с перфорированным изоляционным покрытием–два стержня”. Резко асимметричные электроды насосов обеспечивают более интенсивную электризацию диэлектрической среды на эмиттере (в области наиболее сильной неоднородности электрического поля), которая под действием кулоновских сил движется в направлении коллектора и выбрасывается за межэлектродный промежуток (МЭП). Наиболее перспективна конструкция ЭГД насоса со стержневыми (проволочными) электродами как в плане улучшения напорно-расходных характеристик за счет их параллельного и последовательного размещения, так и конструктивного исполнения. Для ЭГД насосов характерна неполная нейтрализация заряженной среды в межэлектродном промежутке, особенно для систем стержневых электродов. Часть ионов знака потенциала эмиттера выбрасывается за МЭП, возникает кулоновское взаимодействие с коллектором, направленное против потока, снижающее интенсивность прокачки. Влияние нерекombинировавших зарядов за МЭП значительно в многоступенчатом ЭГД насосе [2, 3]. Поэтому между соседними ступенями должно соблюдаться определенное расстояние, что увеличивает геометрические параметры устройства. Нейтрализация зарядов за МЭП возможна за счет увеличения площади поверхности коллектора или размещения дополнительного стержневого электрода [4], что также приводит к росту геометрических размеров насоса.

С учетом сказанного в данной работе предлагается интенсифицировать процесс зарядки среды за МЭП путем нанесения перфорированного изоляционного покрытия на стержневые электроды коллектора со стороны, обратной по отношению к эмиттеру. В этой связи использованы методика и установка (рис. 1) для исследования влияния зарядки жидкой среды за МЭП на напорную характеристику двухступенчатого насоса. Установка состоит из прямоугольной ячейки, заполненной рабочей средой (трансформаторное масло, смесь трансформаторного масла с бутиловым спиртом, полиэтиленсукцината жидкость (ПЭС-1)), в которой установлен двухступенчатый ЭГД-насос. Ступени 1 и 2 размещены в прямоугольном прозрачном корпусе 3. Каждая ступень содержит два электрода – эмиттер и коллектор, которые выполнены в виде решеток из натянутых на прямоугольной диэлектрической оправе (из ударопрочного полистирола), параллельно друг другу, проводов с определенным шагом. На провода эмиттера нанесены изоляционные покрытия с перфорациями со стороны коллектора. Дополнительно нанесено перфорированное изоляционное покрытие на коллектор K_1 со стороны, обращенной к эмиттеру E_2 второй ступени. Электроды ступеней склеены между собой с зазором $d = 2$ мм. Первая ступень 1 приклеена к корпусу 3 и неподвижна. Ступень 2 склеиванием соединена с выходным патрубком 4 насоса и может перемещаться вдоль прямоугольного канала, образованного корпусом 3. В боковой стенке корпуса сделаны пазы 5 и 6 для перемещения токоподводов при изменении расстояния L между ступенями. Последнее определялось с помощью разметки, нанесенной на боковой стенке корпуса 3.

Выходной патрубок насоса соединен с пьезометром 7, предназначенным для измерения создаваемого давления (напора). Высокое напряжение подавалось от источника напряжения ИВН-50.

Эксперименты проводились при нулевом расходе, что позволило выявить эффективность предложенного метода.

Зависимости напора, создаваемого двухступенчатым насосом, от напряжения на электродах при различных расстояниях между ступенями представлены на рис. 2. Наличие изоляционного покрытия с перфорациями на определенной части поверхности коллектора K_1 (рис. 1), как показали предварительные исследования, практически не оказывает влияние на статическую характеристику одиночной ступени (кривая 1, рис. 2).

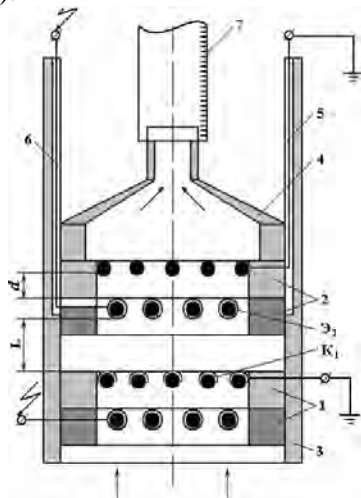


Рис. 1. Двухступенчатый электрогидродинамический насос

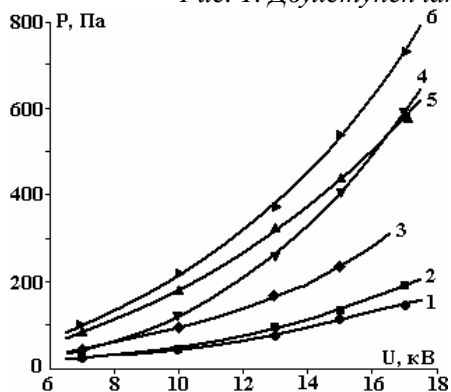


Рис. 2. Зависимость напора от напряжения на электродах при различных расстояниях между ступенями электрогидродинамического насоса: 1 – одиночная ступень с перфорированным изоляционным покрытием на коллекторе; 2 – ступень без диэлектрического покрытия на коллекторе; 3 – две ступени, $L=47,7$ мм; 4 – две ступени, $L=2,7$ мм; трансформаторное масло ($\sigma=1,3 \cdot 10^{-11}$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$); 5 – $L=47,7$ мм; 6 – $L=2,7$ мм, смесь трансформаторного масла с бутиловым спиртом ($\sigma=4,8 \cdot 10^{-10}$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$)

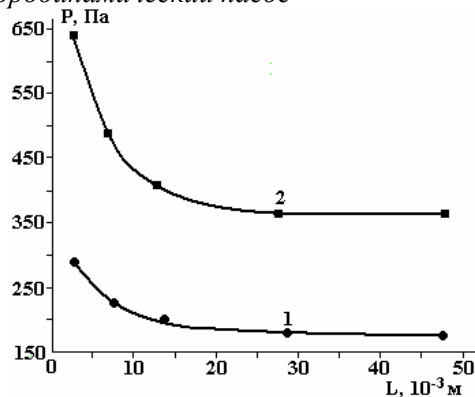


Рис. 3. Зависимость напора от расстояния между ступенями при различных напряжениях между электродами U , кВ: 1– 13; 2– 17 ($\sigma=1,3 \cdot 10^{-11}$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$)

Также отсутствует воздействие изоляционного покрытия K_1 на выходные параметры двухступенчатого насоса при больших $L = 47,7$ мм (кривые 1–3, рис. 2). По мере уменьшения расстояния между ступенями с $L = 12$ –14 мм (рис. 3) и с повышением напряжения эффективность влияния изоляционного покрытия возрастает до 70–80% от давления, создаваемого двухступенчатым насосом при $L = 47,7$ мм. Последнее объясняется тем, что на коллекторе K_1 со стороны эмиттера \mathcal{E}_2 возникают ионы, которые частично нейтрализуются с зарядами, выбрасываемыми из межэлектродного промежутка первой ступени. Не рекомбинировавшие ионы двигаются под действием кулоновских сил в сторону эмиттера \mathcal{E}_2 , создавая дополнительную прокачку рабочей среды, интенсивность которой увеличивается с напряжением.

С увеличением электропроводности, уменьшением вязкости теплоносителя возрастает интенсивность электрогидродинамических течений и как следствие – снижается эффективность изоляционного покрытия, которая при $L = 2,7$ мм в смеси трансформаторного масла с бутиловым спиртом составляет 25% (кривые 5 и 6, рис. 2) и в полиэтилсилаксановой жидкости – 20% (кривые 1–3, рис. 4).

Удаление изоляции с поверхности \mathcal{E}_2 со стороны K_1 в целях формирования дополнительной полноценной ступени приводит к уменьшению напора, создаваемого двухступенчатым насосом (кривые 1, 2, рис. 5), что вызвано в основном ухудшением характеристики второй ступени.

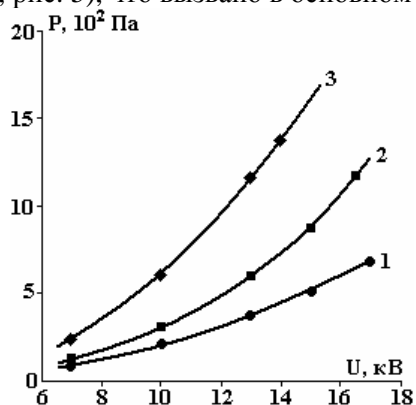


Рис. 4. Зависимость напора от напряжения между электродами: 1 – одиночная ступень 1 с перфорированным изоляционным покрытием на коллекторе; 2 – ступень 2 без диэлектрического покрытия на коллекторе; 3 – две ступени, $L = 2,7$ мм. Полиэтилсилаксановая жидкость ($\sigma = 5,1 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$)

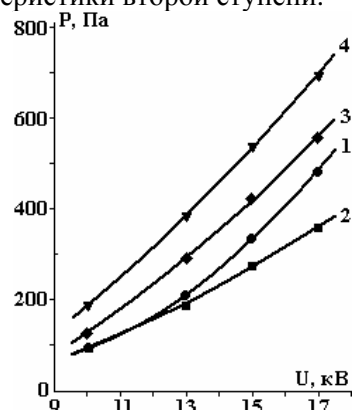


Рис. 5. Зависимость напора от напряжения между электродами в двухступенчатом насосе: 1 – с перфорированным изоляционным покрытием на коллекторе K_1 , 2 – с оголенным эмиттером \mathcal{E}_2 , $L = 47,7$ мм; 3 – с оголенным эмиттером \mathcal{E}_2 , $L = 2,7$ мм; 4 – с оголенным эмиттером \mathcal{E}_2 , $L = 2,7$ мм, после нахождения в теплоносителе в течение 96 часов. Трансформаторное масло ($\sigma = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$)

На оголенной поверхности \mathcal{E}_2 образуются ионы, которые под действием сил Кулона двигаются против основного потока. Но с уменьшением расстояния между ступенями напорная характеристика насоса увеличивается на 50%, что свидетельствует о преобладающей концентрации ионов, формируемых на перфорациях K_1 идвигающихся в направлении оголенной поверхности эмиттера \mathcal{E}_2 . Характеристики этого же насоса, после пребывания в трансформаторном масле в отсутствие электрического поля в течение 96 часов, улучшились дополнительно на 25% (кривые 3 и 4, рис. 5), хотя выходные параметры отдельных ступеней остались неизменными. Видимо, одной из причин этого является коррозия [5], в результате на оголенной поверхности \mathcal{E}_2 образуется тонкая пленка, снижающая процессы образования и нейтрализации зарядов на электроде. Аналогичные закономерности наблюдаются при длительном пребывании одноступенчатого насоса в отсутствие электрического поля между электродами в ряде диэлектрических жидкостей: трансформаторное масло, керосин, ПЭС-1.

Таким образом, интенсифицируя процесс зарядки диэлектрической жидкости на коллекторе за МЭП путем нанесения перфорированного изоляционного покрытия, можно значительно улучшить выходные характеристики и уменьшить размеры многоступенчатого электрогидродинамического насоса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
2. Bologa M.K., Kozhevnikov I.V. Influence of the electric field and the arrangement of the stages on multi-stage pump characteristics. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(6), 489–491.
3. Bologa M.K., Kozhukhar I.A., Kojevnikov I.V., Motorin O.V. The effect of electrical field Parameters, medium properties and interelectrode gap geometry of the EHD pump characteristics. *Annual Report of conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2001, **1**, 532–535.
4. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В. Особенности электрогидродинамических течений в многоэлектродных системах. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(6), 29–35.
5. Брегман Дж. *Ингибиторы коррозии*. М.: Химия, 1966. 312 с.

Поступила 10.12.10

Summary

The results of investigation of the effect of additional charging of dielectric liquid after interelectrode gap on static output characteristics of the two-stage pump are presented. It is shown that the increase of inhomogeneity of an electric field on the surface of collector facing the second stage by applying of the perforated insulating coating to its particular part results in the increase of head by 70–80%. This allows us to significantly improve performance and reduce the size of a multistage electrohydrodynamic pump.

ВЫРОЖДЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ НЕЛИНЕЙНОЕ РЕЗОНАНСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЛН НА ПОВЕРХНОСТИ НЕЗАРЯЖЕННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТРУИ В ПРОДОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А.И. Григорьев, Н.В. Воронина, С.О. Ширяева

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

Введение. Феномен капиллярного и электростатического распада на капли струи жидкости представляет интерес в связи с многочисленными академическими, техническими и технологическими приложениями явления [1–5]. Поэтому капиллярный распад струй достаточно подробно исследован экспериментально и теоретически в весьма широком наборе внешних условий, в том числе и при наличии внешнего однородного коллинеарного оси струи электростатического поля, играющего стабилизирующую роль [1–12]. Тем не менее большая часть теоретических исследований устойчивости струи в продольном электростатическом поле выполнена в линейном по отношению амплитуды капиллярной волны к радиусу струи приближении [6–12]. Аналитические расчеты волнового движения на поверхности струи в продольном электростатическом поле в квадратичном по безразмерной амплитуде приближении недавно выполнены в [13] по аналогии с тем, как это ранее делалось для заряженных струй [14–15]. Однако особенности внутреннего нелинейного резонансного перераспределения энергии между модами, определяющими начальную деформацию струи, и волнами, порождаемыми в силу нелинейности уравнений гидродинамики, в [13] освещены недостаточно полно. В этой связи и проведен настоящий анализ.

Формулировка задачи. Пусть имеется бесконечная цилиндрическая струя радиуса R идеальной несжимаемой жидкости с массовой плотностью ρ , диэлектрической проницаемостью ϵ_{in} и коэффициентом поверхностного натяжения σ , движущаяся со скоростью U_0 коллинеарно оси симметрии невозмущенной цилиндрической поверхности струи. Примем, что струя находится в среде с очень исчезающе малой плотностью $\rho_{ex} = 0$ и с диэлектрической проницаемостью ϵ_{ex} . В струе и окружающем ее пространстве имеется продольное электрическое поле напряженностью E_0 , коллинеарное оси симметрии невозмущенной цилиндрической поверхности струи. Для упрощения задачи перейдем в инерциальную систему координат, движущуюся вместе со струей с такой же скоростью U_0 . В указанной системе отсчета поле скоростей течения жидкости в струе $U(\mathbf{r}, t)$ полностью определится капиллярными волнами, бегущими по ее поверхности. В безразмерной записи (при $R = \sigma = \rho = 1$) амплитуда поля скоростей будет величиной того же порядка малости, что и амплитуда волн на поверхности струи, которая принимается много меньшей радиуса.

Будем исследовать закономерности реализации капиллярного волнового движения конечной амплитуды на поверхности струи в рассматриваемой системе. Расчеты проведем в цилиндрических координатах r, z, φ , орт \mathbf{n}_z совпадает по направлению с U_0 . Уравнение возмущенной волновым движением поверхности цилиндрической струи запишется в виде

$$r(z, \varphi, t) = R + \xi(z, \varphi, t); \quad |\xi|/R \leq 1,$$

$\xi(z, \varphi, t)$ – волновое возмущение цилиндрической поверхности струи.

Математическая формулировка обсуждаемой задачи в рамках модели потенциального течения состоит из уравнений гидродинамики и электростатики (в предположении, что скорость движения жидкости много меньше релятивистской) и граничных условий к ним:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{U} &= 0; \quad \Delta \Phi_{in} = 0; \quad \Delta \Phi_{ex} = 0; \\ r \rightarrow 0: \quad |\mathbf{U}| < \infty; \quad |\Phi_{in}| < \infty; \quad r \rightarrow \infty: \quad |\Phi_{ex}| < \infty; \\ -\partial_t \xi + (\nabla \Psi) \cdot \nabla [r - (R + \xi(z, \varphi, t))] &= 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -P(\mathbf{r},t) + P_0 + P_\sigma - P_e = 0; \\
& r = R + \xi: \quad \varepsilon_{in}(\mathbf{n} \cdot \nabla \Phi_{in}) = \varepsilon_{ex}(\mathbf{n} \cdot \nabla \Phi_{ex}); \\
& (\boldsymbol{\tau}_\varphi \cdot \nabla \Phi_{in}) = (\boldsymbol{\tau}_\varphi \cdot \nabla \Phi_{ex}); \quad (\boldsymbol{\tau}_z \cdot \nabla \Phi_{in}) = (\boldsymbol{\tau}_z \cdot \nabla \Phi_{ex}).
\end{aligned}$$

Здесь $\Psi(\mathbf{r},t)$ – потенциал поля скоростей; $P(\mathbf{r},t) = -\rho \left[\partial_t \Psi + \frac{1}{2} (\nabla \Psi)^2 \right] + P_0^{(in)}$ – гидродинамическое давление; $P_e(\mathbf{r},t)$ – давление электрического поля; $P_\sigma(\mathbf{r},t) = \sigma \operatorname{div} \mathbf{n}$ – давление сил поверхностного натяжения; P_0 – постоянное давление внешней среды; $\Phi(\mathbf{r},t)$ – электростатический потенциал; нижние индексы “ex” и “in” характеризуют электростатическое поле вне и внутри струи соответственно; \mathbf{n} , $\boldsymbol{\tau}_\varphi$, $\boldsymbol{\tau}_z$ – орты нормали и касательных к свободной поверхности струи (см. Приложение А).

Выписанную краевую задачу следует дополнить условием сохранения объема участка струи, длина которого равна длине волны λ :

$$\int_V r \, dr \, dz \, d\varphi = \pi R^2 \lambda; \quad V = \begin{cases} 0 \leq r \leq R + \xi(z, \varphi, t); \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \\ z_0 \leq z \leq z_0 + \lambda. \end{cases}$$

Кроме того, необходимо задать еще начальные условия, первое из которых представляет собой начальную деформацию невозмущенной цилиндрической поверхности струи:

$$r(z, \varphi, 0) = R + \varepsilon \left[\zeta^{(+)}(0) \cdot \exp(im\varphi) + \zeta^{(-)}(0) \cdot \exp(-im\varphi) \right] \exp(ikz) + O(\varepsilon^2).$$

Второе начальное условие обычно выбирается на финальной стадии решения таким образом, чтобы получающееся решение приняло наиболее простой вид [2–4, 16–17]. Здесь и далее не выписываются слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным. Для простоты нижеследующих расчетов ограничимся рассмотрением случая, когда форма струи определяется одной волной.

Решение. Решение сформулированной задачи ищется в безразмерных переменных, где $R = \sigma = \rho = 1$, в асимптотическом виде путем разложения по малому параметру ε , который имеет смысл безразмерной амплитуды волны (отношение амплитуды волны к радиусу струи). Само решение будем искать методом многих временных масштабов, ограничиваясь точностью до второго порядка малости по ε включительно. Искомые функции $\xi(z, \varphi, t)$, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, $\Phi_{in}(\mathbf{r}, t)$ и $\Phi_{ex}(\mathbf{r}, t)$ представляются в виде асимптотических разложений по степеням ε . Одновременно полагается, что эволюция волн во времени определяется двумя временными масштабами: основным $T_0 = t$ и более медленным $T_1 = \varepsilon \cdot t$:

$$\begin{aligned}
\xi(z, \varphi, t) &= \varepsilon \cdot \xi^{(1)}(z, \varphi, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \xi^{(2)}(z, \varphi, T_0) + O(\varepsilon^3); \\
\Psi(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon \cdot \Psi^{(1)}(r, z, \varphi, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \Psi^{(2)}(r, z, \varphi, T_0) + O(\varepsilon^3); \\
\Phi_{in}(\mathbf{r}, t) &= \Phi_{in}^{(0)}(z) + \varepsilon \cdot \Phi_{in}^{(1)}(r, z, \varphi, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \Phi_{in}^{(2)}(r, z, \varphi, T_0) + O(\varepsilon^3); \\
\Phi_{ex}(\mathbf{r}, t) &= \Phi_{ex}^{(0)}(z) + \varepsilon \cdot \Phi_{ex}^{(1)}(r, z, \varphi, T_0, T_1) + \varepsilon^2 \cdot \Phi_{ex}^{(2)}(r, z, \varphi, T_0) + O(\varepsilon^3).
\end{aligned}$$

Не останавливаясь на описании процедуры отыскания решения, аналогичной подробно описанным в [4, 13–17], выпишем сразу аналитическое выражение для образующей формы свободной поверхности струи в произвольный момент времени [13]:

$$\begin{aligned}
r(z, \varphi, t) &= 1 + \varepsilon \cdot \cos(m\varphi) \cos(kz - \omega t) + \\
& + 0,25 \cdot \varepsilon^2 \left\{ -0,5 + [a_1 \cos(2m\varphi) + a_2] \cos(2(kz - \omega t)) + a_3 \cos(2m\varphi) \right\} + O(\varepsilon^3),
\end{aligned}$$

где частоты волн $\omega_m(k)$ связаны с волновыми k и азимутальными m числами дисперсионным уравнением:

$$\omega_m^2(k) = G_m(k) \cdot \left[k^2 + m^2 - 1 + w \frac{k^2 \cdot (\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})^2}{\varepsilon_{in} \cdot G_m(k) - \varepsilon_{ex} \cdot H_m(k)} \right];$$

$$w \equiv \frac{E_0^2}{4\pi}; \quad G_m(x) \equiv \frac{x \cdot I'_m(x)}{I_m(x)}; \quad H_m(x) \equiv \frac{x \cdot K'_m(x)}{K_m(x)}.$$

Выражения для потенциалов электрического поля внутри и вне струи, а также для гидродинамического потенциала, выписанные с учетом компонент второго порядка малости, будут иметь качественно сходный вид [13]. Аналитический вид амплитудных коэффициентов a_j приведен в Приложении В.

Обсуждение полученных результатов. Из выражений для амплитудных коэффициентов a_1 и a_2 (см. Приложение В) в нелинейных поправках к форме струи видно, что они имеют резонансный вид. При выполнении соотношения

$$\omega_{2m}^2(2k) = 4\omega_m^2(k), \quad (1)$$

обращается в ноль знаменатель в коэффициенте a_1 , а при выполнении соотношения

$$\omega_0^2(2k) = 4\omega_m^2(k) \quad (2)$$

обращается в ноль знаменатель в коэффициенте a_2 . В теории нелинейных волн это обстоятельство интерпретируется как наличие нелинейного вырожденного резонансного взаимодействия между волнами первого порядка малости, определяющими начальную деформацию струи, и волнами, возбуждающимися за счет нелинейности уравнений гидродинамики. Резонанс (1) реализуется при произвольном виде волны (волны с произвольными k и m), определяющей начальную деформацию, и соответствует возбуждению за счет нелинейного взаимодействия (во втором порядке малости) волны с вдвое меньшей длиной и вдвое большим азимутальным числом по сравнению с волной, определяющей начальную деформацию. При этом волна, возбуждающаяся за счет нелинейного взаимодействия (с удвоенными k и m), дважды отбирает энергию у волны, определяющей начальную деформацию. При реализации резонанса (2) волна, определяющая начальную деформацию, возбуждает за счет нелинейного взаимодействия осесимметричную (с $m = 0$) волну с вдвое меньшей длиной.

На рис. 1 приведены графики зависимости $J \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_{2m}^2(2k)$, взятой при $m=0$ (определяющей величину знаменателя в коэффициенте a_1 , а также в коэффициенте a_2 при $m=0$), от величины волнового числа k и параметра w , рассчитанной по (1), пересеченной плоскостью $J=0$, при двух различных значениях диэлектрической проницаемости жидкости. На кривой $f_{00}(k, w) \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_{2m}^2(2k) = 0$, по которой пересекаются эти две поверхности, реализуется резонансное взаимодействие между двумя осесимметричными модами ($m=0$) для волн с волновыми числами k и $2k$. Нижние индексы у функции $f_{ij}(k, w)$ определяют значения азимутальных чисел волн, участвующих в резонансном взаимодействии. Резонансный обмен энергией между двумя осесимметричными волнами разной длины (заданной в начальный момент времени с волновым числом k и волной с вдвое большим волновым числом $2k$, возбуждение которой происходит в результате нелинейного взаимодействия) на стадии дробления струи может привести к образованию «сателлитов» – капель с размерами, меньшими размеров капель, на которые разбивается струя при отсутствии возмущающих воздействие. Из рисунка можно видеть, что независимо от величины напряженности электрического поля (параметра W) указанное взаимодействие имеет место только для весьма длинных волн ($k \ll 1$), причем с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости струи диапазон значений длин волн, имеющих возможность принимать участие в резонансном обмене энергией, уменьшается.

Кроме осесимметричных волн, неустойчивость которых приводит к распаду струи на капли равных размеров, для осмысления феномена электродиспергирования жидкости [4] значительный интерес представляет исследование устойчивости неосесимметричных волн с $m = 1$ (изгибных волн [4, 18]) и с $m = 2$ (изгибно-деформационных волн [4, 19–21]).

Резонансный обмен энергией между волнами с различной симметрией реализуется несколько иначе по сравнению с осесимметричными волнами. Так, расчеты показывают, что резонансная перекачка энергии из заданной в начальный момент времени неосесимметричной волны с $m=1$ (изгибной волны) и волновым числом k в неосесимметричную же волну с $m = 2$ (изгибно-деформационную вол-

ну) и волновым числом $2k$ может иметь место только при $w \neq 0$. С увеличением диэлектрической проницаемости жидкости струи геометрическое место точек на плоскости $\{k, w\}$, где может иметь место резонансное взаимодействие, расширяется, а само резонансное взаимодействие может иметь место при меньших значениях w и больших значениях k , как это видно из рис. 2. Резонансное взаимодействие реализуется на кривой $f_{12}(k, w) \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_{2m}^2(2k) = 0$, по которой пересекаются поверхности на рисунке.

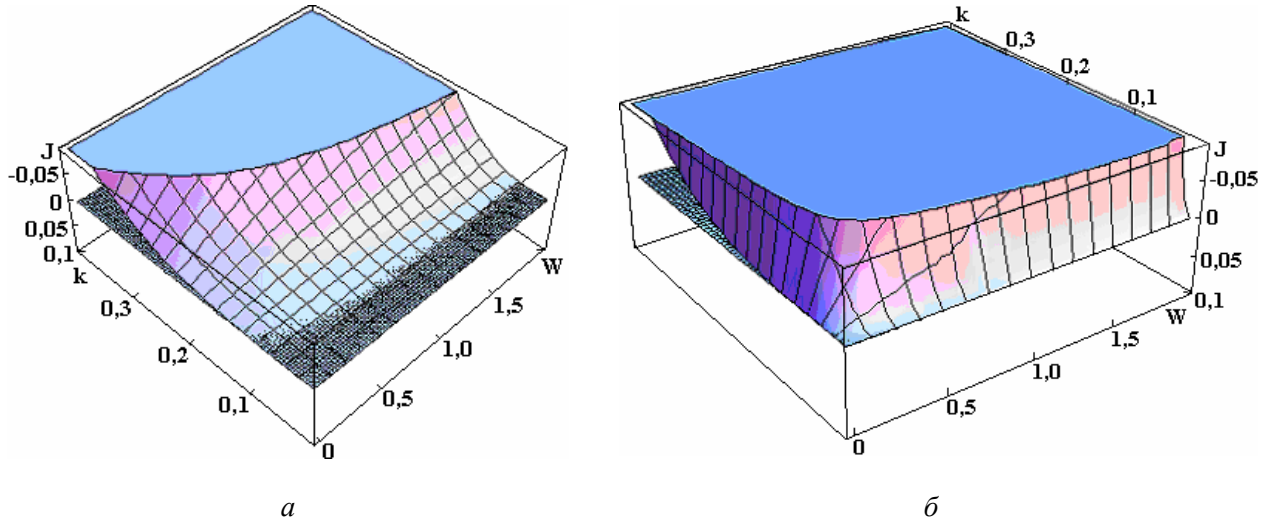


Рис. 1. График зависимости $J \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_{2m}^2(2k)$ от величины безразмерного волнового числа k и параметра w , рассчитанный при $t = 0$ и $\varepsilon_{ex} = 1$, пересеченный плоскостью $F = 0$. На линии пересечения указанных поверхностей реализуется нелинейное резонансное взаимодействие осесимметричных волн с волновыми числами k и $2k$. а) $\varepsilon_{in} = 5$; б) $\varepsilon_{in} = 100$

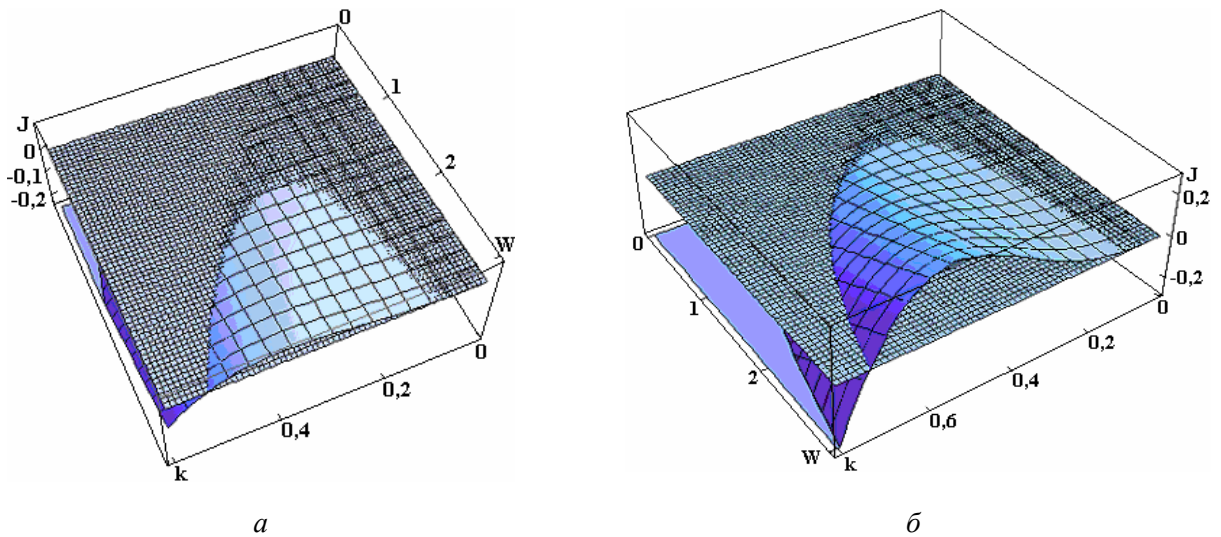


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для неосесимметричных волн с $t=1$

Согласно рис. 3 резонансная перекачка энергии из заданной в начальный момент времени неосесимметричной волны с $t = 2$ и волновым числом k в неосесимметричную же волну с $t = 4$ и волновым числом $2k$ имеет место при существенно больших значениях волновых чисел и значениях параметра w , чем в двух предыдущих ситуациях. Резонансное взаимодействие реализуется на кривой $f_{24}(k, w) \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_{2m}^2(2k) = 0$, по которой пересекаются поверхности на рис. 3. Видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости струи зависимость значений волновых чисел резонансно-взаимодействующих волн от параметра w становится более сильной.

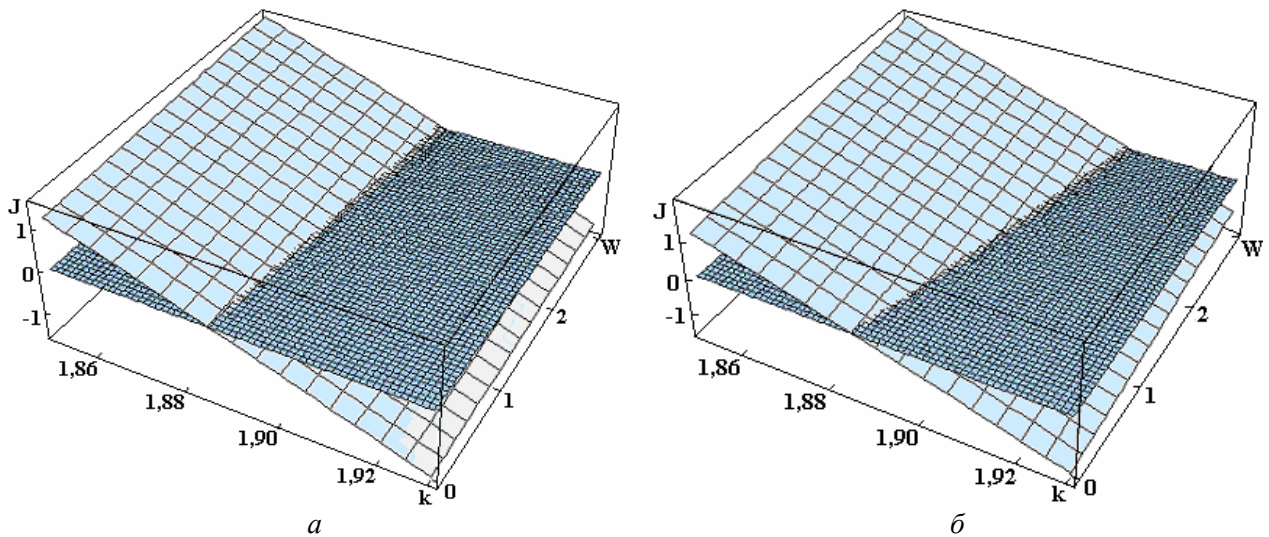


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для неосесимметричных волн с $m=2$

Рис. 4, рассчитанные по соотношению (2), как и рис. 2–3, иллюстрируют возможность резонансного обмена между волнами с различной симметрией. Из (2) видно, что возможно резонансное взаимодействие между осесимметричной модой $m=0$ и заданными в начальный момент времени произвольными неосесимметричными модами с $m \neq 0$. Иными словами, какого бы вида ни была начальная деформация струи, осесимметричная мода во втором порядке малости возбуждается всегда. На рис. 4 приведен график зависимости $J \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_0^2(2k)$, рассчитанный при $m=1$, от величины волнового числа k и параметра w , пересеченной плоскостью $J=0$. На кривых $f_{10}(k, w) \equiv 4\omega_m^2(k) - \omega_0^2(2k) = 0$, по которым пересекаются поверхности, реализуется резонансное взаимодействие между заданной в начальный момент времени неосесимметричной волной с $m=1$ (изгибной волной) и волновым числом k и осесимметричной волной $m=0$ с волновым числом $2k$, возбуждающейся за счет нелинейности уравнений гидродинамики. При таком взаимодействии энергия перекачивается из неосесимметричной моды с $m=1$ к осесимметричной моде ($m=0$) с удвоенным волновым числом. Из рисунка видно, что такое резонансное взаимодействие может иметь место и при отсутствии на струе электрического заряда (при $w=0$). Интересно, что резонансное взаимодействие реализуется на двух кривых, одна из которых лежит в области малых значений волновых чисел $k \ll 1$, а другая – в области $k \sim 1$. Это обстоятельство может объяснить возможность одновременно разрыва струи в далеко отстоящих местах, как это наблюдается в экспериментах [4, 22].

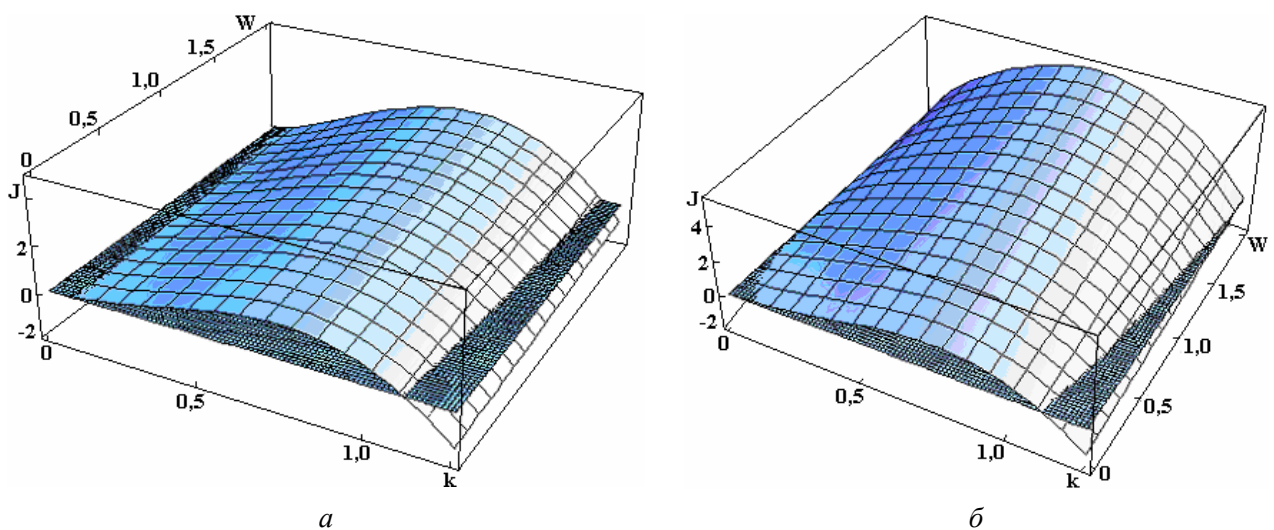


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для ситуации взаимодействия неосесимметричных волн с $m=1$ с осесимметричной волной

Рис. 5 иллюстрирует особенности резонансного взаимодействия неосесимметричной изгибно-деформационной волны ($m=2$) с волной осесимметричной ($m=0$). Видно, что в качественном отношении картина резонансного взаимодействия сходна с приведенной на рис. 3,б, где рассматривалось

резонансное взаимодействие изгибно-деформационной волны ($m = 2$) с неосесимметричной волной с $m = 4$.

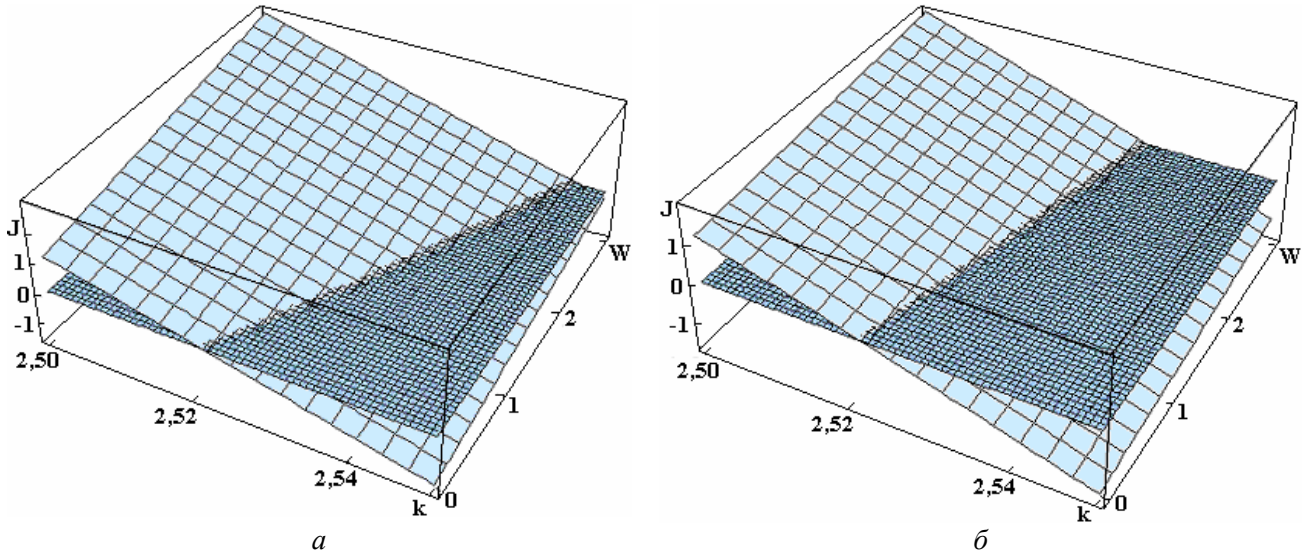


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для ситуации взаимодействия неосесимметричных волн с $m = 2$ с осесимметричной волной

Из приведенных рисунков видно, что задание начальной деформации струи одной из неосесимметричных волн приводит к одновременной передаче части ее энергии как осесимметричной волне, так и к неосесимметричной волне с удвоенным азимутальным числом, возбуждающихся за счет нелинейного взаимодействия.

Заключение. В расчетах второго порядка малости обнаружены вырожденные внутренние нелинейные резонансы, соответствующие обмену энергией как между осесимметричными волнами, заданными в начальный момент времени, и осесимметричными же волнами, порождаемыми нелинейностью уравнений гидродинамики, так и между волнами с различной симметрией. Положения резонансов зависят от диэлектрических проницаемостей жидкости и среды, напряженности электрического поля и величины межфазного поверхностного натяжения.

Приложение А.

Аналитические выражения для ортов нормали и касательных \mathbf{n} , $\boldsymbol{\tau}_\varphi$, $\boldsymbol{\tau}_z$ к свободной поверхности струи, выписанные с точностью до компонент второго порядка малости по безразмерной амплитуде струи:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= \mathbf{e}_r \left[1 - (1/2r^2)(\partial_\varphi \xi)^2 - (1/2)(\partial_z \xi)^2 \right] - \mathbf{e}_z (\partial_\varphi \xi) - \\ &\quad - \mathbf{e}_\varphi (1/r)(\partial_\varphi \xi) + O(\varepsilon)^3; \\ \boldsymbol{\tau}_\varphi &= \mathbf{e}_r (1/r)(\partial_\varphi \xi) + \mathbf{e}_\varphi \left[1 - (1/2r^2)(\partial_\varphi \xi)^2 \right] + O(\varepsilon)^3; \\ \boldsymbol{\tau}_z &= \mathbf{e}_r (\partial_z \xi) + \mathbf{e}_z \left[1 - (1/2)(\partial_z \xi)^2 \right] - \mathbf{e}_\varphi (1/r)(\partial_\varphi \xi)(\partial_z \xi) + O(\varepsilon)^3. \end{aligned}$$

Приложение В.

Выражения для коэффициентов a_1 , a_2 и a_3 в поправках второго порядка малости:

$$\begin{aligned} a_1 &\equiv P_1/Q_1; \quad Q_1 = 4\omega_m^2(k) - \omega_{2m}^2(2k); \quad a_2 \equiv P_2/Q_2; \quad Q_2 = 4\omega_m^2(k) - \omega_0^2(2k); \\ P_1 &= Y_1 G_{2m}(2k) + 2\omega \cdot X_1 - \sqrt{w/4\pi} \cdot k G_{2m}(2k) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex}) (\varepsilon_{in} M \cdot G_{2m}(2k) + 2L_1); \\ P_2 &= Y_2 G_0(2k) + 2\omega \cdot X_2 - \sqrt{w/4\pi} \cdot k G_0(2k) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex}) (\varepsilon_{in} M \cdot G_0(2k) + 2L_2); \\ a_3 &\equiv Y_3/(1 - 4m^2); \quad b_0 \equiv Y_4 + 0,5; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X_1 &= \omega_m(k) \left[2(k^2 + m^2) - G_m(k) \right] / G_m(k); \quad X_2 = \omega_m(k) \left[2k^2 - G_m(k) \right] / G_m(k); \\
Y_1 &= 1 + \frac{k^2 - 5m^2}{2} + \frac{\omega^2(k^2 + m^2 - 3G_m^2(k))}{2G_m^2(k)} - \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})}{8\pi} \left[2kg\sqrt{4\pi w} \cdot H_m(k) + \right. \\
&\quad \left. + (1 - \varepsilon_{ex}/\varepsilon_{in}) \left(k\sqrt{4\pi w} + g \cdot H_m(k) \right)^2 + g^2(k^2 + m^2 - H_m^2(k)) \right]; \\
Y_2 &= 1 + \frac{k^2 - 3m^2}{2} + \frac{\omega^2(k^2 - m^2 - 3G_m^2(k))}{2G_m^2(k)} - \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})}{8\pi} \left[2kg\sqrt{4\pi w} \cdot H_m(k) + \right. \\
&\quad \left. + (1 - \varepsilon_{ex}/\varepsilon_{in}) \left(k\sqrt{4\pi w} + g \cdot H_m(k) \right)^2 + g^2(k^2 - m^2 - H_m^2(k)) \right]; \\
Y_3 &= 1 - \frac{k^2 + 5m^2}{2} + \frac{\omega^2(k^2 - m^2 - G_m^2(k))}{2G_m^2(k)} - \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})}{8\pi} \left[2kg\sqrt{4\pi w} \cdot H_m(k) - \right. \\
&\quad \left. - (1 - \varepsilon_{ex}/\varepsilon_{in}) \left(k\sqrt{4\pi w} + g \cdot H_m(k) \right)^2 + g^2(k^2 - m^2 + H_m^2(k)) \right]; \\
Y_4 &= 1 - \frac{k^2 + 3m^2}{2} + \frac{\omega^2(k^2 + m^2 - G_m^2(k))}{2G_m^2(k)} - \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex})}{8\pi} \left[2kg\sqrt{4\pi w} \cdot H_m(k) - \right. \\
&\quad \left. - (1 - \varepsilon_{ex}/\varepsilon_{in}) \left(k\sqrt{4\pi w} + g \cdot H_m(k) \right)^2 + g^2(k^2 + m^2 + H_m^2(k)) \right].
\end{aligned}$$

Работа выполнена при поддержке грантов: Рособразования № РНП 2.1.1/3776, РФФИ № 09-01-00084 и № 09-08-00148.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ентов В.М., Ярин А.Л. Динамика свободных струй и пленок вязких и реологически сложных жидкостей. *Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа*. М.: ВИНТИ, 1984, **18**, 112–197.
2. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Егорова Е.В. О некоторых особенностях нелинейного резонансного взаимодействия мод заряженной струи. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(1), 42–50.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Воронина Н.В., Егорова Е.В. Об осцилляциях и спонтанном распаде заряженных жидких струй. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(6), 23–34.
4. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. *Спонтанный капиллярный распад заряженных струй*. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 2007. 340 с.
5. Eggers J., Villermaux E. Physics of liquid jets. *Rep. Prog. Phys.* 2008, **71**(036601), 1–79.
6. Глонти Г. А. К теории устойчивости жидких струй в электрическом поле. *ЖЭТФ*. 1958, **34**(5), 1328–1330.
7. Nayyar N.K., Murty G.S. The stability of a dielectric jet in a presence of a longitudinal electric field. *Proc. Phys. Soc.* 1960, **75**(483), Pt.3; 369–373.
8. Saville D.A. Electrohydrodynamic stability: fluid cylinders in longitudinal electric fields. *Phys. Fluids*. 1970, **13**(12), 2987–2994.
9. Шутов А.А. Формирование и устойчивость заряженной вязкой струи в сильном электрическом поле. *Изв. РАН. МЖГ*. 2006, (6), 52–67.
10. Shiryayeva S.O., Grigor'ev A.I., Volkova M.V. On the possibility of the full stabilization of the capillary instability of a dielectric liquid jet by a longitudinal static field. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(3), 193–198.
11. Ширяева С.О. О капиллярной устойчивости цилиндрической струи диэлектрической жидкости в продольном электростатическом поле. *ЖТФ*. 2010, **80**(2), 47–51.
12. Ширяева С.О. Об устойчивости объёмно заряженной струи диэлектрической жидкости, ускоренно движущейся в коллинеарном струе электрическом поле. *Изв. РАН. МЖГ*. 2010, **46**(3), 57–68.
13. Григорьев А.И., Воронина Н.В., Ширяева С.О. Асимптотическое исследование нелинейных несимметричных волн на поверхности незаряженной диэлектрической струи в продольном электростатическом поле. *ЖТФ*. 2010, **80**(10), 22–29.

14. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В. Нелинейный асимптотический анализ осцилляций неосесимметричных мод заряженной струи идеальной жидкости. *ЖТФ*. 2004, **74**(8), 6–14.
15. Ширяева С.О., Воронина Н.В., Григорьев А.И. Нелинейные осцилляции заряженной струи электропроводной жидкости при многомодовой начальной деформации ее поверхности. *ЖТФ*. 2006, **76**(9), 31–41.
16. Ширяева С.О., Воронина Н.В., Григорьев А.И. О нелинейных поправках к частотам мод осцилляций заряженной струи идеальной жидкости. *ЖТФ*. 2007, **77**(2), 46–55.
17. Воронина Н.В., Ширяева С.О., Григорьев А.И. О нелинейных поправках к частотам неосесимметричных мод объемно заряженной струи диэлектрической жидкости. *ЖТФ*. 2008, **78**(6), 1–14.
18. Ширяева С.О. Об изгибной неустойчивости объемно заряженной капиллярной струи диэлектрической жидкости. *ЖТФ*. 2010, **80**(4), 24–32.
19. Григорьев А.И. Электростатическая неустойчивость сильно заряженной струи электропроводной жидкости. *ЖТФ*. 2009, **79**(4), 36–45.
20. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. On electrostatic instability of a space-charged jet of dielectric liquid. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(6), 465–470.
21. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O., Petrushov N.A., Volkova M.V. Instability of the lateral surface of strongly charged jets in a collinear flow of material environment. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(3), 22–28.
22. Cloupeau M., Prunet Foch B. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. *J. Electrostatics*. 1990, **25**, 165–184.

Поступила 20.12.10

Summary

It is studied the energy transfer from long waves independently from its symmetry on surface liquid jet to more short one at a degenerate internal nonlinear resonant interaction of a waves in longitudinal electrostatic field.

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОДОВ НА ТЕПЛОТДАЧУ В ПРОВОЛОЧНОМ ЭГД-ТЕПЛООБМЕННИКЕ

А.И. Жакин, А.Е. Кузько, П.А. Белов, А.Н. Лазарев

*Юго-Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, zhakin@mail.ru, kuzko@mail.ru*

Введение. Действие кулоновской силы на свободные заряды, введенные в жидкий диэлектрик, можно использовать для интенсификации теплообмена в слабопроводящих средах [1]. Например, числа Нуссельта по теоретическим оценкам и экспериментам можно увеличивать до пятнадцати раз [1–4]. Как показывают эксперименты, системы проволочных или сеточных электродов обладают по сравнению с игольчатыми большими расходными характеристиками [1, 2] и в них менее интенсивно происходит электрохимическое загрязнение. Эти системы электродов также позволяют легко реализовать важный для практики случай теплопереноса без подачи высоковольтного потенциала на термостатируемые поверхности. То есть разность потенциалов, создающую ЭГД-конвекцию, на термостатируемые поверхности можно не подавать, так как они электрически изолированы самой диэлектрической жидкостью от высоковольтной части, инициирующей электроконвективные течения. Подобные электродные системы изучались в работах [1–3]. В наших исследованиях используется другая рабочая жидкость (теплоноситель ПМС-50), а в установке на термостатируемые поверхности не подается потенциал. В работе применяются другие методики определения коэффициента усиления теплоотдачи и рассматриваются переходные процессы.

Описание установки. Принципиальная схема проволочного теплообменника и его фотография представлены на рис. 1. Корпус теплообменника изготовлен из органического стекла проводимостью $\sim 10^{-15}$ См·м⁻¹. Конвективная часть имеет форму прямоугольного параллелепипеда с размерами 45×40×24 мм³. Система электродов (сечение P на рис. 1) представляет собой двухсекционный проволочный ЭГД-насос [1, 2] с общим числом медных проволок 46, расположенных в шахматном порядке: 24 проволочки, покрытые слоем шеллака, имеют диаметр поперечного сечения 0,7 мм и 22 проволочки с открытой поверхностью и диаметром 0,9 мм. Расстояния между проволочками равны: $a = 2,5$ мм, $b = 4$ мм. Во избежание поверхностной проводимости по стенкам между местом крепления проволок сделаны вырезы 4 глубиной 1,5 мм, а также каналы 5 для прокачки рабочей жидкости. В качестве источника высокого напряжения использовался ИВН-50. Температуры T_1 , T_2 горизонтальных термостатируемых медных пластин определялись термомпарами 3, которые предварительно были проверены на сходство показаний. Для обеспечения лучшего теплового контакта спая термомпар с поверхностью пластин термомпары помещались в припаянные к пластинам половинки трубочек, заполненные кремнийорганической теплопроводящей пастой. Регулируемый подогрев одной из пластин производился нагревателем в виде спирали 2 с большим удельным сопротивлением, находящейся в пазах керамической пластины по всей площади и питаемым от источника регулируемого напряжения – ИПР. Электрически от медной пластины спираль была изолирована слюдяной пластиной 6, которая к тому же обеспечивала равномерный нагрев поверхности медной пластины.

Методика измерения. Перед измерением теплообменник промывался дистиллированной водой в ультразвуковой ванне, а затем сушился в сушильном шкафу. В качестве рабочей жидкости использовалась кремнийорганическая жидкость ПМС-50 (полиметилсилаксановая жидкость со степенью полимеризации 50). Выбор кремнийорганической жидкости обусловлен тем, что благодаря большей электроотрицательности кремния молекулы жидкости обладают большей химической, термоокислительной (150–300⁰С) и тепловой (240–350⁰С) устойчивостью по сравнению с обычными углеводородными маслами, что и позволяет широко использовать такие жидкости в качестве теплоносителей. Кроме этого, данные жидкости слабо подвержены старению, имеют однофракционный состав по сравнению, например, с трансформаторным маслом, что позволяет им иметь более стабильные физические параметры (относительно мало изменяют свою вязкость с изменением температуры), а также они гидрофобны, безвредны и имеют высокую диэлектрическую проницаемость. Выбирая

степень полимеризации, а также виды радикалов, связанных с атомами Si, можно подбирать жидкости по требуемым характеристикам. Данные качества и определяют возможности использования кремнийорганических жидкостей в термостатирующих устройствах. Жидкость ПМС-50 по ГОСТу 13032 77 (паспорт № 1597) содержит небольшое количество воды – 0,003% (по массовой доле), достаточно небольшую для ЭГД-течений кинематическую вязкость – 55 сСт (при 20⁰С) и температуру кипения – свыше 250⁰С.

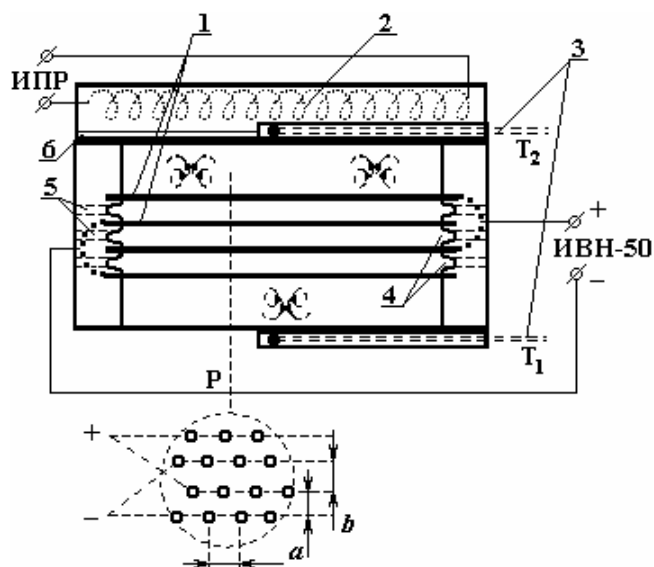
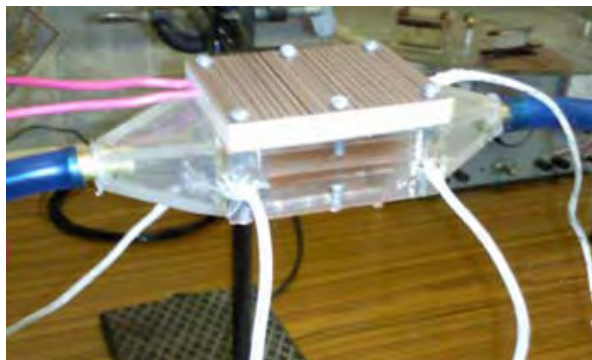


Рис. 1. Проволочный электроконвективный теплообменник: 1 – проволочные электроды, 2 – спираль нагревателя, 3 – выходы термопар, 4 – межэлектродные вырезы, 5 – каналы для прокачки жидкости, 6 – слюдяная пластина

Так как внутренняя часть теплообменника имела разветвлённое строение, то во избежание образования пузырьков воздуха заполнение рабочей жидкостью производилось при помощи предварительной откачки воздуха из теплообменника и последующим медленным заполнением жидкостью разреженного объёма устройства. Для ослабления влияния естественных гравитационных конвективных тепловых потоков, определяемых разностью плотностей нагретой и холодной жидкости, на электроконвекцию осуществлялся подогрев верхней пластины. Что может наглядно показывать эффективность ЭГД-теплообмена в условиях невесомости.

После прогрева верхней пластины до 80⁰С, что происходило за короткое время порядка 0,5–1 минуты, на электроды подавалось высокое напряжение. Этот момент прогрева верхней медной пластины и пристеночного слоя жидкости принимался за начало отсчета времени. Далее температура верхней пластины подачей регулируемого напряжения поддерживалась постоянной. После установления стационарного режима, когда температура нижней пластины переставала меняться (в эксперименте соответствующий момент считался 23,5 минуты), прекращался нагрев нижней пластины.

Для точной регистрации температур по времени производилась одновременная съёмка показаний приборов, регистрирующих токи термопар и цифрового секундомера с последующей обработкой на ЭВМ.

Результаты. На рис. 2 представлены сравнительные температурные зависимости от времени для верхней и нижней пластин с включенным высоковольтным электрическим полем и без него. Начальные условия были одинаковы: состояние теплового равновесия с окружающей средой. Точность определения температуры равна 1°C . При отсутствии электроконвекции в стационарном состоянии теплопередача нижней пластине осуществлялась преимущественно за счёт теплопроводности жидкого диэлектрика, определяемой диффузией его молекул. Для выхода на стационарный режим (на прогрев жидкости и теплообменника) требовалось порядка 23–25 минут, при этом температура нижней пластины увеличилась меньше чем на 5°C . Сделаем несложный расчёт эффективности теплоотдачи при электроконвекции для установившегося состояния в пренебрежении тепловым излучением стенок и их влиянием на однородность распределения температур пластин. Взяв во внимание также малость теплоотдачи стенками теплообменника воздушной среде (из-за малой теплопроводности воздуха и отсутствия развитой воздушной конвекции) и посчитав медные пластины тонкими (падение температуры на толщине пластин отсутствует, что оправдано небольшими температурными напорами в данных условиях и большой теплопроводностью меди), для удельного теплового потока, получаемого нижней пластиной, с учётом теплового излучения обеих пластин и их одинаковости, получим

$$q_0 = \frac{\lambda}{h} (T_2 - T_1) = a_T \sigma (T_1^4 - T_0^4) + a_T \sigma (T_2^4 - T_0^4) = \alpha_0 (T_2 - T_1), \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности жидкости, h – расстояние между пластинами, T_0 , T_1 и T_2 – температуры среды, нижней и верхней пластин соответственно, a_T – коэффициент теплового излучения обеих пластин, σ – постоянная Стефана-Больцмана, α_0 – коэффициент теплоотдачи жидкостью между пластинами.

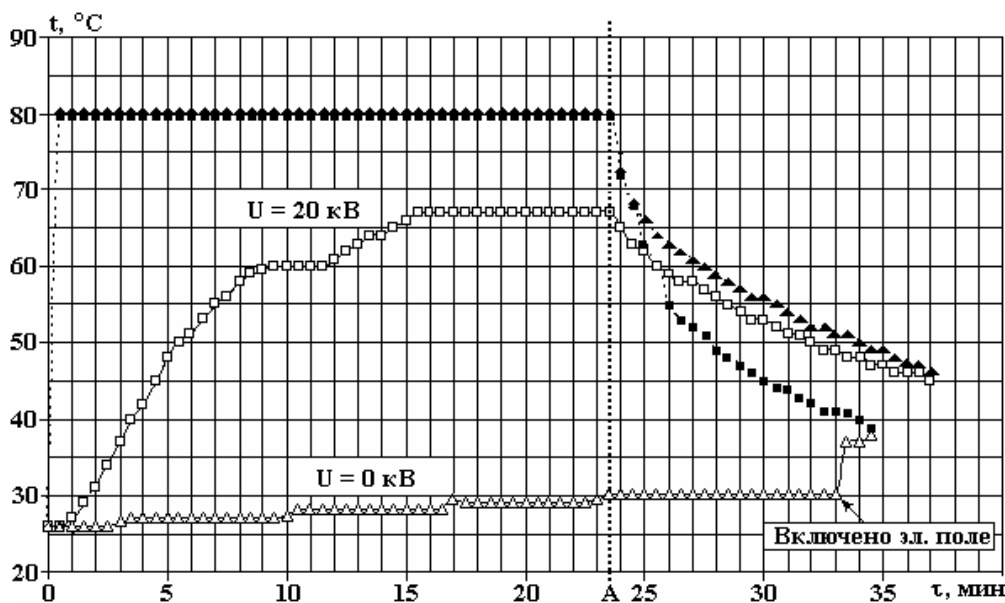


Рис. 2. Сравнительные зависимости температур верхней (тёмные точки) и нижней пластин (светлые точки) теплообменника от времени в электроконвективном режиме и без него. Линия A соответствует отключению нагрева

В электроконвективном режиме при поддержании $T_2 = 80^{\circ}\text{C}$ выход на стационарный режим занимал порядка 15 минут, но отбор тепла интенсифицировался и температура нижней пластины увеличилась на 40°C . Как и следовало ожидать, после отключения нагрева и при оставленном напряжении 20 кВ, как видно из графика, температуры верхней и нижней пластины быстро выравниваются за счёт ЭГД-конвекции. При этом обе температуры уменьшаются вследствие теплопередачи окружающей среде за счёт увеличенного в данном случае температурного напора. По-другому ведут себя графики при напряжении $U = 0$ кВ: температура нижней пластины не меняется до тех пор, пока не подаётся высокое напряжение и быстро сравнивается с температурой верхней пластины при подаче напряжения.

Для удельного теплового потока в случае электроконвекции, при сохранении всех принятых упрощений и в предположении, что коэффициент a_T и температура T_0 остаются постоянными, имеем

$$q_E = a_T \sigma (T_*^4 - T_0^4) + a_T \sigma (T_2^4 - T_0^4) = \alpha_E (T_2 - T_*), \quad (2)$$

где T_* – установившаяся температура нижней пластины, α_E – электроконвективный коэффициент теплоотдачи жидкостью между пластинами.

Для усиления электрическим полем коэффициента теплоотдачи из (1) и (2) получаем

$$\frac{\alpha_E}{\alpha_0} = \frac{(T_2 - T_1)}{(T_2 - T_*)} \cdot \frac{(T_*^4 + T_2^4 - 2T_0^4)}{(T_1^4 + T_2^4 - 2T_0^4)}. \quad (3)$$

Расчёт по данному выражению даёт значение усиления $\alpha_E/\alpha_0 \approx 6$. В отсутствие внешней и внутренней гравитационной конвекции в условиях невесомости электроконвективное усиление теплообмена следует ожидать ещё более эффективным.

Зависимости температуры от времени при различных подаваемых высоковольтных напряжениях представлены на рис. 3. Температура верхней пластины поддерживалась во всех случаях постоянной. Зависимость при $U = 10$ кВ отличается тем, что после отключения нагрева ещё около 5 минут увеличивается температура нижней пластины, а начиная с момента 32 минуты температура нижней пластины оказывается больше. Это можно объяснить тем, что при соответствующей температуре нижней пластины перенос тепла жидкостью к нижней пластине за счёт электроконвекции оказывается немногим больше, чем его отток за счёт теплопередачи окружающей среде самой пластиной.

Оценка отношения α_E/α по выражению (3) (в пренебрежении теплопередачей воздуху) для установившихся режимов зависимостей рис. 3 даёт график, представленный на рис. 4. Вид зависимости коррелирует с полученными авторами [1, 2] аналогичными зависимостями в случае, когда термостабилизация происходила непосредственно высоковольтных плоских электродов.

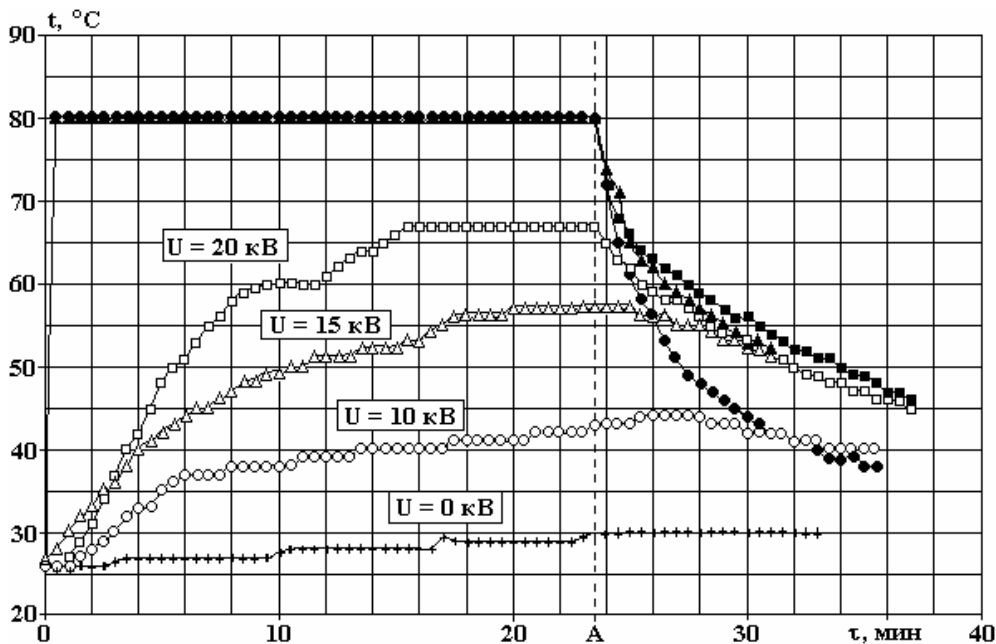


Рис. 3. Зависимости температур верхней (тёмные точки) и нижней пластин (светлые точки) теплообменника от времени. (Тёмные и светлые точки одной формы соответствуют одному и тому же напряжению. Линия А – отключению нагрева)

Однако стабильному эффективному теплообмену в рассматриваемом проволочном теплообменнике препятствует ряд причин. Во-первых, в чистой ПМС жидкости возникает инжекция с электродов обеих полярностей. Когда на тонкие проволочки, покрытые лаком, подавался отрицательный потенциал, напряжение без пробоев можно было увеличивать до 24 кВ и больше, если жидкость прошла электроочистку. Если катодом являлись проволочки с открытой поверхностью меди, то без пробоя можно с трудом подать 10 кВ. Эффективность теплоотдачи при этом падает (см. рис. 5,а). Объяснение этому можно дать, если считать, что в первом случае происходила инжекция зарядов и с катода (проволочек, покрытых лаком) и с анода, но преобладала с катода, так как визуально были

видны течения вверх, а также об этом свидетельствовал лучший отбор тепла от верхней пластины, где образовывались более тонкие пограничные слои. Во втором случае при смене полярности инжекция отрицательных зарядов была значительно интенсивнее с непокрытых лаком проволочек и при повышении напряжения больше 10 кВ происходил пробой. Теплообмен при этом ухудшался (рис. 5,а), так как проводимость жидкости превышала благоприятную для конвекции.

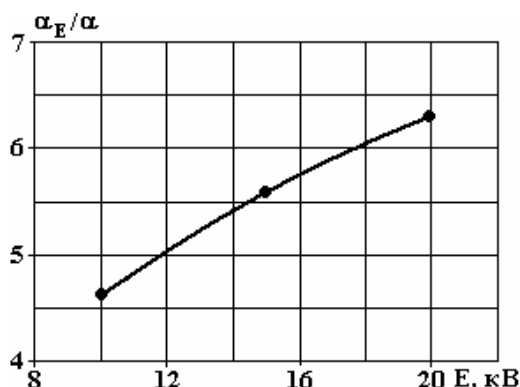


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления теплоотдачи электрическим полем от напряжённости высоковольтного поля для проволочного теплообменника с вынесенными за область электроконвекции термостатируемыми пластинами

При длительной электроконвекции её интенсивность убывает. Так, за 3 часа α_E/α убывает примерно наполовину (рис. 5,б). При этом на проволочках обнаруживаются адсорбированные слои в виде полимеризовавшихся молекул ПМС, которые и препятствуют конвекции.

Точный учёт всех процессов, происходящих в теплообменнике, вызывает значительные трудности, так в электрогидродинамическом расчёте турбулентных течений, в достаточно сложной геометрии данного теплообменника, неизбежно возникают трудности определения интенсивностей зарядообразования на электродах, то есть задача задания инжекционных функций. Сюда можно отнести трудности учёта образовавшихся двойных электрических слоёв на поверхностях электродов и электрохимического загрязнения жидкости. А расчёт опять-таки турбулентных тепловых потоков должен сопровождаться учётом потерь на тепловое излучение и теплопередачу окружающей среде, зависящих от материала и формы теплообменника. Как показывают рассмотренные эксперименты – это обстоятельство не маловажно.

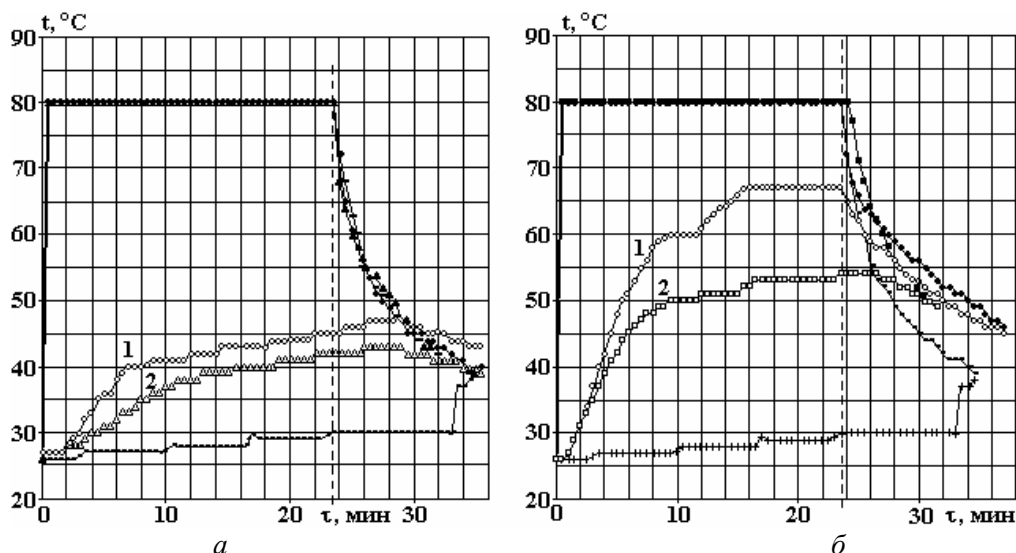


Рис. 5. Зависимости температур верхней (тёмные точки) и нижней пластин (светлые точки) теплообменника от времени: а) $U = 10$ кВ: 1 – тонкие проволочки ($d = 0,7$ мм) в качестве катода, 2 – анода; б) $U = 20$ кВ: 1 – первоначальные измерения, 2 – при образовании адсорбированного слоя на аноде после длительной электроконвекции (Тёмные и светлые точки одной формы соответствуют одному и тому же измерению. Линия А соответствует отключению нагрева)

Задание инъекционных функций, которыми в конечном счете определяется интенсивность электроконвекции, а следовательно, и эффективность ЭГД-теплообмена, играет важную роль. В большинстве теоретических работ уровни инъекции зарядов задаются в самом начале теоретических построений произвольно, и это создаёт известные трудности по вопросу экспериментальной проверки их адекватности. Естественно значение интенсивности зарядообразования на границе раздела электродов и диэлектрических жидкостей в электрических полях связать с микро- и наноструктурированными образованиями на поверхности электродов. За счёт известного эффекта усиления электрического поля

$$\beta = \frac{E}{E_0}, \quad (4)$$

где E – локальная напряжённость на выступающей части структуры, E_0 – средняя макроскопическая напряжённость в области выступающих частей наноструктур (кристаллитов, зёрён). Последние можно рассматривать в качестве центров зарядообразования. А плотность их расположения и форма определяют инъекционные функции. Созвучно этим исследованиям вопросы усиления электрического поля на границе жидкий диэлектрик–металл остаются весьма актуальными. Реальная неподготовленная поверхность электродов вызовет затруднения в оценке зарядообразования. Однако достаточно простые подготовительные действия уже позволяют сделать некоторые оценки. На рис. 6 показаны топологии поверхности меди после полировки до 20 нм. Естественно считать, что в данном случае коэффициент усиления электрического поля пропорционален аналогу аспектного отношения h/d , где h в нашем случае естественно считать средней высотой наноструктур, а d – их средним размером, которые могут определяться по изображениям топологии электродов. А создавая структуры на поверхности металла, например магнетронным напылением, методом импульсного пробоя и другими, можно контролировать уровни инъекции зарядов и, следовательно, процессы электроконвективного теплообмена.

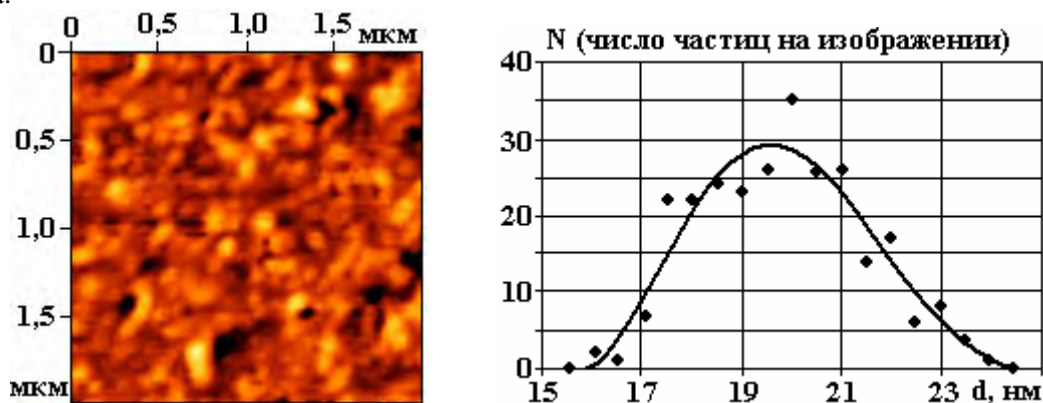


Рис. 6. Распределение наноструктур (кристаллитов) на поверхности меди по размерам (программа Gwyddion 2.9). Полиномиальная аппроксимационная кривая пятой степени построена в Excel

Заключение. Экспериментальное исследование электроконвективного теплообмена в системе проволочных электродов с выносом термостатируемых пластин за пределы рабочего электрического поля в условиях ослабляющих гравитационную конвекцию на полиметилсилаксановой жидкости показало, что теплообмен усиливается электрическим полем примерно в 6 раз. По атомно-силовым изображениям наноструктур на поверхностях электродов и определению их геометрии и размеров можно оценить количество инъекционных центров и степень усиления ими локального электрического поля, что позволяет прогнозировать интенсивность электроконвекции.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК П913).

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев: Штиинца, 1977. с. 320.

2. Bologna M.K., Kojevnicov I.V., Kozhuhari I.A. Multistage electrohydrodynamical pump. *Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2000, **1**, 57–60.
3. Bologna M.K., Kozhevnikov I.V., Mardarskii O.I. The effect of an electric field on plane wall cooling. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1), 13–15.
4. Жакин А.И., Лунёв С.А., Кузько А.Е. Исследование ЭГД-теплообмена в системе вложенных лезвий. *Сб. докладов VIII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей»*. Санкт–Петербург, 2006. С. 280–283.

Поступила 21.10.10

Summary

The experimental research results of EHD heat exchanger between plane surface are presented. The electrodes are system of wirers. The heat planes are neutral. The working liquid is PMS-50. On the basis of experimental data the electrical enhancing coefficient is calculated.

СТЕПЕНЬ ВЛИЯНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ СЛОЖНОЙ НАГРУЗКИ, СОЗДАВАЕМОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ В ВОДЕ, НА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ЧУГУННЫХ ОТЛИВОК

Л.А. Каменская

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

Введение

Во многих разрядно-импульсных технологиях электрический разряд в жидкости производится непосредственно на поверхность обрабатываемого изделия [1]. Примером могут служить процессы очистки отливок и снижения остаточных напряжений в сварных соединениях. В этих случаях на деталь действует сложная нагрузка, а именно: давление заполненной плазмой полости (канала разряда), образующейся при замыкании промежутка между электродом и поверхностью, и давление жидкости возмущённой расширяющейся полостью.

При теоретическом изучении напряженно-деформированного состояния (НДС) металлических изделий, обрабатываемых с помощью электрического разряда, необходимо знать степень влияния каждой из составляющих нагрузки на объект обработки.

В работе [2] было показано, что при импульсном воздействии на сварное соединение гидродинамической составляющей нагрузки можно пренебречь. В данной статье эта проблема рассматривается применительно к технологической операции очистки отливок электрогидроимпульсным (ЭГИ) способом.

Вопросу изменения НДС чугуновых отливок в процессе ЭГИ очистки посвящено достаточное количество работ, в частности [3–5], но они носят экспериментальный характер. Дорогостоящие эксперименты приходится повторять для каждого нового типа изделий, поэтому актуальным является теоретическое исследование, в данном случае – это проведение численного эксперимента.

Цель предлагаемой статьи – определить характеристики динамического деформирования обрабатываемого изделия с помощью численных методов и оценить влияние составляющих сложной нагрузки, создаваемой электрическим разрядом в воде.

Применяется тот же подход, что и в [2], – задача решается в несвязанной постановке – образец отливки в гидродинамической части считается абсолютно жесткой неограниченной плоской поверхностью, полученное при её решении давление на эту поверхность используется в качестве граничного условия в задаче упругопластического деформирования детали. Математическая постановка гидродинамической задачи и метод её решения приведены в [6].

Динамическое деформирование чугуновой отливки под действием импульсной нагрузки

Объектом исследования взята чугуновая литая заготовка в виде параллелепипеда, размеры которого варьировались; предел прочности σ_B материала принят равным 250 МПа, предел текучести σ_T – 200 МПа. Исходное НДС образца определено как одноосное растяжение или сжатие по оси Ox (см. рис. 1) на основе следующих соображений. Даже при охлаждении простых отливок, например цилиндра или плиты, имеются тепловые различия между поверхностными и серединными слоями, что обуславливает возникновение неравномерных деформаций. В различных частях сложных изделий напряжения могут оставаться как сжимающими, так и растягивающими различной амплитуды [3]. Из-за большого количества факторов (марка материала, жесткость литейной формы, размеры и конфигурация детали и др.), влияющих на процесс кристаллизации материала отливки, величина внутренних напряжений в конкретной точке одинаковых отливок может меняться в широких пределах, что не позволяет на основе статистических данных прогнозировать поле напряжений в конкретной отливке. Анализ экспериментальных данных [3] показал, что максимальная величина остаточных σ_0 напряжений в большей степени зависит от предела прочности материала. Если неизвестны остаточные напряжения в разных зонах, то они выбираются для всей отливки одинаковыми – от 0,41 до 0,82 σ_B для различных марок чугуна или используется зависимость $\sigma_0 / \sigma_B = k \cdot \sigma_B - 0,03$, где $k = 0,0021$ МПа.

Предполагалось, что до обработки объект находится в состоянии покоя, одна из его граней

является жесткой и неподвижной, а на противоположащую ей грань, в её центре, производился электрический разряд, создающий нагрузку на эту поверхность. Было принято, что импульсное воздействие направлено по нормали к оси распределения исходных внутренних напряжений. Остальные поверхности образца считались свободными от нагрузки.

Форма заготовки и расположение электрода при моделировании могут быть другими согласно требованиям технологии. Схема нагружения образца приведена на рис. 1.

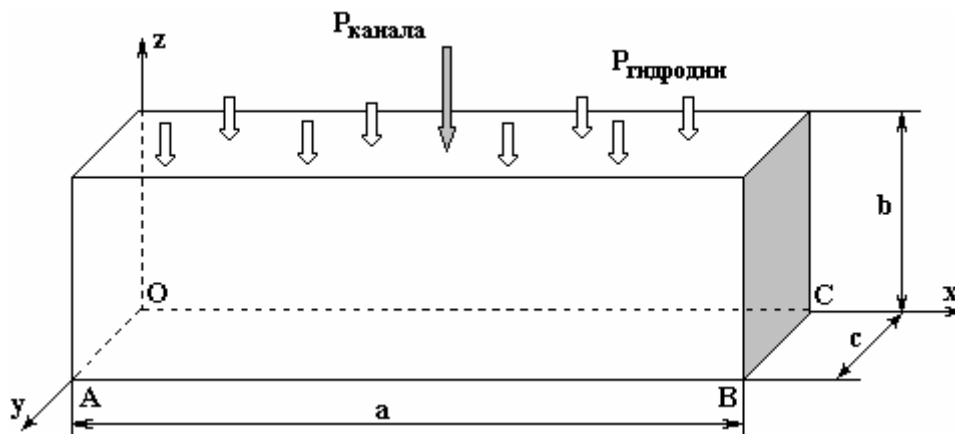


Рис. 1. Схема нагружения образца отливки

Приведем математическую постановку задачи.

Динамические процессы в изучаемом образце описывались уравнениями движения сплошной среды и соотношениями, связывающими деформации и напряжения [2, 7]:

$$\rho \dot{u}_x = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z};$$

$$\rho u_y = \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z};$$

$$\rho \dot{u}_z = \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z};$$

$$\dot{S}_{ij} = 2G(\dot{\varepsilon}_{ij} - 1/3 \dot{\varepsilon} \cdot \delta_{ij}); \quad \sigma_{ij} = S_{ij} - \sigma \cdot \delta_{ij}; \quad \dot{\sigma} = -K \cdot \dot{\varepsilon}.$$

Здесь ρ – плотность материала; u_x, u_y, u_z – составляющие вектора скорости; σ_{ij} – компоненты тензора напряжений; S_{ij} – девиатор напряжений; ε_{ij} – компоненты тензора деформаций; δ_{ij} – символ Кронекера ($i, j = x, y, z$), $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$; G – модуль сдвига; σ – среднее напряжение; ε – объёмная деформация; K – модуль объёмного сжатия. Точки над символами обозначают операцию дифференцирования по времени.

Начальными условиями считались характеристики исходного деформированного состояния отливки.

На неподвижной грани OABC (см. рис. 1) задавались условия равенства нулю нормальной составляющей скорости. На нагружаемой поверхности соответствующие нормальные напряжения равны давлению, распределение которого по этой поверхности во времени взято из решения гидродинамической задачи, на свободных от нагрузки гранях – нулю.

Результаты решения задачи

Результаты численного исследования изменения и стабилизации внутренних напряжений литой заготовки получены при нагружении её давлением, взятым из решения гидродинамической задачи [2] для одного из режимов. Временные зависимости давления в канале разряда (кривая 1) и давления жидкости на обрабатываемую поверхность на нескольких расстояниях от оси канала (0,01 м – кривая 2, 0,025 м – кривая 3, 0,05 м – кривая 4) приведены на рис. 2. В процессе расчетов фиксировались значения напряжений и деформаций во всем объеме образца.

Один из рассматриваемых образцов (№ 1) – брусок с квадратным поперечным сечением $b=c=10$ мм и длиной $a=100$ мм, другой (№ 2) – пластина толщиной $b=6$ мм и равными сторонами $a=c=100$ мм. Остальные две заготовки имели размеры: № 3 – $a=100$ мм, $b=300$ мм, $c=300$ мм и № 4 – $a=200$ мм, $b=60$ мм, $c=100$ мм.

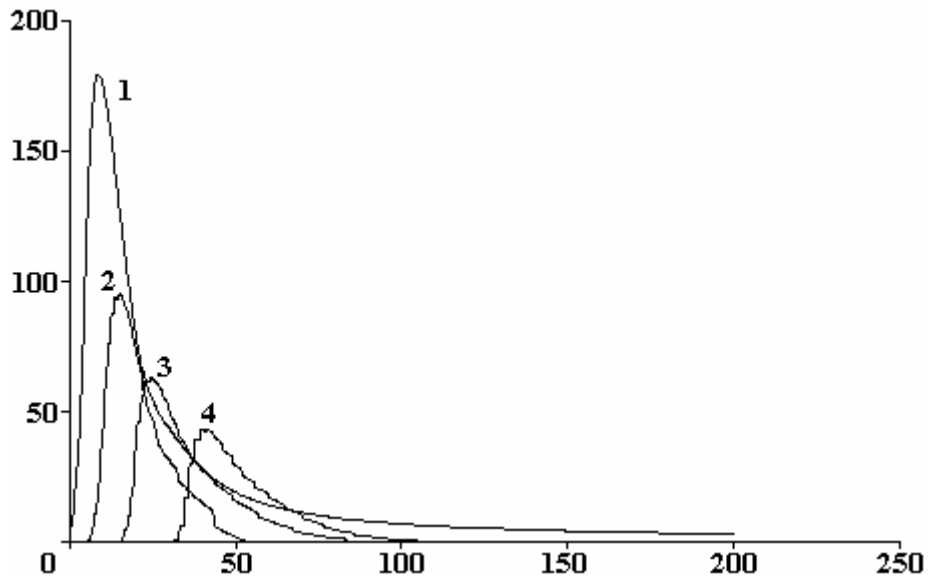


Рис. 2. Давление в канале разряда (1) и давление жидкости на поверхность пластины на расстоянии 0,01 м (2), 0,025 м (3) и 0,05 м (4) от оси симметрии канала разряда

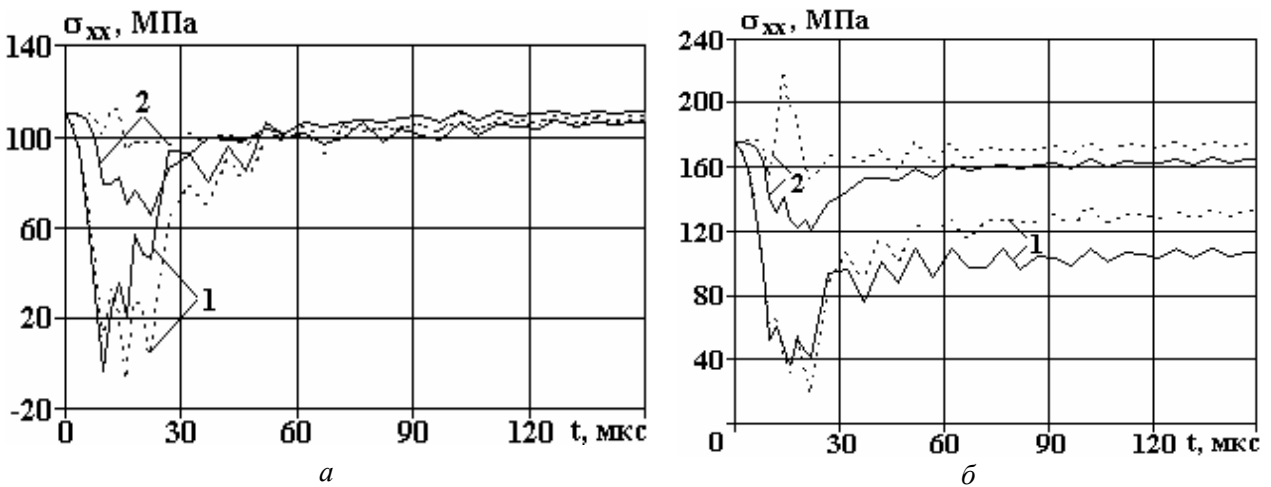


Рис. 3. Нормальные продольные напряжения для образца № 1:

а – при $\sigma_0 = 0,44 \sigma_B$; б – при $\sigma_0 = 0,7 \sigma_B$

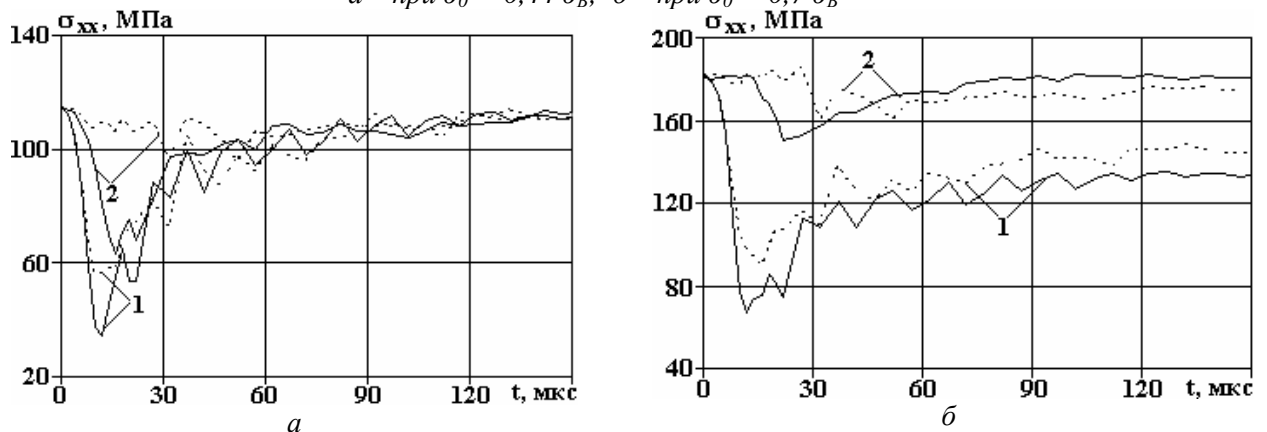


Рис. 4. Нормальные продольные напряжения для образца № 2:

а – при $\sigma_0 = 0,44 \sigma_B$; б – при $\sigma_0 = 0,7 \sigma_B$

Изменение НДС отливки оценивалось по наибольшим напряжениям; для заданной схемы это нормальные составляющие напряжений, ориентированные либо по оси растяжения-сжатия в исходном состоянии, либо по оси, совпадающей с направлением нагрузки – осью канала электрического разряда. На рис. 3–6 даны зависимости изменения во времени до их стабилизации продольных нормальных напряжений σ_{xx} для четырёх образцов, отличавшихся своими размерами и начальным распределением внутренних напряжений. Рис. 3,а–б,а соответствуют исходному растяжению образца до $0,44\sigma_B$, а рис. 3,б–б,б – до $0,7\sigma_B$. На всех рисунках сплошными кривыми представлены результаты, полученные с учетом сложной нагрузки, включающей как давление канала разряда, так и гидродинамическое, а штриховыми – без учета гидродинамической составляющей нагрузки.

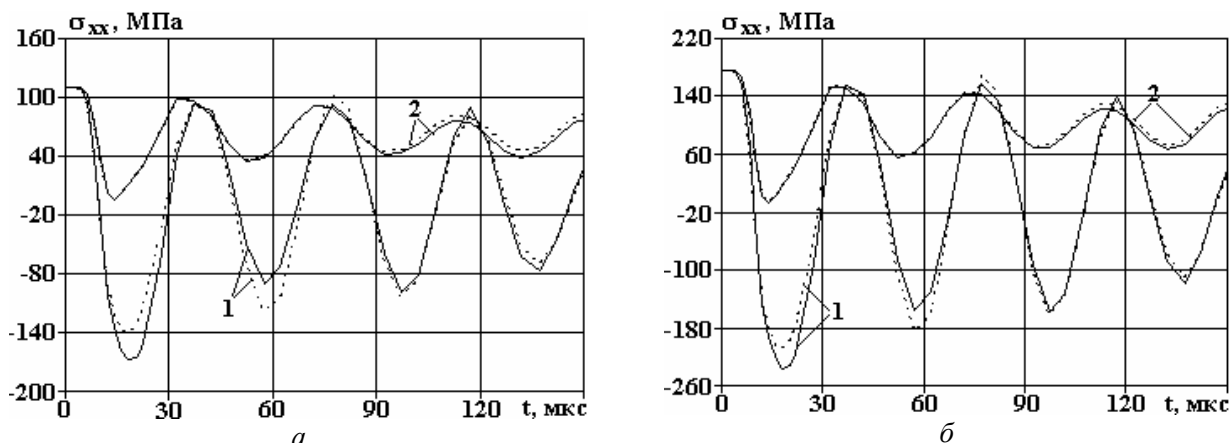


Рис. 5. Нормальные продольные напряжения для образца № 3:
а – при $\sigma_0 = 0,44 \sigma_B$; б – при $\sigma_0 = 0,7 \sigma_B$

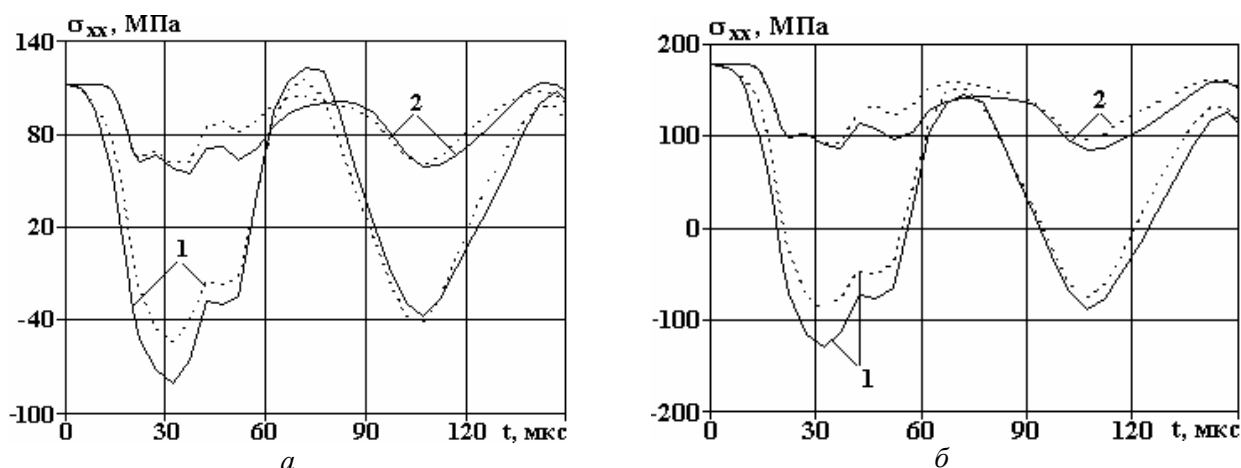


Рис. 6. Нормальные продольные напряжения для образца № 4:
а – при $\sigma_0 = 0,44 \sigma_B$; б – при $\sigma_0 = 0,7 \sigma_B$

Для анализа выбраны две характерные точки образца: в области, где в процессе обработки исходные остаточные напряжения σ_0 снизились в наибольшей степени (во всех случаях – это центр нагружаемой грани, кривые 1 на всех рисунках), и в области, где они остались практически на том же уровне или снизились незначительно (кривые 2). В образцах типа бруска и пластины наблюдалось кратковременное повышение продольных напряжений, достигавших в отдельных случаях уровня пластических деформаций. В двух других заготовках (№ 3 и 4) разгрузка происходит почти до нулевых значений напряжений σ_{xx} с их колебаниями от растягивающих до сжимающих с амплитудой ~ 100 МПа.

Для одного из образцов, все три размера которого соизмеримы между собой (№ 3), приведены поперечные нормальные напряжения σ_{zz} (рис. 7,а соответствует $\sigma_0 = 0,44\sigma_B$, а рис. 7,б – $\sigma_0 = 0,7\sigma_B$). Сплошные и штриховые кривые имеют тот же смысл, что и для зависимостей σ_{xx} . В этом образце и образце № 4 напряжения σ_{zz} ведут себя одинаково – периодически меняют знак, достигая величин порядка $0,5\sigma_T$ для № 3 и $0,25\sigma_T$ – для № 4, и выходят в состоянии равновесия практи-

чески на нулевой уровень. В заготовках типа бруска и пластины эти напряжения в процессе установления равновесия изменяются мало.

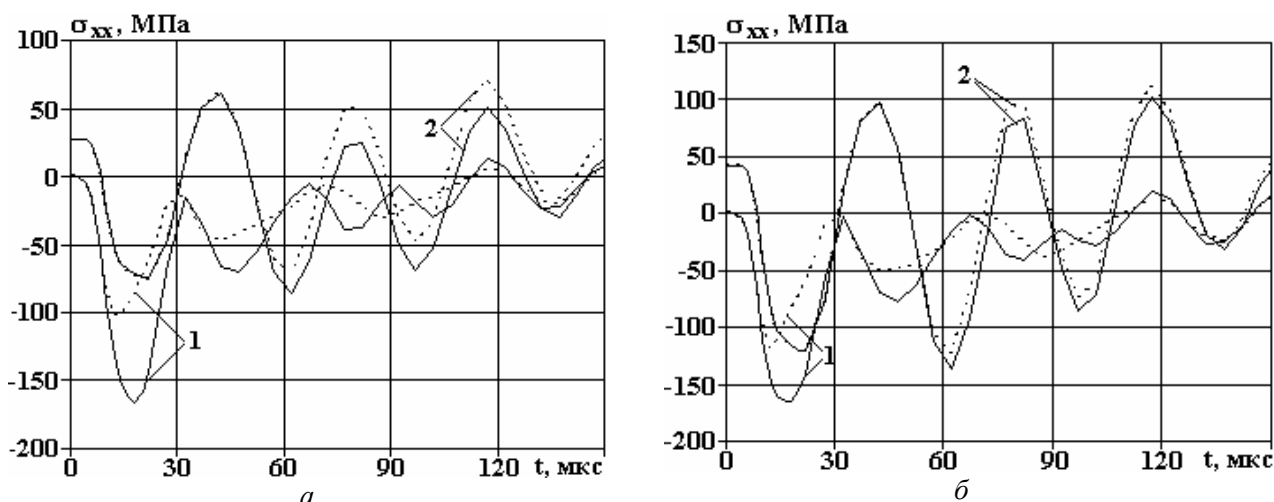


Рис. 7. Нормальные поперечные напряжения для образца № 3:
 а – при $\sigma_0 = 0,44 \sigma_B$; б – при $\sigma_0 = 0,7 \sigma_B$

Из приведенных рисунков видно, что кривые соответствующих напряжений, полученные с учетом полной нагрузки и без учета гидродинамической нагрузки, отличаются незначительно (не более 30%).

Выводы

При численном исследовании напряженно-деформированного состояния чугуновых отливок с использованием приведенной в работе математической модели можно пренебречь влиянием гидродинамической составляющей нагрузки на поверхность изделия. Следует учитывать составляющую, создаваемую каналом подводного электрического разряда, поскольку она существенно больше влияет на упругопластическое деформирование изделия.

Автор выражает благодарность Г.А. Барбашовой за участие в обсуждении целей работы и её результатов, а также сделанные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наук. думка, 1990. 208 с.
2. Barbashova G.A., Kamenskaya L.A. Influence of load due to electric discharge channel in water and hydrodynamic load on stressed-strained state of joint weld. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(3), 169–171.
3. Горенко В.Г., Приходько В.В. Бинарный процесс выбивки стержней и стабилизации геометрической точности отливок с использованием электрогидроимпульсного эффекта. *Металл и литьё Украины*. 1994, (3), 16–18.
4. Вершинин В.В., Дмитров И.С., Грудю А.И. Использование электрогидравлической обработки для снижения остаточных напряжений и стабилизации размеров чугуновых отливок. *Тракторы и сельскохозяйственные машины*. 1991, (10), 35–36.
5. Петрусенко С.А., Радько С.М. Расчет основных параметров процесса старения электрогидравлическим нагружением чугуновых корпусных деталей. *Литейное производство*. 1986, (5), 14–16.
6. Барбашова Г.А., Половинко В.Д., Юрченко Е.С. Влияние параметров импульса давления на снижение остаточных напряжений. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(4), 60–64.
7. Уилкинс М.Л. *Расчёт упругопластических течений. Вычислительные методы в гидродинамике*. М.: Мир, 1967. С. 212–263.

Поступила 01.11.10

Summary

The deflected mode of the iron casting at the impact of the electric discharge in the water on surface of metal work is studied with the help of the numerical methods. It's defined that the load, produced by the channel of the electric discharge has effect on the change of the metal work deflected mode the much more than the hydrodynamic load.

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ДИСПЕРСНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Н.А. Эюбова, М.М. Кулиев, Р.С. Исмаилова, А.П. Абдуллаев

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

Введение. Современное бурное развитие электронной техники, прежде всего твердотельной, требует повышения плотности интеграции электронных устройств, которые нуждаются в непрерывном расширении функциональных возможностей создаваемых новых типов элементов, приборов и систем, включая и системы обработки сверхбольших потоков информации в реальном масштабе времени. Прогресс в этой области во все возрастающей степени определяется особыми свойствами используемых материалов, в том числе диэлектрических. В этом аспекте проводимые работы направлены на повышение полужункциональности электронных устройств и поиск новых научно-технических решений в области информационной и преобразовательной техники, в частности с использованием устройств на активных диэлектрических композитах (АДК). Создание АДК осуществляется путем введения в полимерную матрицу дисперсных наполнителей сегнетоактивных твердых растворов (САТР) семейства цирконата-титаната-свинца [1–3], полупроводника [4, 5] и т.д.

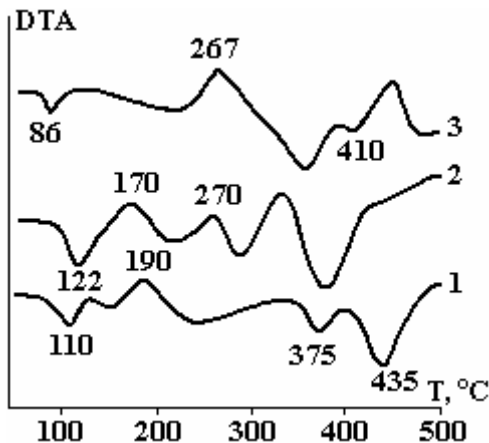
В связи с этим считаем, что для разработки новых типов АДК представляет интерес исследование сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$ [6]. Поскольку $TlInS_2$ представляет собой гетерогенную систему, АДК на его основе могут быть хорошей моделью для исследования особенностей электрических свойств композитов с неомогенным наполнителем.

Настоящая работа посвящена дериватографическому анализу особенностей изменения теплофизических свойств полиэтилена высокой плотности при его модификации частицами полупроводника–сегнетоэлектрика различной степени дисперсности.

Экспериментальная часть. В качестве полимерной матрицы использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20806-024, средняя молекулярная масса которого равнялась 95000, температура плавления – 130°C , плотность – 958 кг/м^3 , степень кристалличности – 52%, а активным наполнителем служил монокристалл сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$. Частицы измельченного $TlInS_2$ охватывали широкий интервал по размеру и доходили до 50 мкм. Объемное содержание $TlInS_2$ в композитах Φ варьировалось от 0 до 10% об. Композиты были получены из гомогенной смеси порошка ПЭВП и наполнителя с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 160°C и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации – закалка–охлаждение образца в смеси вода-лед. Полученные таким образом образцы представляли собой пленки толщиной около 200 мкм. Образцы подвергались дифференциально-термогравиметрическому анализу (ДТА) на дериватографе Q-1000 системы Paulik-Paulik-Erdey фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$, нагревали их в платиновом тигле со скоростью 5 град/мин. Чувствительность по каналу ДТА–1/5, навеска – 100 мг, в качестве инертного вещества использовали Al_2O_3 , прокаленный при 1000°C , среда – воздух. Степень кристалличности K и теплоту плавления ΔH определяли по площади эндотермического эффекта плавления на кривой ДТА, для чего дериватограф был предварительно прокалиброван на бензойной кислоте ($\Delta H = 141,9 \text{ кДж/кг}$). Теплоту плавления определяли не только по площади плавления первоначальной кристаллической фазы неполярного ПЭВП, но и по всей ее новообразующейся композитной фазе в целом. Степень кристалличности K вычисляли делением теплоты плавления исследованных композитов на теплоту плавления идеального кристаллического ПЭВП, предполагая, что последняя равна теплоте плавления дотриаконтана ($\Delta H = 270,5 \text{ кДж/кг}$).

Результаты и их обсуждение. На рисунке представлены кривые ДТА чистого ПЭВП (кривая 1) и его композитов (кривые 2 и 3) с объемными содержаниями $TlInS_2$ 5 и 10% об. соответственно (кривые ДТА изображены со смещением по вертикали, чтобы избежать совпадения линий). Изменения теплофизических характеристик ПЭВП после наполнения сведены в таблицу. Согласно этим данным после модификации ПЭВП введением полупроводника–сегнетоэлектрика $TlInS_2$ до 10% об. на ДТА кривых обнаруживаются следующие изменения: 1) введение до 2% об. $TlInS_2$ в

ПЭВП приводит к уменьшению как температуры плавления кристаллической фазы матрицы до 91⁰С, так и степени кристалличности до 45% и теплоты плавления до 74,5 кДж/кг (соответствующие характеристики исходного ПЭВП составляют 110⁰С, 52% и 80,0кДж/кг соответственно); 2) с увеличением концентрации TlInS₂ эти характеристики, увеличиваясь, достигают максимального значения ($T_{кр}=122^{\circ}\text{C}$, $K=62\%$ и $\Delta H = 200$ кДж/кг) при 5% об. наполнителя; 3) с дальнейшим увеличением концентрации наполнителя до 10% об. значения теплофизических характеристик композитов ($T_{кр}=86^{\circ}\text{C}$, $K=47\%$ $\Delta H = 74,0$ кДж/кг) вновь уменьшаются и становятся даже ниже соответствующих характеристик чистого ПЭВП.



Кривые ДТА пленки ПЭВП (1) и его композитов: ПЭВП+5% об. TlInS₂ (2), ПЭВП+10% об. TlInS₂ (3)

Теплофизические характеристики пленок ПЭВП и его композитов

Материал	$T_{кр},$ ⁰ С	$K, \%$	$\Delta H,$ кДж/кг	$T_{д},$ ⁰ С	$T_{р},$ ⁰ С	$T_{деп}$ ⁰ С
ПЭВП чистый	110	52	80,0	190	375	435
ПЭВП+1% TlInS ₂	97	48	78,6	–	–	–
ПЭВП+2% TlInS ₂	91	45	74,5	–	–	–
ПЭВП+3% TlInS ₂	95	47	75,5	–	–	–
ПЭВП+4% TlInS ₂	105	48	76,8	–	–	–
ПЭВП+5% TlInS ₂	122	62	200,0	170	380	–
ПЭВП+6% TlInS ₂	110	57	96,5	–	–	–
ПЭВП+7% TlInS ₂	100	55	90,0	–	–	–
ПЭВП+8% TlInS ₂	90	50	84,0	–	–	–
ПЭВП+9% TlInS ₂	86	47	74,5	–	–	–
ПЭВП+10% TlInS ₂	86	47	74,0	267	350	410

Примечания: $T_{кр}$ – температура плавления кристаллитов;

K – степень кристалличности; ΔH – теплота плавления;

$T_{д}$ – температура начала термоокислительной деструкции;

$T_{р}$ – температура разрыва связей; $T_{деп}$ – температура деполимеризации.

Как следует из приведенных данных, в этом случае происходит аморфизация кристаллической фазы матрицы, в результате чего ее температура плавления уменьшается на 24 градуса по сравнению с исходным ПЭВП. Анализ данных позволяет заключить, что изменения теплофизических характеристик композиций ПЭВП с TlInS₂ обусловлены структурными изменениями полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях, произошедшими под влиянием частиц добавки различной степени дисперсности в зависимости от концентрации TlInS₂. Теплофизические свойства композита ПЭВП+5% об. TlInS₂ резко отличаются от других. Увеличение кристалличности при этом свидетельствует об уменьшении среднего размера сферолитов и увеличении высоты складки кристаллитов ПЭВП, а также о химической прививке макромолекул к поверхности частиц TlInS₂. Следует отметить, что подобные изменения, обусловленные действием частиц твердой добавки в качестве искусственных зародышей структурообразования (ИЗС), имеют место и при введении в ПЭВП неорганических добавок другой природы [7, 8]. ИЗС способствуют образованию более термодинамически рав-

новесной плотно упакованной и более однородной кристаллической структуры полимера. В результате этого происходит, как правило, повышение его физико-механических свойств [9].

В работе [10] отмечается, что одной из причин положительного влияния на теплофизические свойства полимерных композитов при оптимальных концентрациях структурно-активных наполнителей является некоторое повышение концентрации карбонильных групп в полимере, связанное скорее всего с механохимическими процессами в расплаве наполненного ПЭВП при получении образцов в присутствии кислорода воздуха. С другой стороны, если предположить, что все частицы TlInS_2 активны, то есть являются дополнительными центрами кристаллизации, то можно утверждать, что они не могут входить в структуру кристаллитов, вернее, в процессе кристаллизации происходит их отбрасывание в аморфную часть матрицы.

Следовательно, большинство частиц TlInS_2 после завершения кристаллизации будут распределены в аморфной области ПЭВП. Из-за различия теплофизических свойств компонентов, а также формирования структуры наполненного полимера частицы TlInS_2 можно рассматривать в качестве микроаккумуляторов тепла. Предполагаем, что при добавке 5% об. частицы TlInS_2 более равномерно распределяются по объему расплавленного полимера, снижают градиент температуры в объеме и скорость охлаждения расплава, тем самым обеспечиваются благоприятные термодинамические условия для формирования структуры ПЭВП – повышается эффективность кристаллизации, что проявляется в повышении степени кристаллизации.

Как видно из таблицы, температура начала термоокислительной деструкции (точка пересечения касательных к соответствующим участкам кривых ДТА в данной области температур) композита ПЭВП+5% об. TlInS_2 уменьшилась на 20°C , что может быть связано с образованием электрически неравновесных фрагментов, являющихся активными центрами, на которых локализуются реакции термоокислительной деструкции макромолекул. Для композита ПЭВП+10% об. TlInS_2 температура термоокислительной деструкции составляет 267°C , то есть увеличение объемного содержания сегнетоэлектрика–полупроводника в матрице от 5 до 10% об. приводит к смещению T_d в сторону высоких температур, что, на наш взгляд, связано с образованием в материале сшитых структур.

Следует отметить, что все экзотермические эффекты в интервале $150\text{--}400^\circ\text{C}$ обусловлены термоокислительной деструкцией, эндоэффекты при 375 (кривая 1), 380 (кривая 2) и 350°C (кривая 3) – процессами разрыва слабых связей, а при 150°C (кривая 1), 220 и 290°C (кривая 2) и 220°C (кривая 3) предшествуют началу соответствующих термоокислительных процессов. Экзоэффект при 440°C (кривая 3) может быть связан с окислением деполимеризованных обрывков цепи, а эндоэффект при 435°C (кривая 1) есть результат деполимеризации.

Таким образом, дисперсные частицы неорганической добавки (в данном случае TlInS_2) сказываются на всех уровнях организации структуры ПЭВП и тем самым приводят к сложному характеру кинетики изменения теплофизических свойств наполненного материала. Наиболее существенное влияние на эти свойства оказывают частицы TlInS_2 в количестве 5% об., что, вероятнее всего, связано с благоприятными условиями кристаллизации полимера, прививкой макромолекул на частицах добавки и образованием частичной сетчатой структуры ПЭВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев М.М. *Электретные, пьезоэлектрические и прочностные свойства полимерных композиционных диэлектриков*. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Баку, 1987.
2. Чмырева В.В. *Электрофизические свойства полимерных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими наполнителями*. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИСПМ РАН, 2004.
3. Лучейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ*. 2006, **48**(6), 963–964.
4. Shik A., Ruda H., Sargent E.H. Photoelectric phenomena in polymer-based composites. *J. Appl. Phys.* 2000, **88**(6), 3448–3452.
5. Оруджев И.Н., Кулиев М.М., Керимов М.К., Курбанов М.А., Мусаева С.И. Электроразрядовая модификация свойств фотоэлектрических композитов полимер–полупроводник. *Труды III Межд. конф. "Электрическая изоляция–2002"*. Санкт-Петербург, 2002, с.145–148.
6. Panch A.M., Sardarly R.M. *Physical properties of the low-dimensional A^3B^6 and $A^3B^3C^6$ compounds*. New York: Nova science Publishers, Inc, 2010. 287 p.
7. Соломко В.П. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. Киев: Наукова думка, 1980, 264 с.
8. Гордиенко В.П.. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Киев: Наукова думка, 1985, 176 с.

9. Гордиенко В.П., Мустьяца О.Н., Сальников В.Г. Влияние дисперсности частиц неорганической добавки на структуру и свойства линейного полиэтилена. *Пласт. массы*. 2007, (12), 11–13.
10. Гордиенко В.П., Вапиров Ю.М., Ковалева Г.Н. Действие УФ-облучения на структуру и свойства полиэтилена, содержащего неорганические добавки различной степени дисперсности. *Пласт. массы*. 2008, (4), 6–9.

Поступила 26.10.10

После доработки 13.01.11

Summary

With the aid of the method DTA the tendencies of the change of physico- chemical structure and thermophysical characteristics of high density polyethylene films and its composites with the volumetric maintenance of the ferroelectric- semiconductor of TlInS_2 up to 10% vol. were investigated. It was shown that changes in the thermo physical characteristics of the investigated composites are conditioned by structural changes in the polymer, occurred under the effect of the additive particles of different degree of dispersion, also, with 5% vol. TlInS_2 of the particle of additive act as the artificial embryos of structurization.

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ПЛЕНКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕ АЗОТА

Е.В. Кувалдина

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, evk@isuct.ru*

Введение

Переход к промышленным условиям плазмохимической обработки материалов ставит перед исследователями сложные научные проблемы [1]. Одна из наиболее важных проблем – это так называемый эффект загрузки, поскольку в промышленном реакторе плазма практически полностью ограничена обрабатываемым материалом [2]. Эффект загрузки при плазмохимическом травлении тканых и пленочных полимерных материалов различного химического состава был исследован нами при использовании в качестве плазмообразующего газа кислорода и смесей кислорода с азотом при разном соотношении компонентов [3–9]. Результаты показали следующее. Эффект загрузки по существу представляет собой эффект обратной связи между интегральной скоростью травления материала, а точнее, количеством продуктов травления в газовой фазе и скоростью генерации активных частиц в плазме. В итоге при увеличении загрузки удельная скорость травления снижается, при некоторых условиях меняются закономерности процесса деструкции полимера. При данном составе плазмообразующего газа химический состав, геометрическая структура материала определяют скорость процесса, то есть количество газообразных продуктов, что равносильно количеству загрузки. Самой устойчивой к загрузке системой при прочих равных условиях является плазма O_2 , а наибольшие изменения в закономерностях травления, связанные с загрузкой, происходят в смеси $O_2:N_2$ с долей азота выше 90%.

Цель настоящей работы – исследование влияния эффекта загрузки на кинетику травления и содержание различных функциональных групп при действии плазмы азота на поверхность пленок полипропилена (ПП).

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [6]. Детали проведения и параметры экспериментальных исследований те же, что в работах [6, 9].

Давление газа в реакторе составляло 100 Па, ток разряда – 80 мА, линейная скорость потока – 30 см/с, время обработки – 10 мин. Образцы промышленных пленок изотактического полипропилена (ПП) – ГОСТ 26996-86 – толщиной 70 мкм размещали в виде цилиндра на термостатируемой стенке реактора ($T = 333$ К) в области положительного столба. Длину образующей полимерного цилиндра изменяли в пределах от 1 до 12 см. При этом положение левого края образца оставалось неизменным, а доля поверхности реактора, закрытая полимером, увеличивалась от 2,5 до 30%.

Мы использовали в работе азот особой чистоты (99,999%) – ГОСТ 9293-74. При транспортировке из баллона в реактор через систему трубопроводов степень чистоты газа меняется. По данным масс-спектрального анализа, в азоте, который попадает в реактор, содержится не менее 0,2% кислорода и примерно столько же паров воды. Кроме того, при зажигании разряда некоторое количество примесей (в основном паров воды) выделяется со стенок реактора, а в результате жестчения электродов в газе может появиться небольшая добавка кислорода. Таким образом, понятие “чистого” азота в наших исследованиях является условным.

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

Состав поверхностного слоя ПП исследовали методом Фурье – ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Использовался спектрометр фирмы Nicolet типа “Avatar-360” (США). Элементом МНПВО служил кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением. Применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см^{-1} . В качестве опорной полосы использовали полосу валентных симметричных колебаний C-H в $-CH_2$ -группе основной цепи полимера с максимумом, соответствующим волновому числу 2915 см^{-1} . Результаты измерений оптических плотностей полос усредняли по данным, полученным не менее чем на пяти образцах, обработанных в плазме в идентичных условиях. Время между извлечением образца из реактора и измерением не превышало 10 минут.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены средние удельные скорости убыли массы W полипропиленовой пленки, обработанной в разряде кислорода, воздуха [9] и азота в зависимости от степени загрузки реактора, а на рис. 2 – их отношение. В азоте, как и в других плазмообразующих газах, загрузка наиболее существенно влияет на кинетику процесса деструкции полимера при малых количествах обрабатываемого материала, то есть при доле поверхности реактора, занятой образцом, менее 10%. Данные рис. 2 свидетельствуют, что плазма азота является системой, наименее устойчивой к загрузке.

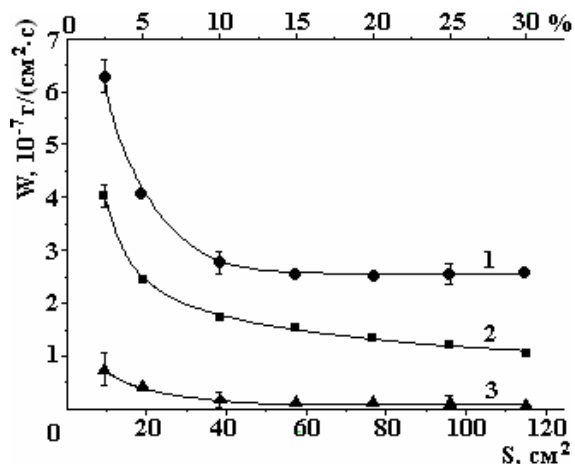


Рис. 1. Скорость убыли массы ПП в плазме кислорода (1), воздуха (2) и азота (3) в зависимости от степени загрузки реактора

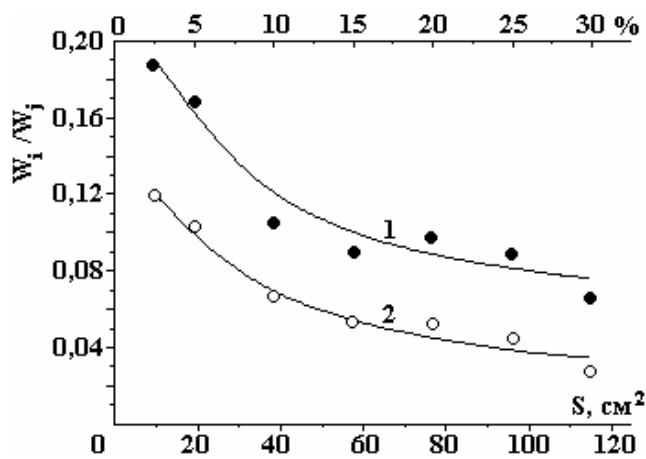


Рис. 2. Отношение скоростей убыли массы ПП в плазме азота и воздуха (1), азота и кислорода (2) в зависимости от степени загрузки реактора

Ранее было показано, что при травлении полимеров в смесях, богатых азотом (содержание $\text{N}_2 > 90\%$), имеет место конкуренция процессов окисления и азотирования поверхности материала, которая проявляется тем сильнее, чем больше степень загрузки реактора [9]. Очевидно, что в «чистом» азоте такая конкуренция должна быть самой интенсивной.

По данным масс-спектральных измерений, полученных для малой загрузки реактора, – 2,5% [10], окисление ПП в плазме N_2 происходит при взаимодействии с образцом следов кислорода, присутствующих в газе; в этом случае вероятность взаимодействия кислорода с полимером становится максимальной; из-за дефицита кислорода в реакции травления вступают пары воды. Деструкция материала является следствием разрушения главным образом кислородсодержащих поверхностных групп с выходом в газовую фазу основных продуктов – CO и H_2 . С другой стороны, регистрируется также и азотсодержащий продукт – молекулы NH_3 , скорость выделения которого существенно ниже.

Идентификация спектров образцов необработанного и обработанного ПП была проведена в работе [9], при этом использовались данные работ [11–14]. Воздействие плазмы азота на поверхность ПП приводит к образованию концевых двойных связей винильного (В) и винилиденового (ВД) типа. Об этом свидетельствует появление полос деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{H}$ ($\nu=910 \text{ cm}^{-1}$ и 889 cm^{-1} соответственно). В спектрах регистрируется поглощение как кислород-, так и азотсодержащих групп, полосы поглощения которых перекрываются, что затрудняет интерпретацию результатов. Для анализа были выбраны полосы, наиболее свободные от перекрывания. Это полосы валентных колебаний карбонильной группы в составе γ -лактонов ($\nu \sim 1766 \text{ cm}^{-1}$) и сложных эфиров ($\nu \sim 1743 \text{ cm}^{-1}$), а также полосы деформационных и валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ группы в иминах ($\nu=1550 \text{ cm}^{-1}$ и 3344 cm^{-1} соответственно). На рис. 3 представлены интенсивности полос, отвечающих поглощению двойных связей (A_{910} , A_{887}), на рис. 4 – кислородсодержащих (A_{1766} , A_{1743}) и на рис. 5 – азотсодержащих (A_{1550} , A_{3344}) групп на поверхности обработанного ПП в зависимости от степени загрузки реактора.

В и ВД двойные связи образуются под действием физических факторов плазмы (квантов УФ-излучения, ионной бомбардировки), вклад в процессы их гибели вносят атомы $\text{O}(^3\text{P})$ [15]. Известно, что следствием загрузочного эффекта является снижение потока атомов $\text{O}(^3\text{P})$ на образец. Как видно из данных рис. 3, содержание двойных связей обоих типов растет линейно с загрузкой. Очевидно, таким же образом уменьшаются потоки частиц (атомов кислорода), отвечающих за распад данных соединений.

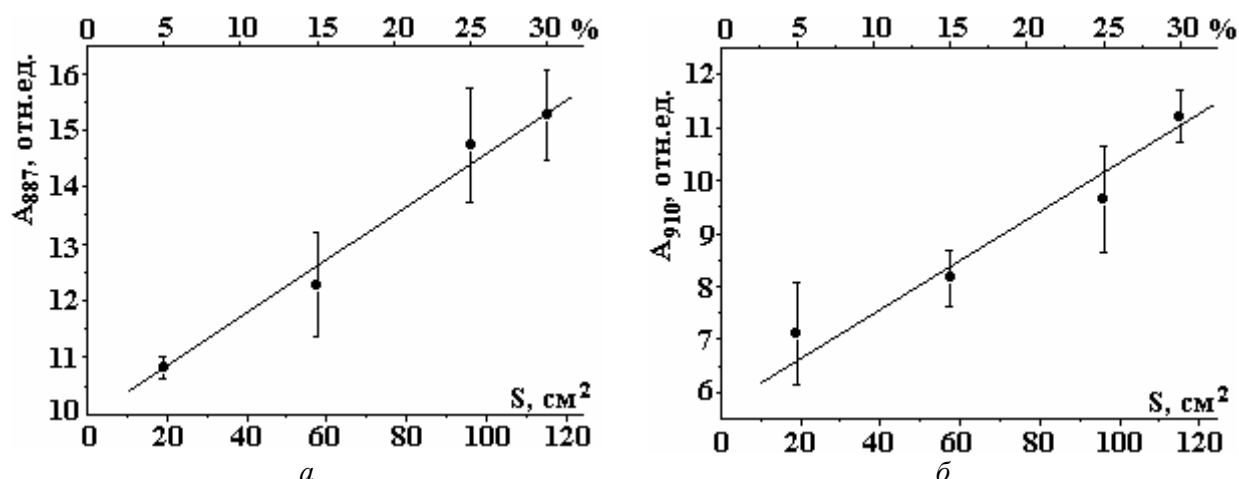


Рис. 3. Оптическая плотность полос поглощения деформационных колебаний двойных связей ВД типа A_{887} (а) и В типа A_{910} (б) на поверхности ПП в зависимости от степени загрузки реактора

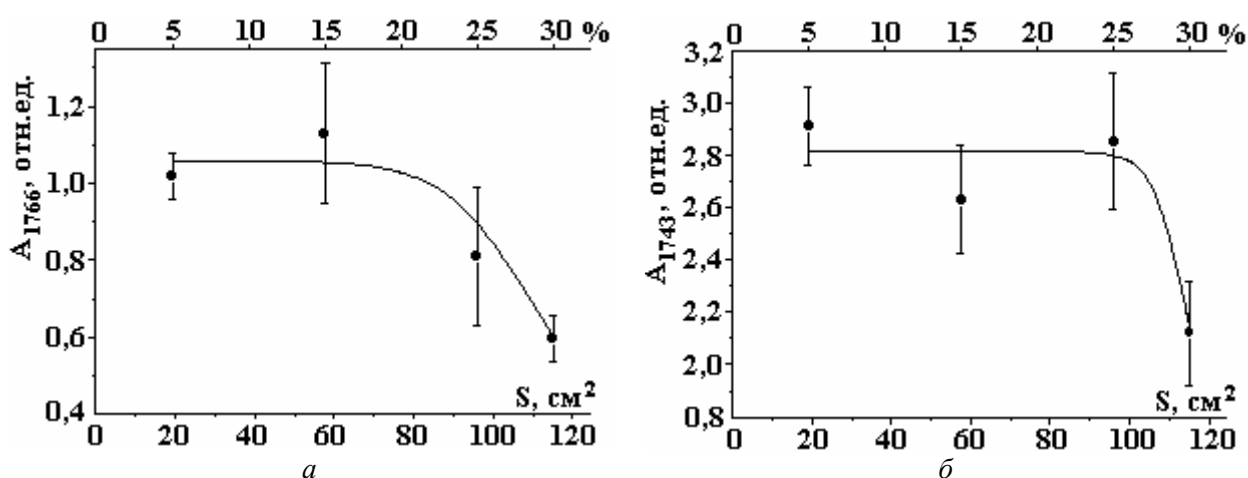


Рис. 4. Оптическая плотность полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп A_{1766} (а) и A_{1743} (б) на поверхности ПП в зависимости от степени загрузки реактора

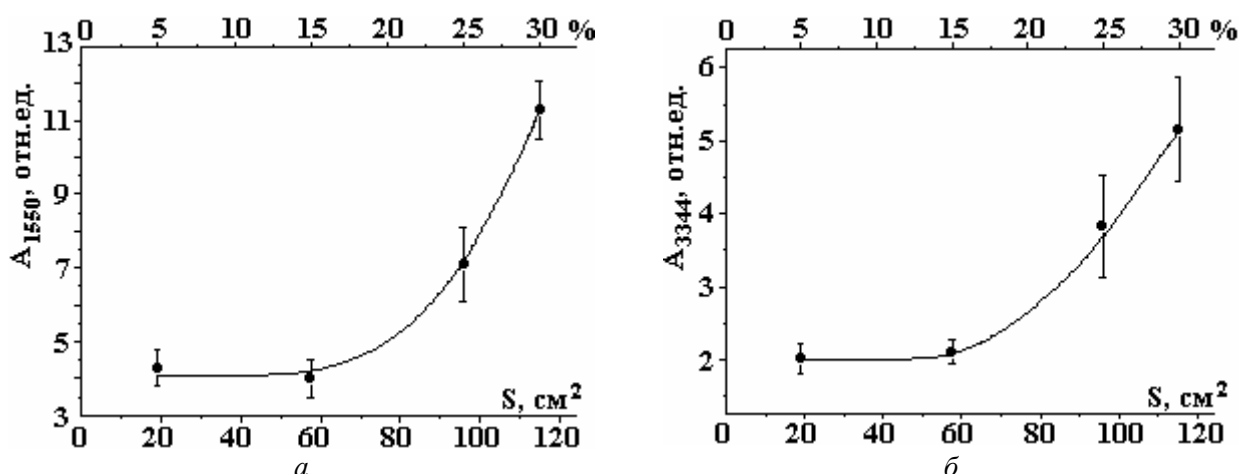


Рис. 5. Оптическая плотность полос поглощения деформационных колебаний A_{1550} (а) и валентных колебаний A_{3344} (б) N-H группы на поверхности ПП в зависимости от степени загрузки реактора

В области действия небольших нагрузок концентрация как кислород-, так и азотсодержащих групп на поверхности остается неизменной (рис. 4, 5). Следовательно, здесь, хотя поток атомов О и снижается, баланс скоростей образования и распада кислородсодержащих соединений сохраняется. Также сохраняется баланс процессов окисления и азотирования поверхности. При степени загрузки выше ~15–20% концентрации ряда кислородсодержащих групп падают, иногда вплоть до исходных значений, происходит их перераспределение, а концентрации азотсодержащих групп соответственно

растут. По-видимому, при таком увеличении количества материала и низком содержании кислорода и паров воды в азоте не обеспечивается занятие всех имеющихся вакансий на поверхности полимера кислородом, а освобождающиеся активные поверхностные центры начинают интенсивно реагировать с азотом. Можно ожидать, что при степени загрузки выше 15% в газообразных продуктах травления будет заметно увеличиваться относительная доля молекул NH_3 . Таким образом, при плазмолизе ПП в азоте наиболее существенные изменения в составе поверхностных функциональных групп и в составе газовой фазы происходят тогда, когда кинетика убыли массы материала от количества загрузки почти не зависит. В этом – одно из отличий эффекта загрузки в азоте по сравнению с O_2 и смесями $\text{O}_2\text{-N}_2$, где при увеличении степени загрузки реактора изменения в составе поверхностных групп и газовой фазы коррелируют с изменениями в кинетике убыли массы полимера.

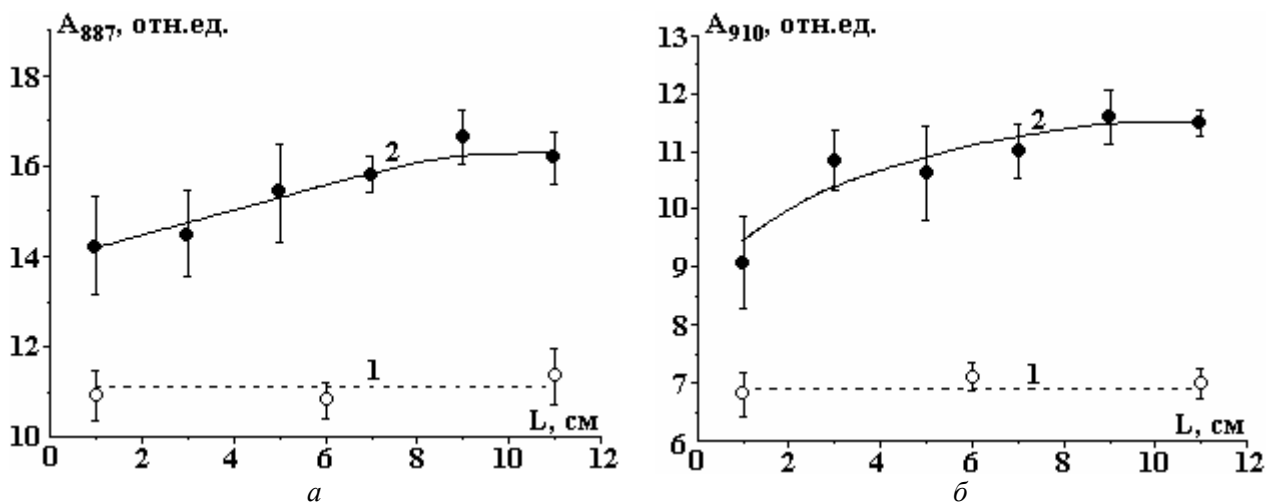


Рис. 6. Распределение оптических плотностей полос поглощения деформационных колебаний двойных связей ВД типа A_{887} (а) и A_{910} (б) на поверхности ПП по длине реактора (1) и ширине образца (2)

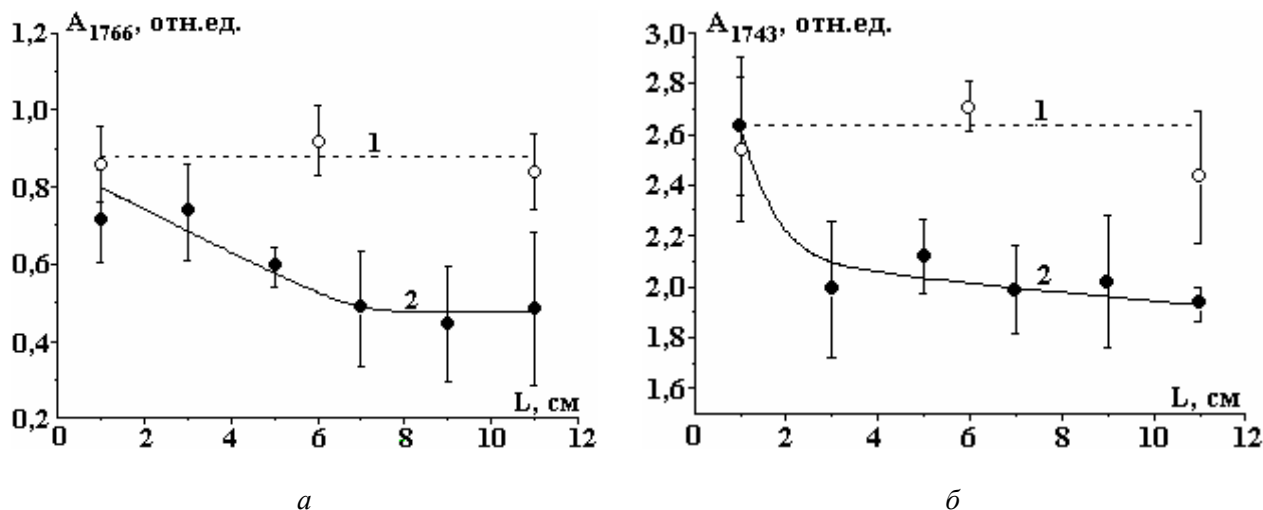


Рис. 7. Распределение оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп A_{1766} (а) и A_{1743} (б) на поверхности ПП по длине реактора (1) и ширине образца (2)

Результаты данных ИК-спектроскопии, которые мы представили выше, являются усредненными по ширине образца. Можно предположить в той или иной мере неравномерное распределение концентраций разных функциональных групп по направлению потока газа (по ширине образца). Существование неоднородности травления, как следствия эффекта загрузки, отмечено в литературе. Детально были исследованы образцы с образующей полимерного цилиндра 2 и 12 см. После экспонирования образец с образующей 12 см разрезали на полоски шириной 2 см. Анализ ИК-спектров каждой из них давал распределение оптических плотностей по образующей образца в целом. Образец с образующей 2 см передвигали вдоль положительного столба. Полученные результаты приведены на рис. 6–8. Действительно, в целом при большой загрузке наблюдается неравномерность в распределе-

нии содержания функциональных групп по ширине образца. Эта неравномерность не может быть связана с изменением потоков активных частиц на поверхность реактора вдоль положительного столба, поскольку при передвижении малого образца вдоль реактора концентрации различных функциональных групп сохраняются. Для оптических плотностей всех полос поглощения распределение относительно центра образца – асимметричное с выходом на постоянное значение ближе к правому краю. Разница в содержании функциональных групп при отличающейся загрузке существует по всей ширине. Данную картину можно объяснить следующим образом. С одной стороны, накопление продуктов деструкции в газовой фазе при перемещении потока газа вдоль образца приводит к растущему взаимному влиянию гетерогенных и объемных процессов, а отсюда – к уменьшению потока активного кислорода на образец. С другой стороны, очевидно, диффузия частично выравнивает концентрацию продуктов в газовой фазе вдоль всего образца. За счет диффузии идет подпитка правого края образца активными частицами кислорода из областей плазмы, где образец отсутствует. Такая возможность была доказана при использовании для обработки ПП в качестве плазмообразующего газа кислорода [6]. Характер распределения концентраций кислород- и азотсодержащих соединений по образцу еще раз подтверждает факт конкуренции процессов окисления и азотирования при деструкции полимера большой площади в разряде азота.

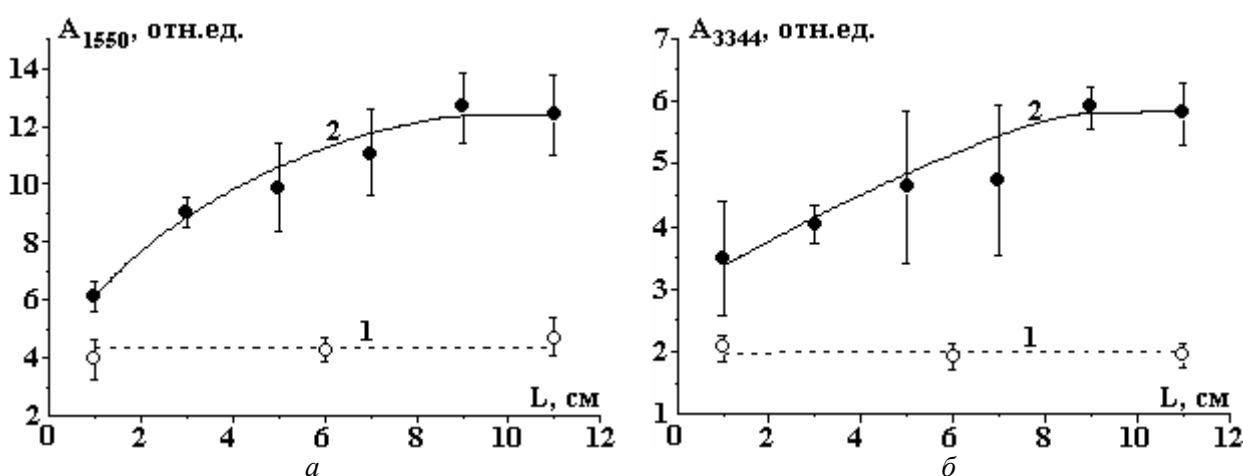


Рис. 8. Распределение оптических плотностей полос поглощения деформационных колебаний A_{1550} (а) и валентных колебаний A_{3344} (б) N-H группы на поверхности ПП по длине реактора (1) и ширине образца (2)

Выводы

При плазмохимическом травлении пленки ПП в азоте проявляется эффект загрузки – с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости травления и происходят изменения в составе и содержании функциональных групп на поверхности полимера. Плазма азота является системой, наименее устойчивой с точки зрения загрузочного эффекта, если сравнивать ее с плазмой O_2 и смесью O_2-N_2 . Имеются особенности, существенно отличающие проявление данного эффекта в азоте. Связаны они главным образом с тем фактом, что наряду с азотированием поверхности происходит ее интенсивное окисление. Последнее возможно из-за наличия следов кислорода и паров воды в газе. Рост количества материала приводит к линейному увеличению содержания двойных связей. Очевидно, таким же образом снижаются потоки частиц (атомов O), отвечающих за распад данных соединений. В общем, существует конкуренция процессов окисления и азотирования. При небольших степенях загрузки (менее 15%), соответствующих максимальному изменению в кинетике убыли массы, состав и содержание функциональных групп на поверхности не зависят от количества материала, окисление преобладает над азотированием. При больших степенях загрузки, где кинетические изменения становятся менее существенными, ситуация на поверхности меняется. Кислорода газовой фазы оказывается недостаточно для поддержания окисления всей поверхности, освобождающиеся активные поверхностные центры начинают интенсивно реагировать с азотом. На образце большой площади концентрации двойных связей кислород- и азотсодержащих групп распределены неравномерно по ширине образца. Характер распределения подтверждает гипотезу о конкуренции процессов окисления–азотирования, а также возможность переноса частиц не только потоком газа, но и диффузией. Полученные результаты можно использовать для интенсификации процессов азотирования поверхности полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриневич В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В., Титов В.А. Исследования процессов в неравновесной окислительной плазме. Теория и приложения. *Известия Вузов. Химия и химическая технология*. 2005, **48**(7), 83–90.
2. Maximov A.I., Gorberg V.L., Titov V.A. Possibilities and problems of plasma treatment of fabrics and polymer materials. In book: *Textile Chemistry – Theory, Technology, Equipment*. New-York: NOVA Science Publishers Inc., 1997. P. 225–245.
3. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме. *Химия высоких энергий*. 1995, **29**(1), 60–62.
4. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Titov V.A. Loading effect as a result of feedback in chemically reacting plasma. *Proc. of 14th International symposium on plasma chemistry*. Prague, Czech Republic, August 2-6, 1999, **II**, 753–757.
5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А. Влияние гетерогенных химических реакций на свойства плазмы воздуха. *Тез. докл. X конференции по физике газового разряда*. 29 мая–3 июня 2000 г. Рязань. 2000, 99–101.
6. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Проявление эффекта загрузки в процессах плазмоокислительной деградации полипропилена. *Химия высоких энергий*. 2007, **41**(2), 155–158.
7. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(2), 60–66.
8. Kuvaldina E.V. Loading effect at oxygen plasma etching of fabric of polyethylene terephthalate monofilament fibers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1), 42–46.
9. Kuvaldina E.V. Loading effect at etching of polypropylene films in oxygen-nitrogen plasma. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 138–143.
10. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азотно–кислородных смесей на поверхность полипропилена. *Химия высоких энергий*. 2004, **38**(3), 231–233.
11. Збинден Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М.: Мир, 1966.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М.: Химия, 1976.
13. Кросс А. *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*. М.: Иностранная литература, 1961.
14. Беллами Л. *Инфракрасные спектры молекул*. М.: Иностранная литература. 1957.
15. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Взаимодействие активных частиц плазмы кислорода с полипропиленом. *Химия высоких энергий*. 2008, **42**(1), 64–68.

Поступила 02.11.10

Summary

The study of loading effect on the process of low temperature plasma of nitrogen acting on the polypropylene (PP) film surface has been performed. Gravimetric technique for research of etching process kinetics was used. The surface properties of PP were characterized by Fourier Transform Infrared by Attenuated Total Reflectance (FT-IR/ATR). Plasma of nitrogen is the least steady system considering the loading effect in bluness as compared with plasma of oxygen and oxygen – nitrogen mixtures. Appearance of this effect in nitrogen has its substantial features. Intensive oxidation along with nitriding of the polymer surface occurs owing to presence of oxygen and water vapor traces in the gas. Oxidation predominates over nitriding. Composition and content of functional groups in the surface does not depend on material quantity when load extent is less 15%. This range of load corresponds to maximum changes of mass loss rate of PP. A correlation of content of oxygen-containing and nitrogen-containing groups changes in favour of the last vary intensely when load extent is more 15% (changes of mass loss kinetics are unsubstantial). Concentrations of double bonds, oxygen-containing and nitrogen-containing groups distribute un uniformly along sample width if the sample has big dimensions (load extent is 30%). Nature of the distribution confirms the hypothesis about competition of oxidation – nitriding processes and probability of transfer of particles not only by gas flow but also by diffusion. The findings can be used for intensification of nitriding processes of the polymer surface.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

СТИМУЛЯЦИЯ ВСХОЖЕСТИ СЕМЯН И РОСТА ПРОРОСТКОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПЛАЗМЕННО-АКТИВИРОВАННОЙ ВОДОЙ

И.К. Наумова*, А.И. Максимов**, А.В. Хлюстова***

*Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д. К. Беляева,
ул. Советская, д. 45, г. Иваново, 153012, Россия

**Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия

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

Введение

Изучение влияния электрических полей на биологические объекты имеет важное теоретическое и практическое значение. В естественных условиях электризация воды происходит в грозовых и не грозовых облаках, поэтому дождевая вода, потребляемая растениями, несет в себе электрический заряд. Кроме того, растения подвергаются воздействию электрических полей в местах техногенных аномалий – в зонах использования высоких напряжений, вдоль линий высоковольтных передач и т.п.

Активация воды магнитным и электрическим полями известна давно и применяется в растениеводстве и медицине [1–3]. В последнее время сложились благоприятные условия для накопления и развития фитопатогенных микроорганизмов в грунтах, используемых для выращивания. Проблема бактерицидной обработки семян перед внесением в грунт является достаточно актуальной. Ранее было установлено, что обработка воды подводным диафрагменным разрядом приводит к ее длительной стерилизации [4]. Цель данной работы – изучение влияния газоразрядной обработки воды на начальные этапы роста растений.

Материал и методика экспериментов

Объектами исследования служили семена ржи и цветов Циннии однолетней (*Zinnia elegance*). В случае цветов посадочный грунт был предварительно увлажнен водой, которая подверглась пятиминутной газоразрядной активации, после чего в него производился посев. Далее изучалась экспозиция всхожести семян, а также анализировалась корневая система растений, засаженных в активированный грунт, по сравнению с контрольными образцами.

Опытные семена ржи помещали в чашки Петри с водопроводной активированной водой и проращивали при температуре 22⁰С. Количество семян в каждой чашке составляло 50 штук, кратность повторов эксперимента – не менее четырех. В процессе проращивания семян контролировались степень их набухания, всхожесть, длина coleoptилей проростков и длина корней.

В качестве источника плазменной активации использовался подводный электрический разряд типа торцевого. Схема плазмохимической ячейки подробно описана в [5]. Рабочее напряжение не превышало 1,5 кВ, ток разряда составлял 50–70 мА. Время обработки – 5 минут. В качестве металлических электродов, погружаемых в раствор, были выбраны графитовые стержни (диаметром 5 мм), так как графит обладает хорошей инертностью и позволяет избежать образований посторонних химических соединений в воде при горении разряда. Роль рабочего раствора выполняла водопроводная вода благодаря её достаточной проводимости, необходимой для зажигания электрического разряда.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты показали, что предварительная 5-минутная газоразрядная обработка (активация) воды, проведенная для последующего проращивания семян, способствует увеличению их степени набухания. Спустя 72 часа после замачивания массы набухших образцов увеличиваются в 3 раза.

На рис. 1 представлены данные по всхожести семян после газоразрядной активации (ГРА) по сравнению с контрольными образцами. Как видно, использование активированной воды увеличивает всхожесть семян до 50%.

Экспериментально установлено, что газоразрядная активация воды для полива приводит к интенсивному развитию корневой системы ржи (рис. 2). Количество корней увеличивается в 1,5 раза, а их длина – в 2 раза.

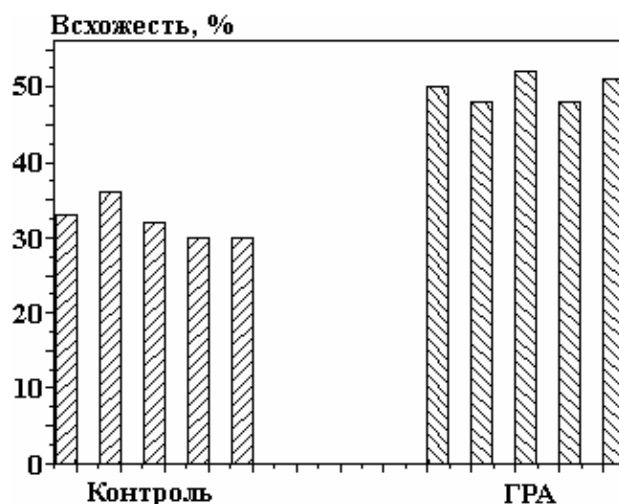


Рис. 1. Влияние газоразрядной обработки на всхожесть семян ржи

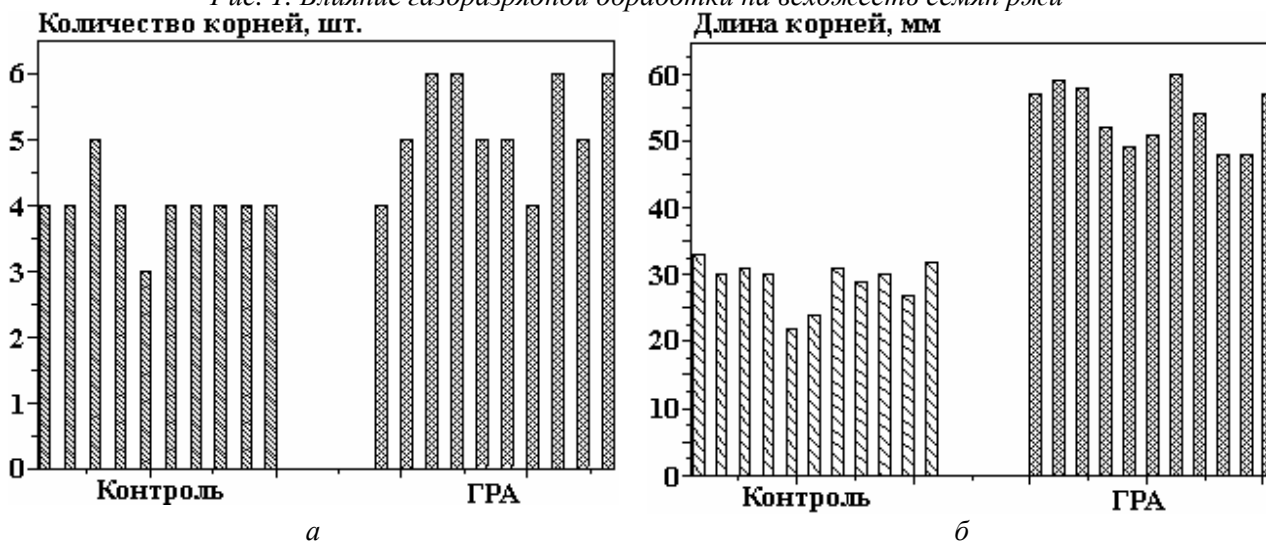


Рис. 2. Диаграммы развития корневой системы семян ржи: а – количество корней; б – длина корней

На рис. 3 представлены данные длины coleoptилей проростков. По сравнению с контрольными образцами длина coleoptилей увеличилась в среднем в 1,5 раза.

При анализе влияния газоразрядной обработки воды на всхожесть и рост цветков Циннии однолетней установлено, что полив грунта активированной водой приводит к увеличению степени всхожести культуры на 15–20%, а также к увеличению длины корней растения в 1,5–2 раза по сравнению с контрольными образцами. Результаты экспериментов представлены на рис. 4.

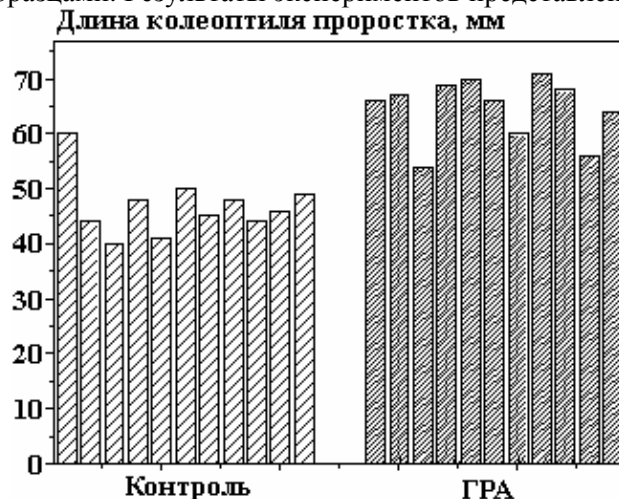


Рис. 3. Влияние плазменной активации на длину coleoptиля проростков семян ржи

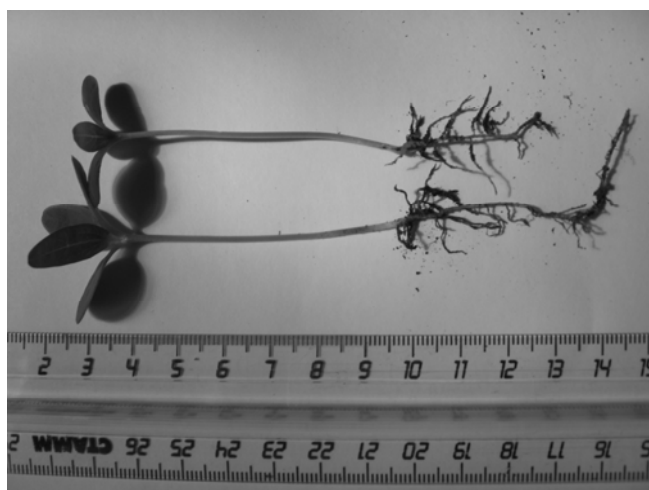


Рис. 4. Влияние газоразрядной активации на развитие корневой системы побегов Циннии однолетней. Верхний образец – контроль, нижний – после полива плазменно-активированной водой

При схлопывании газового пузыря на конце диэлектрической трубки (торце) образуется зона плазмы, которая инициирует в растворе образование химически активных частиц, обладающих избыточной реакционной способностью [6, 7]. Образующиеся активные частицы, радикалы и пероксид водорода могут проникать в глубь клеточной мембраны, активизируя тем самым клеточные процессы, и таким образом влиять на начальные этапы развития растений. Кроме того, необходимо учитывать изменение структурных характеристик раствора под действием электрического разряда. Это может также влиять на проницаемость клеточной стенки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов И.В. Стимулирование процесса прорастания семян хлопчатника обработкой излучения разряда униполярного пробоя газа (УПГ). *Электронная обработка материалов*. 1993, (6), 54–56.
2. Калинин Н.Г., Бошкова И.Л., Панченко Г.И., Коломийчук С.Г. Влияние низкочастотного и высокочастотного электромагнитного поля на семена. *Биофизика*. 2005, **50**(2), 361–365.
3. Еськов Е.К., Дарков А.В., Швецов Г.А. Зависимость магнитной восприимчивости различных объектов от их физиологического состояния и жизнеспособности. *Биофизика*. 2005, **50**(2), 357–360.
4. Стройкова И.К., Максимов А.И. Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления. *Электронная обработка материалов*. 2002, **38**(6), 43–49.
5. Максимов А.И., Стройкова И.К. Сопоставление активирующего действия тлеющего и диафрагменного разрядов в водных растворах. *Электронная обработка материалов*. 2003, **39**(1), 52–59.
6. Maximov A.I., Nikiforov A.Y., Titova J.V., Kuzmicheva L.A. The observation of plasma structures in electrolyte solution. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2006, **26**(3), 205–209.
7. Titova Yu.V., Maximov A.I. Effect of a gas discharge in the bulk of an electrolyte solution on its physical and chemical properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(4), 15–19.

Поступила 29.10.10

После доработки 04.02.11

Summary

The influence of gas discharge treatment of water on the rye seeds and flowers of Zinnia annual prime growth has been presented. It was shown that gas discharge activation leads to increase of swelling value (up to 50%), germinability and exert to length of germs and roots.

ЭФФЕКТИВНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИТО-nSi С ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНИЯ

А.В. Симашкевич, Д.А. Шербан, Л.И. Брук, Е.Е. Харя, Ю.В. Усатый

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
alexeisimashkevich@hotmail.com*

Введение

В последние годы все больше внимания уделяется развитию так называемой «чистой» или «зеленой» энергетики, обеспечиваемой возобновляемыми энергетическими ресурсами, среди которых особое место занимает солнечная энергия.

Первые солнечные элементы (СЭ) на основе *p-n* переходов были разработаны в 1954 году [1], и с тех пор солнечная энергетика стала бурно развиваться. Уже через несколько лет солнечные батареи обеспечивали электропитание космических кораблей, а с 1966 года они стали широко применяться и в наземных условиях. Нефтяной кризис 1972 года стимулировал бурное развитие производства и применения солнечных батарей, стали разрабатываться новые их разновидности, такие как фотоэлектрохимические элементы, фотовольтаические элементы на основе диодов Шоттки и МДП-структур, двусторонние СЭ. МДП-структуры наряду с рядом преимуществ, связанных с относительной простотой их изготовления, обладают одним крупным недостатком. Фронтальный металлический слой поглощает большую часть падающей солнечной радиации. Замена верхнего металлического слоя прозрачным проводящим окислом привела к созданию структур типа полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП). Самым подходящим материалом для этой цели оказались двуокись олова (SnO_2), окись индия (In_2O_3) или их смесь ИТО. В качестве поглощающего материала чаще всего применяется кремний *n*- или *p*-типа. Для увеличения потенциального барьера на границе раздела и уменьшения тока насыщения на поверхности кремния создается тонкий, туннельно-прозрачный диэлектрический слой, чаще всего SiO_2 . Такие ПДП-структуры впервые появились в США в 1976 году [2]. Вначале их эффективность не превышала 1%. Однако уже через несколько лет были разработаны ИТО- SiO_2 -Si СЭ с КПД до 10% [3–5], что уже представляло значительный практический интерес благодаря простоте и дешевизне технологического процесса их изготовления. Исследования возможных энергетических потерь в процессе преобразования солнечной энергии в электрическую показали, что эффективность ПДП-структур на основе кремния может достигать 20% [6]. Оптимизация фотоэлектрических параметров СЭ ИТО- SiO_2 -Si привела к повышению эффективности до 12% [7–9]. Таким образом, видно, что еще остаются резервы для увеличения эффективности солнечных элементов на основе ПДП-структур.

Исходя из изложенного, целью настоящей работы являются исследования, ведущие к дальнейшей оптимизации фотоэлектрических параметров структур ИТО- SiO_2 -Si, полученных методом пульверизации и пиролиза, и изготовление одно- и двусторонних дешевых и эффективных СЭ на их основе.

Способы оптимизации параметров СЭ

В работе [10] мы сообщили о разработке и исследовании структур ИТО- SiO_2 -Si с односторонней чувствительностью с КПД 10,1%. На их основе были изготовлены структуры $n^+\text{ИТО-SiO}_2-n-n^+\text{Si}$ с двусторонней чувствительностью и эффективностью 13,9% [11]. Последние состоят только из однотипных *n-n*⁺ переходов, поэтому являются двусторонними СЭ нового типа. В настоящем сообщении представлены результаты по оптимизации параметров этих структур, которые свидетельствуют об увеличении эффективности преобразования солнечной радиации в электрическую энергию для односторонних до 15,8% и для двусторонних до 20,9%.

Проведенные исследования включают в себя оптимизацию толщины фронтального слоя ИТО, толщины слоя диэлектрика SiO_2 , концентрации и длины диффузии электронов в кремниевой пластине и химическую обработку поверхности кремниевых пластин для уменьшения отражения падающего излучения и увеличения его поглощения.

Исследования по каждому из перечисленных выше пунктов проводились на образцах $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ с односторонней чувствительностью, то есть на образцах со сплошным тыльным контактом. И только после завершения работ по оптимизации были изготовлены образцы солнечных элементов с двусторонней чувствительностью с улучшенными фотоэлектрическими параметрами.

Оптимизация параметров структур $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ основана на следующих соображениях.

1. Толщина фронтального слоя ИТО – очень важный параметр, поскольку влияет на количество поглощенного света в активной кремниевой компоненте структуры. Необходимо найти такую толщину слоя ИТО, которая обеспечивает минимум отраженного излучения из спектральной области максимальной чувствительности солнечной ячейки $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$. В то же самое время толщина фронтального слоя ИТО влияет на последовательное сопротивление СЭ и, следовательно, на величину фототока. Однако увеличение толщины слоя ИТО с целью уменьшения сопротивления растекания приводит к росту оптических потерь и, следовательно, к уменьшению величины фототока. Оптимальная толщина фронтального слоя ИТО 0,5 μm была определена экспериментально из фотоэлектрических измерений.

2. Свойства ПДП-структуры зависят в значительной степени от толщины слоя изолятора SiO_2 на поверхности раздела ИТО-Si [5]. Этот слой может быть сформирован различными методами, такими, как анодное, термическое или химическое окисление. В нашем случае СЭ $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ были получены пульверизацией спиртовых растворов хлоридов индия и олова в атмосфере кислорода. Во время этого процесса на поверхности кремния образовывался слой двуокиси из-за повышенной температуры и присутствия кислорода. Оптимальная толщина слоя SiO_2 в этих структурах достигнута комбинированным термохимическим методом, на основе регулирования температурного режима и газового потока в процессе осаждения слоя ИТО. Толщина слоя диэлектрика SiO_2 , измеренная эллипсометрическим методом, составляла 30–40 Å.

3. Для определения оптимальной концентрации носителей заряда в пластинах кремния были исследованы ПДП-структуры $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$, полученные осаждением ИТО на поверхности пластин монокристаллического кремния, легированных фосфором и сурьмой, с концентрациями электронов $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Все пластины были ориентированы в плоскости (100), так как только эта кристаллографическая ориентация гарантирует формирование потенциального барьера на поверхности раздела ИТО-nSi в случае осаждения ИТО упомянутым выше методом. Исследование электрических свойств СЭ $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ в зависимости от уровня легирования показывает, что оптимальные значения высоты потенциального барьера (0,53 эВ) и толщины области пространственного заряда (0,36 мкм) могут быть достигнуты для электронных концентраций $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Необходимо подчеркнуть, что для СЭ большое значение имеет длина свободного пробега носителей заряда (в данном случае электронов). Чем она больше, тем эффективнее будет СЭ преобразовывать солнечную радиацию в электричество. У используемых нами пластин кремния длина свободного пробега составляла ~ 200 мкм.

4. Состояние поверхности кремниевых пластин оказывает значительное влияние на эффективность СЭ. Повысить КПД можно увеличением эффективной площади перехода фотовольтаического элемента и минимизацией оптических потерь за счет уменьшения отражения падающего излучения. Этого эффекта обычно добиваются текстурированием поверхностей посредством селективного химического травления [12]. В результате на поверхности кремния формируются инверсные пирамиды или усеченные конусы с характерными микронными размерами.

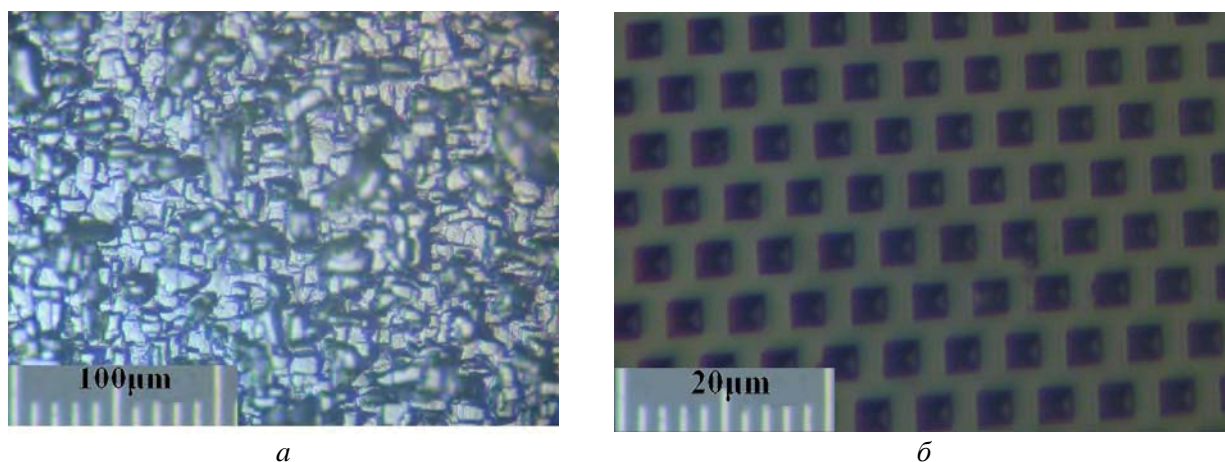
В нашем случае для увеличения эффективной площади перехода и уменьшения оптических потерь из-за отражения падающего солнечного излучения рабочая поверхность пластины кремния, ориентированная в плоскости (100), была подвергнута анизотропному травлению в кипящем 50% водном растворе КОН. Продолжительность обработки составляла 60–80 секунд. Травление проводилось двумя способами для получения нерегулярного и регулярного (упорядоченного) рельефа. Травление первым способом проводилось без предварительного создания на кремниевой поверхности очертаний фигур для последующей ориентации процесса травления. Результат такой химической обработки поверхности кремниевой пластины представлен на рис. 1,а.

Из рисунка видно, что рельеф поверхности является нерегулярным и неодинаковым по глубине. Глубина ямок травления колеблется в пределах 2–3 мкм.

Во втором случае применялся способ создания упорядоченного рельефа в виде инверсных пирамид. Этот процесс химического микроструктурирования поверхности пластины кремния осуществлялся в следующем порядке:

- осаждение методом электронного пучка тонкого слоя SiO_2 толщиной ~0,1 мкм;

- осаждение на полученный слой SiO_2 слоя фоторезиста и экспонирование его в ультрафиолетовом излучении через специальную маску;
- удаление облученного фоторезиста и травление слоя SiO_2 в HF через образовавшиеся окна;
- удаление оставшегося фоторезиста и анизотропное травление поверхности кремния через окна в слое SiO_2 .



а

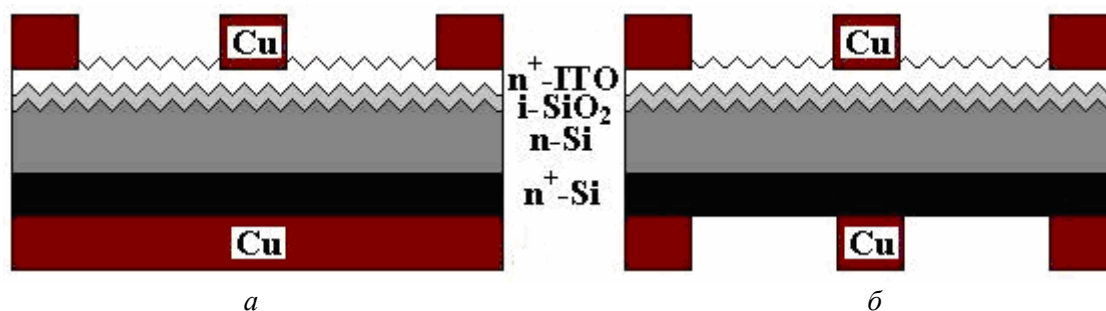
б

Рис. 1. Фотографическое изображение поверхностей пластин кремния после химической обработки в анизотропном травителе: а – нерегулярный рельеф поверхности; б – регулярный рельеф поверхности

Результат такого процесса травления показан на рис. 1,б. Видно, что микроструктурированная поверхность представляет собой плоскость с расположенными на ней с гексагональным орнаментом инверсными правильными четырехгранными пирамидами со стороной основания ~ 4 мкм и глубиной ~ 2 –3 мкм.

Результаты оптимизации и параметры СЭ

Методом пульверизации и пиролиза [10], согласно вышеописанной методике оптимизации, были получены СЭ $n^+ \text{ITO-SiO}_2\text{-n-n}^+ \text{Si}$ с односторонней и двусторонней чувствительностью с улучшенными параметрами на основе изотипной структуры ITO-nSi. На рис. 2 приведены схематические изображения этих структур.



а

б

Рис. 2. Схематическое изображение СЭ. $n^+ \text{ITO-SiO}_2\text{-nSi}$ с односторонней (а) и двусторонней чувствительностью (б)

Результаты исследований их фотовольтаических свойств описаны ниже. На рис. 3 представлены нагрузочные вольт-амперные характеристики СЭ $n^+ \text{ITO-SiO}_2\text{-n-n}^+ \text{Si}$ с односторонней чувствительностью. Нагрузочные вольт-амперные характеристики и КПД измерялись в стандартных условиях AM1,5 с помощью тестера солнечных элементов ST 1000. Видно, что для образцов с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния (рис. 3,а) КПД вырос почти на 2% по сравнению с полученными ранее СЭ [10]. Заметно улучшились и другие параметры, характеризующие качество СЭ, такие как плотность тока короткого замыкания $J_{кз} = 34,0$ мА/см², напряжение холостого хода $U_{хх} = 0,50$ В, коэффициент заполнения $FF = 69,3\%$, последовательное ($R_n = 3,6$ Ом) и шунтирующее ($R_{ш} = 10^4$ Ом) сопротивление.

Из рис. 3,б следует, что для образцов с рельефом поверхности пластины кремния в виде инверсных пирамид КПД вырос более чем на 5% по сравнению с полученными ранее нами СЭ с

неструктурированной поверхностью пластин Si [10] и превышает на 3% эффективность, полученную в [9, 13]. Остальные параметры этих СЭ составляли: $J_{кз} = 40,6 \text{ мА/см}^2$, $U_{хх} = 0,51 \text{ В}$, $FF = 76,5\%$, $R_{п} = 3,86 \text{ Ом}$, $R_{ш} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Ом}$.

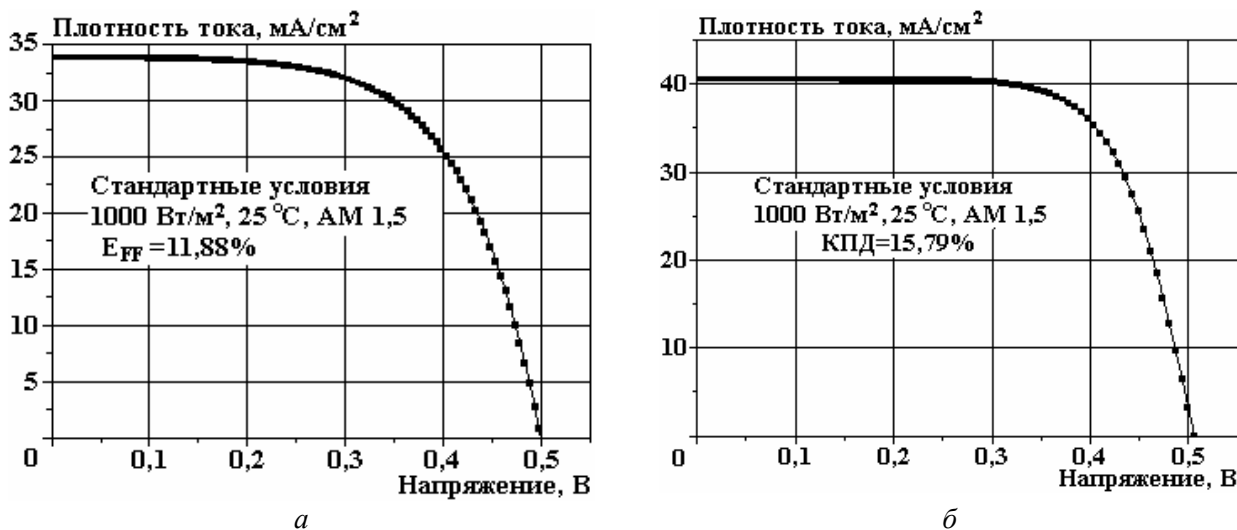


Рис. 3. Нагрузочные вольт-амперные характеристики СЭ $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ с односторонней чувствительностью: а – с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния; б – с регулярным рельефом поверхности пластины кремния

Сравнивая фотоэлектрические параметры исследуемых СЭ, нетрудно заметить, что структура с регулярным рельефом поверхности пластины кремния имеет КПД на 4% выше, чем КПД СЭ с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния.

На рис. 4 представлены нагрузочные вольт-амперные характеристики для СЭ $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ с двусторонней чувствительностью и различным рельефом поверхности пластины кремния.

Полученные результаты позволяют заключить, что произведенная оптимизация технологии позволяет увеличивать итоговую эффективность с 12,6 [11] до 15,73% в случае нерегулярного травления кремниевой поверхности и до 20,89% – в случае регулярного травления. Отметим также, что эффективность структур, освещаемых с тыльной стороны, составляла до 40% от их эффективности при освещении с фронтальной стороны, а после структурирования поверхности пластины кремния достигает 75%.

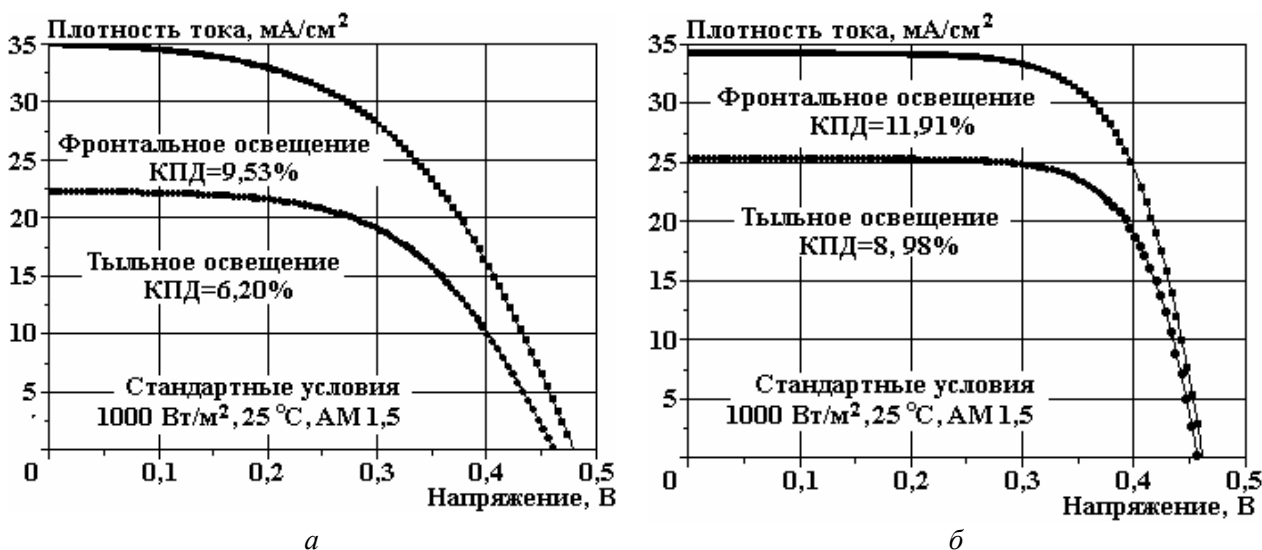


Рис. 4. Нагрузочные вольт-амперные характеристики СЭ $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ с двусторонней чувствительностью: а – с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния; б – с регулярным рельефом поверхности пластины кремния

Исследование спектрального распределения эффективного квантового выхода показало (рис. 5), что область чувствительности разработанных структур расположена в интервале длин волн 350–1200 нм и не зависит от направления освещения. От этого направления зависит значение квантового выхода, максимум которого у СЭ с нетекстурированной поверхностью пластины кремния $\sim 0,84$ в случае фронтального освещения и $\sim 0,33$ – при тыльном освещении (см. рис. 5,а). Для двусторонних СЭ с регулярным рельефом поверхности пластины кремния в виде инверсных пирамид эти величины составляют $\sim 0,93$ и $\sim 0,60$ соответственно (см. рис. 5,б).

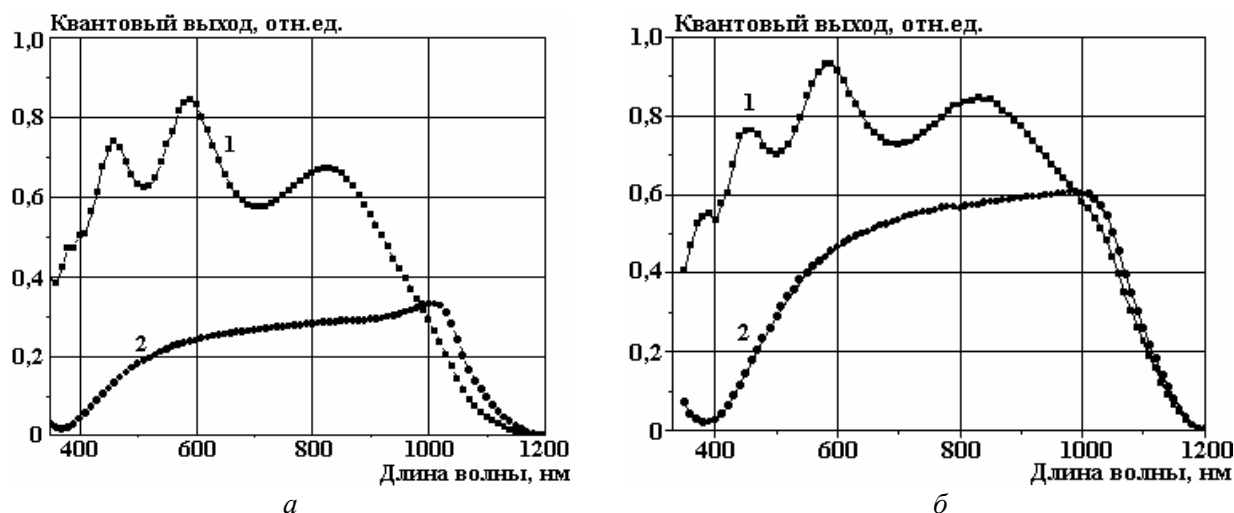


Рис. 5. Спектральное распределение эффективного квантового выхода для СЭ $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ с двусторонней чувствительностью: а – до процесса оптимизации; б – с регулярным рельефом поверхности пластины кремния (1 – фронтальное освещение; 2 – тыльное освещение)

Такое увеличение величины эффективного квантового выхода можно объяснить использованием в качестве поглощающей свет компоненты кремния с повышенной (~ 200 мкм) длиной диффузии носителей заряда.

Заключение

Разработана методика текстурирования поверхности пластин кремния, ориентированных в плоскости (100), с получением нерегулярного и регулярного рельефа. Для пластин с нерегулярным рельефом глубина ямок травления – 2–3 мкм. Регулярная микроструктурированная поверхность имеет гексагональный орнамент из инверсных правильных четырехгранных пирамид со стороной основания ~ 4 мкм и глубиной ~ 2 –3 мкм, расположенных на расстоянии ~ 4 мкм друг от друга.

С использованием текстурированных пластин кремния изготовлены СЭ с одно- и двусторонней чувствительностью на основе структур $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ с изотипными переходами и с улучшенными фотоэлектрическими параметрами.

КПД СЭ с односторонней чувствительностью и нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния составляет 11,88%, что на 2% выше, чем у СЭ с неоптимизированными параметрами.

КПД СЭ с односторонней чувствительностью и рельефом поверхности пластины кремния в виде инверсных пирамид вырос с 10,1 до 15,79%, что более чем на 5% превышает эту величину по сравнению с СЭ с неструктурированной поверхностью кремния.

Для СЭ с двусторонней чувствительностью суммарная эффективность выросла с 12,6 [11] до 15,73% в случае нерегулярного рельефа кремниевой поверхности и до 20,89% – в случае регулярного рельефа. КПД неоптимизированных структур, освещаемых с тыльной стороны, составляет до 40% от их эффективности при фронтальном освещении, а после структурирования поверхности достигает 75%.

Для структур с двусторонней чувствительностью наблюдается увеличение эффективного квантового выхода при структурировании поверхности кремния как при фронтальном, так и при тыльном освещении СЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.I. A New Silicon p-n Junction Photocell for Conversion Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* 1954, **25**(5), 676–677.

2. Mizrah T., Adler D. Operation of ITO-Si heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 1976, **29**(8), 682–684.
3. Feng T., Ghosh Amal K., Fishman C. Efficient electron-beam deposited ITO/nSi solar cells. *J. Appl. Phys.* 1979, **50**(7), 4972–4974.
4. Manificier J., Szepessy L. Efficient sprayed In₂O₃:Sn n-type silicon heterojunction solar cell. *Appl. Phys. Lett.* 1977, **31**(7), 459–462.
5. Gagara L., Gorcheac L., Radu C., Radu S., Sherban D., Simaschkevici A. Photovoltaic converters of Solar Energy on the base of SIS structures. *Proc. of the Int. Conf. "Euro Sun 96"*. DGS-Sonnenenergie Verlags_GmH, Munchen. 1996, **2**, 665–66.
6. Shewchun J., Burk D., Singh R., Spitzer M., Dubow G. The semiconductor-insulator-semiconductor (indium tin oxide on silicon) solar cells: characteristics and loss mechanisms. *J. Appl. Phys.* 1979, **50**(10), 6524–6533.
7. Ashok S., Sharma P.P., Fonash S. Spray-deposited ITO –Silicon SIS heterojunction solar cells. *IEEE Trans. Electron. Dev.* 1980, **27**(4), 705–716.
8. Nagatomo T., Inagaki Y., Amano Y., Omoto O. A comparison of spray deposited ITO/n-Si and SnO₂/n-Si solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982, **21**(21–2), 121–124.
9. Malik, O., De la Hidalga-W, F.J., Zuniga –I, C., Ruiz-T, G. "Efficient ITO-Si solar cells fabricated with a low temperature technology. Results and perspectives". *Journal of non crystalline solids*. 2008, **354**, 2472–2477.
10. Simaschevici A., Serban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii Iu. Spray deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area. *Proc. of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 6–10 June 2005, Barcelona, Spain. 2005, 980–982.
11. Bruk L., Fedorov V., Sherban D., Simashkevich A., Usatii I., Bobeico E., Morvillo P. Isotype bifacial silicon solar cells obtained by ITO spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering*. 2009, **B 159–160**, 282–285.
12. Dikusar A.I., Bruk L.I., Monaico E.V., Sherban D.A., Simashkevich A.V., Tiginyanu I.M. Photoelectric structures based on nanoporous p-InP. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(1), 1–5.
13. Malik, O. & F.Javier De La Hidalga-W. Efficient Silicon Solar Cells Fabricated with a Low Cost Spray Technique. *Solar Energy*. Croatia, Vukovar: 2009. c.81.

Поступила 10.01.11

Summary

The results on optimization of parameters n⁺ITO-SiO₂-n-n⁺Si solar cells with unilateral and bilateral sensitivity with isotype transitions are presented. The developed procedure of surfaces silicon wafers structurization has allowed to increase efficiency of conversion solar radiation in electrical energy for unilateral C $\text{\textcircled{C}}$ up to 15,8% and for bilateral up to 20,9%.

О БЕЗЭТАЛОННОМ АНАЛИЗЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ИСКРОВОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Салман Манучар, З.К. Нурубейли, К.З. Нуриев, Т.К. Нурубейли

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Республика Азербайджан, nurubeyli@physics.ab.az*

Одна из важных проблем искровой масс-спектрометрии – это снижение погрешности анализа, заключающейся в несоответствии измеренного и истинного состава твердых веществ. Существуют различные способы ее решения. Наиболее распространено использование коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) [1, 2], определенных либо по стандартным образцам состава, либо с помощью эмпирических формул, учитывающих параметры определяемых элементов. Однако надежно аттестованные стандартные образцы (СО) нередко отсутствуют, а эмпирические формулы аппроксимируют результаты определения КОЧ по стандартным образцам. Вследствие этого погрешности значений КОЧ включают в себя как погрешности аттестации СО, так и погрешности аппроксимации.

Для улучшения сходимости и правильности результатов анализа используют также элемент – внутренний стандарт – или несколько внутренних стандартов с различными массами; последнее – чтобы снизить погрешности при многоэлементном анализе. Однако на правильность определений при этом влияет различие физико-химических свойств элемента внутреннего стандарта и определяемых элементов, так что задача оказывается нерешенной до конца.

Поэтому актуальным является развитие теории искровой и лазерной масс-спектрометрии, которая позволила бы понять процессы, протекающие в искровой или лазерной плазме, и найти пути управления ими с целью улучшения аналитических характеристик.

Пока такой теории нет, актуально рассмотрение упрощенных плазменных процессов. Это позволяет с точностью, допустимой на настоящем уровне понимания этих процессов, рассчитывать значения КОЧ.

Цель настоящей работы – попытка определения элементного и изотопного состава твердых тел искровым спектрометрическим методом без привлечения внутреннего стандарта для определения КОЧ [3, 4], который служит мерой отклонения измеренного состава исследуемого вещества от истинного.

Схема использованной нами экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве времяпролетного масс-анализатора выбран анализатор с аксиально-симметричным электрическим полем. Вакуумный искровой разряд создавался между образцом 2 и противоэлектродом 3, расстояние между которыми регулировалось от 0,05 до 0,2 мм. Амплитудное значение импульсного напряжения равнялось 10 кВ с длительностью импульса $(2-8) \cdot 10^{-7}$ с.

Образцы устанавливались в отдельные ячейки на специальной металлической каретке 3, которая перемещалась с помощью сильфонного манипулятора. Таким образом, не нарушая высокий вакуум, образцы поочередно направлялись к противоэлектроду, на который подавалось импульсное напряжение из генератора. Образовавшиеся под действием искры ионы вытягивались и попадали в масс-анализатор с помощью ионно-оптической системы 5. Детектором ионов служил ВЭУ-7 6. С выхода ВЭУ сигнал поступал на вход осциллографа С1-64 (7). Среднее время пролета ионов через анализатор составляло не менее 30–35 мкс при длительности ионного пакета 0,01 мкс.

Давление остаточного газа в камере масс-анализатора поддерживалось не выше $2-3 \cdot 10^{-4}$ Па.

Были изучены следующие вещества: Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Mo, Ag, Sn, Sb. Содержание примесей в образцах не превышало $10^{-2}\%$. По каждому из образцов производилось 100 искровых разрядов в вакууме. Частота повторения импульса – 0,5 Гц, угол между противоэлектродом 2 и поверхностью образцов составлял 45° .

Исследовалась зависимость степени ионизации простых веществ от атомной массы. Число ионов отдельных элементов оценивалось площадью пика соответствующего элемента на спектро-

грамме. При этом ионизуемость отдельного элемента подсчитывалась как отношение числа его ионов (включая все изотопы) к числу атомов, выброшенных из образца под действием искры:

$$\varepsilon_i = \frac{N_i^+}{N_i^0}, \quad (1)$$

здесь N_i^+ – число ионов i -го элемента, N_i^0 – число атомов данного элемента за один выстрел,

$$N_i^0 = \frac{\Delta m}{n \cdot m_{атм}}, \quad (2)$$

где Δm – масса, выброшенная из образца 4, определенная путем взвешивания образца до и после 100 пробоев искры, а $m_{атм}$ – масса атома данного химического элемента.

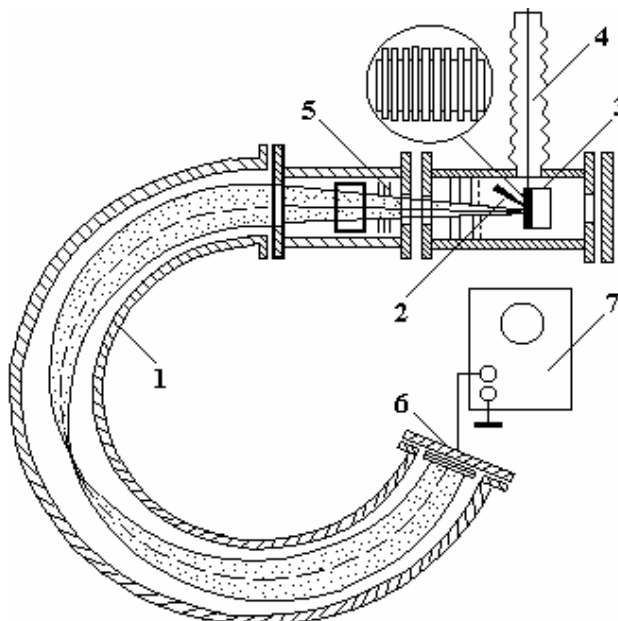


Рис. 1. Экспериментальная установка с искровым источником ионов. 1 – аксиально-симметричный масс-анализатор; 2 – образцы; 3 – противоэлектрод; 4 – сифонный манипулятор; 5 – ионно-оптическая система; 6 – ВЭУ-7; 7 – осциллограф

На рис. 2 представлена зависимость числа атомов N_i^0 , рассчитанных по (2), от атомного веса элементов. Отчетливо наблюдаемая периодическая зависимость выброса атомов N_i^0 связана, по-видимому, с периодическим изменением энергии атомизации, которая убывает с увеличением атомного номера в периоде.

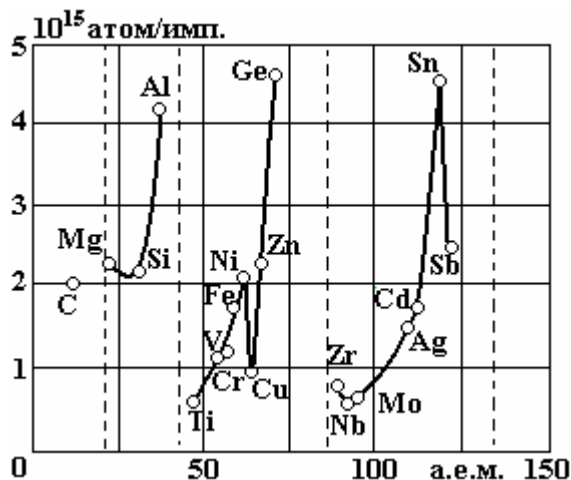


Рис. 2. Зависимость числа атомов N , выброшенных за один разряд, от атомной массы элементов

На рис. 3 приведен график зависимости относительной степени ионизации отдельных элементов в отношении так называемого внешнего стандарта Fe (ϵ/ϵ_{Fe}) от атомной массы элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Здесь также наблюдается периодичная зависимость от положения элемента в периодической системе. Указанная зависимость находится в качественном согласии с зависимостью обратного относительного потенциала ионизации от атомного номера элемента.

Наблюдаемая периодическая зависимость указывает на корреляцию этой величины с потенциалами ионизации атомов химических элементов и теплотой сублимации простых веществ. Как видно из того же рис. 3, значения относительной степени ионизации разных элементов могут отличаться друг от друга примерно в 20 раз, с другой стороны, сама степень ионизации химических элементов одной подгруппы периодической системы отличается не более чем в 3 раза. При этом наименьшую степень ионизации в одном и том же периоде имеет элемент с наибольшим выбросом масс. Это, видимо, объясняется тем, что для нагрева большой массы пара до температуры ионизации требуется большая энергия разряда.

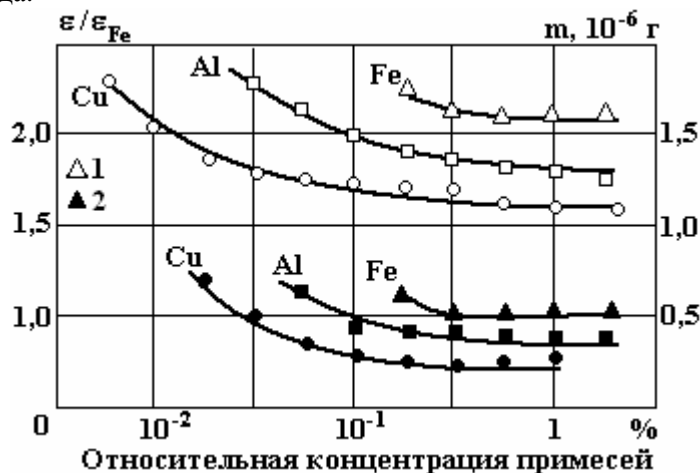


Рис. 3. Зависимость выброса массы и ионизуемости матрицы от относительной концентрации содержащихся в ней примесей. 1 – выбросы масс; 2 – ионизуемость элементов

Была также исследована зависимость степени ионизации основного элемента (матрицы) от относительной концентрации содержащихся в ней примесей. Эксперименты проводились на образцах меди, алюминия и железа. Результаты представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, выброс массы и степень ионизации вещества матрицы под действием искрового разряда не зависят от содержания примесей в исследуемом интервале концентрации.

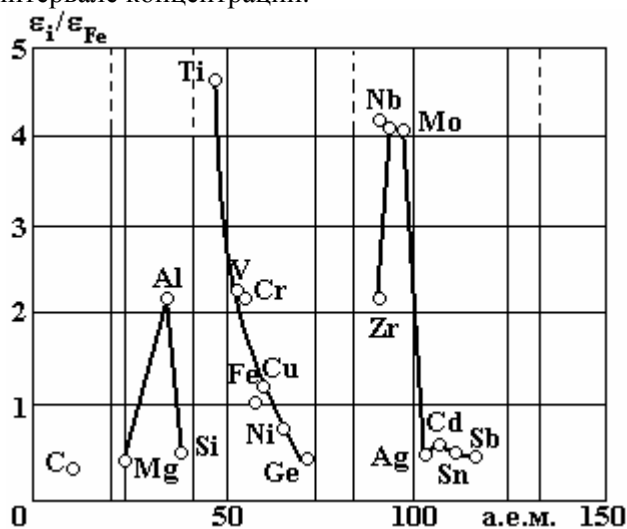


Рис. 4. Зависимость относительной степени ионизации элементов от атомной массы

Отметим, что в ряде работ (например, [5, 6]) показано, что высота пика примесей на спектрограмме линейно связана с ее содержанием в анализируемом образце в интервале концентрации от 10^{-3} до 1%.

Изучение влияния вещества матрицы на чувствительность обнаружения примесей (матричный эффект) показало, что чувствительность к примесям, то есть отношения высоты h масс-спектрометрического пика примесного элемента к его концентрации, пропорциональна ионизуемости чистых примесей:

$$\frac{h_i}{c_i} = \frac{h_0}{c_0 \varepsilon_0} \varepsilon_i, \quad (3)$$

где индекс «0» относится к величинам, соответствующим веществу анализируемой матрицы.

Результаты анализа различных эталонных образцов дают удовлетворительное согласие рассчитанных по формуле (1) концентраций с истинным содержанием примесей. Правильность анализа при этом составляет примерно 15%.

Таким образом, чувствительность к примеси отличается от чувствительности к матрице на величину отношения $\varepsilon_i/\varepsilon_0$, степеней ионизаций соответствующих простых веществ. Если вещества примеси и матрицы являются элементами одной подгруппы периодической системы, то (как видно из рис. 3) $\varepsilon_i/\varepsilon_0 = 1$, и соотношение (2) упрощается:

$$\frac{H_i}{c_0} = \frac{H_0}{c_i}. \quad (4)$$

Величина $\varepsilon_0/\varepsilon_i$ в (3) является, по сути, коэффициентом относительной чувствительности при масс-спектрометрическом анализе примеси в данной матрице. В зависимости от природы вещества основы и примеси изменение этого коэффициента может достигать одного порядка. Поскольку коэффициент ионизуемости для многих элементов неизвестен, можно предложить формулу для расчета КОЧ:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_i} = \frac{\Delta H_0 \varphi_i \sigma_0}{\Delta H_i \varphi_0 \sigma_i}, \quad (5)$$

где ΔH_0 , ΔH_i – теплоты сублимации, φ_i , φ_0 – потенциалы ионизации примесей и матрицы, σ_0 , σ_i – сечения ионизации матрицы и примеси.

Рассчитанные на основе (5) и экспериментально определенные КОЧ приведены в таблице. Как видно из таблицы, рассчитанные значения КОЧ удовлетворительно согласуются с его измеренными значениями.

Значения коэффициента относительной чувствительности

Матрицы	КОЧ теорет.	КОЧ exper.	Матрицы	КОЧ теорет.	КОЧ exper.	Матрицы	КОЧ теорет.	КОЧ exper.
Mg	0,95	1,6	Fe	0,99	1,20	Nb	1,0	0,80
Al	1,0	1,9	Ni	0,96	1,90	Mo	1,6	0,90
Si	0,95	0,75	Cu	0,95	1,65	Ag	0,98	1,30
Ti	1,0	1,6	Zn	0,85	0,50	Cd	0,93	1,80
V	1,0	1,5	Ge	0,95	0,70	Sn	0,98	1,20
Cr	1,0	1,40	Zr	1,9	0,90	Sb	0,89	0,60

Выводы

Благодаря полученным данным о степени ионизации ряда простых веществ под действием искрового разряда в вакууме предложена методика количественного анализа твердых тел на аксиально-симметричном времяпролетном масс-спектрометре с искровым методом излучения ионизации атомов твердых образцов. Показано, что отношение чувствительности обнаружения примеси к чувствительности регистрации матрицы равно отношению ионизуемости простых веществ. На основе экспериментальных результатов предложена формула для расчета коэффициента относительной чувствительности без использования внутренних стандартов. Нижний предел обнаружения для большинства примесей $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ атом %. Правильность анализа – 12%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинаев И.В., Рамендик Г.И., Тюрин Д.А. Гетефазное изотопное разбавление в искровой масс-спектрометрии. *Журн. аналит. химии*. 1991, **46**(9), 1718–1722.
2. Рамендик Г.И., Фатюшина Е.В., Степанов А.И., Севастьянов В.С. Новый подход к расчету коэффициентов относительной чувствительности в масс-спектрометрии с ИСП. *Журн. аналит. химии*. 2001, **56**(6), 566–573.
3. Манагадзе Г.Г., Манагадзе Н.Г. Количественный безэталоновый экспресс-анализ некоторых сплавов на лазерном ВПМС. *ЖТФ*. 1999, **69**(10), 138–142.
4. Gashimov A.M., Nuriev K.Z., Manuchar S., Gurbanov K.B., Nurubeili Z.K. Effective efficiency coefficients for standard-free analysis of solid substances by the method of mass spectrometry of secondary ions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(2), 159–164.
5. Девярых Г.Г., Ларин И.В., Максимов Г.А., Сучков А.И. Анализ твердых веществ на времяпролетном масс-спектрометре с лазерным источником ионов. *Журн. аналит. химии*. 1974, **29**(8), 1516–1520.
6. Быковский Ю.А., Дегтяренко Н.Н., Елесин В.Ф., Кондрашов В.Е., Ловецкий Е.Е., Поляничев А.Н., Фетисов В.С. Рекомбинация в разлетающемся плазменном сгустке. *ЖТФ*. 1974, **44**(1), 73–82.

Поступила 08.11.10

Summary

On basis of data about the ionization degree of single substances under the spark discharge action in vacuum the method of standardless analysis element composition of solid substances is offered. It is shown, that attitude of sensitivity of mixture detection to registration matrix sensitivity is equal to ionization degree of simple substances.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА ПЛОДОВ КОНСКОГО КАШТАНА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ Ст. 3 В ВОДЕ

**В.В. Паршутин^{*}, Н.С. Шолтоян^{*}, С.П. Сидельникова^{*}, А.В. Коваль^{*},
И.И. Булхак^{**}, О.А. Болога^{**}, В.Н. Шофранский^{**}**

^{}Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД–2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru
^{**}Институт химии АНМ,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД–2028, Республика Молдова*

Традиционно в травильном производстве использовали ингибиторы растительного происхождения (муку, отруби, дрожжи и др.), замедлявшие растворение металла и препятствовавшие появлению травильной хрупкости [1]. В начале XX века были получены патенты на ингибирование коррозии при травлении металлов крахмалом, смолами и маслами, измельченным жмыхом, животными белками (отходами мясной и молочной промышленности) и др. В 30-х годах в качестве травильных присадок начали использовать различные вещества, содержащиеся в растениях, применяя для этого, например, высушенные стебли и листья чистотела. И лишь во второй половине этого века для защиты металлов в кислых средах применили водные экстракты растений: семян пажитника, люпина, плодов дум-пальмы, баклажана и др. [2].

В свете современных санитарно-гигиенических и экологических требований существует необходимость замены токсичных ингибиторов на не менее эффективные, но дешевые и безопасные при эксплуатации. Поэтому разработка экологически безопасных ингибирующих композиций с высокой эффективностью действия на основе продуктов растительного происхождения является актуальной.

В Молдавии широко распространены деревья конского каштана. Плоды, кора, древесина, ветви и цветы последних содержат большое количество дубильных веществ, основой которых являются танины. Цель данной работы – исследование влияния водного экстракта (Э) плодов конского каштана на коррозию Ст. 3 в воде.

Водные экстракты плодов конского каштана имеют сложный состав. Они содержат флавоноиды, каротиноиды, углеводы (гексозы и пентозы) и продукты их поликонденсации и распада (уроновые кислоты, геммицеллюлозы, фурфурол и др.), гликозид эскулин и тритерпенсапонины под общим названием эсцин, а также дубильные вещества (танины) [3–10]. Азота очень мало, обычно 0,2–0,5% от всех танинов. Белка в их составе нет. Соотношение компонентов в вытяжке зависит от степени измельченности материала, температуры и времени экстрагирования. Экстракты характеризуются высоким содержанием дубильных веществ.

Компонентами вытяжки, способными существенно влиять на коррозионный процесс, являются дубильные вещества, основа которых танины (таниды), а также недубящие вещества (сахар, простейшие фенолы и органические кислоты) [6, 11–14]. Экстракты характеризуются доброкачественностью, то есть содержанием дубильных веществ, выраженным в процентах от общего количества растворенного вещества, состоящего из танидов и нетанидов.

В водных экстрактах конского каштана преобладают гидролизуемые (пирогалловые) танины, являющиеся сложными эфирами галловой кислоты или родственных ей дигалловой и тригалловой кислот с многоатомным спиртом. В молекулах танинов обычно находится несколько бензольных ядер, обязательно содержащих в качестве заместителей целый ряд оксигрупп.

Таким образом, все танины являются производными многоатомных фенолов, то есть полифенолами. Бензольное ядро соединено со вторым компонентом посредством кислородного атома (эстерические связи). Танины содержат большое число фенольных гидроксильных групп, на их долю приходится 15–30% от молекулярного веса танинов [6]. В составе танинов – около 50% углерода.

Гидролизуемые танины легко гидролизуются с образованием одного моносахарида (глюкоза, рамноза или хамамелоза). Это продукты, в которых составные мономеры связаны между собой че-

рез эстерические ($\text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} \text{O} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—}$) или гликозидные ($\text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—} \text{O} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{—}$) связи. Раство-

ренные в воде, они образуют коллоидные растворы с кислой реакцией и обладают вязущим вкусом и сильнодубящим действием. С солями трехвалентного железа дают черно-зеленые или сине-черные окрашивания. Танинные вытяжки обладают свойствами буферных растворов. Одна из наиболее характерных особенностей танинов – сорбционная активность, обусловленная главным образом их способностью к присоединению посредством водородных связей.

Комплексообразующие свойства танинов связаны с наличием в его ароматическом кольце соединений по меньшей мере двух гидроксильных и/или карбоксильной групп, способных образовывать с катионами металла, например Fe^{2+} , ионную или донорно-акцепторную связь [15]. Поскольку реакционноспособные группы находятся в о-положении друг к другу, образующиеся при этом комплексы имеют хелатное строение и довольно устойчивы.

Методика эксперимента

Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода, по химическому составу среднежесткая или умеренно жесткая [16]. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по классификации И. Л. Розенфельда [17] относится к сильноагрессивным средам.

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

Действие ингибитора на электрохимическое поведение стали оценивали по величине стационарного потенциала и по анодным потенциодинамическим кривым. Последние снимали на фоне 0,1N раствора Na_2SO_4 . Использовали потенциостат ПИ-50-1.1 со скоростью развертки $5 \cdot 10^{-3}$ В/с и стандартную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь 1 см^2), с изолированными боковыми и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали и осевших на дно стакана, проводили рентгенофазовый анализ на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3М при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 и Spectrum 100-FT-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии, а также высушенные продукты экстрагирования – выпариванием экстрактов на водяной бане или испарением в условиях естественной конвекции при комнатной температуре. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами его разложения изучали с помощью УФ-спектров поглощения растворов, полученных с использованием спектрофотометра Specord40.

Экстракт готовили следующим образом: 300 г высушенных и измельченных плодов конского каштана заливали 1 литром дистиллированной воды и кипятили в автоклаве в течение 1, 2 и 3 часов (соответственно растворы Э1, Э2 и Э3). Остывший экстракт процеживали, а затем добавляли в коррозионную среду в количестве 50–150 мл/л.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При использовании экстракта в качестве ингибитора не наблюдается монотонного убывания скорости коррозии от времени испытаний во всем временном диапазоне (рис. 1), как это было при использовании, например, тиосемикарбазида [16]. Из рисунка видно, что происходит резкое падение скорости коррозии в промежутке от 24 до 72 часов испытаний, при этом время экстрагирования ингибитора не влияет на ход кривой. Однако после 72 часов происходит увеличение скорости коррозии; чем больше время экстрагирования, тем выше скорость коррозии. Например, при 240 часах испытаний влияние ингибитора ослабевает, но все же скорость коррозии меньше, чем в воде без ингибитора.

Длительность экстрагирования при продолжительности испытаний 24 часа почти не сказывается на величине скорости коррозии (рис. 2, кривая 1). С увеличением времени испытаний образцов появляется минимум на кривой, соответствующий Э1 (рис. 2). Он особенно заметен при продолжительности испытаний 120 часов. При Э2 и Э3 скорость коррозии увеличивается, при этом тем больше, чем выше длительность испытаний (рис. 2, кривые 2–4).

При Э1 концентрация ингибитора, равная 50 мг/л, обеспечивает снижение коррозионных потерь в 1,5 раза (степень защиты 34,9%) при продолжительности испытаний 24 часа (табл. 1). Максимум защитного действия наступает при 72–120 часах испытаний ($\gamma=4,9-5,0$, а $z=79,4-80,1\%$). С дальнейшим увеличением времени испытаний коррозионные потери растут: при 240 часах $\gamma=1,8$, а $z=45,5\%$. Близкие закономерности наблюдаются и для Э2 и Э3 соответственно. С увеличением концентрации ингибитора до 100-150 мг/л действие его усиливается: например, для 72 часов испытаний коэффициент торможения $\gamma=6,2$ (при $z=83,9\%$) для 100 мг/л и $\gamma=6,4$ (при $z=84,4\%$) для 150 мг/л. Однако закономерности их изменения остаются прежними.

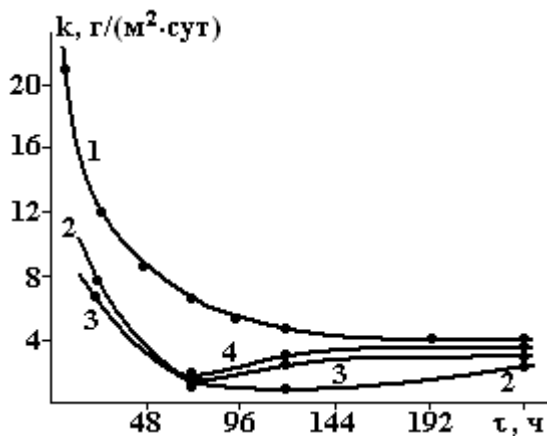


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора 50 мг/л в воде без ингибитора (1), при добавлении Э1 (2), Э2 (3) и Э3 (4)

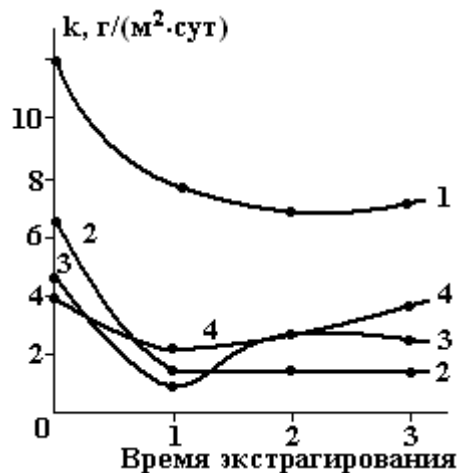


Рис. 2. Влияние добавок Э1, Э2 и Э3 на скорость коррозии (концентрации ингибиторов – 50 мг/л) при продолжительности испытаний, ч: 1–24; 2–72; 3–120; 4–240

Таблица 1. Влияние времени экстрагирования, времени испытаний и концентрации ингибитора на параметры коррозионного процесса Ст. 3 в воде

Концентрация ингибитора, мг/л	Экстракт	Время испытаний τ , ч	Коэффициент торможения γ	Степень защиты z , %
50	Э1	24	1,5	34,9
		72	4,9	79,4
		120	5,0	80,1
		240	1,8	45,5
50	Э2	24	1,7	42,6
		72	4,0	74,7
		120	1,7	41,5
		240	1,5	32,3
50	Э3	24	1,6	38,6
		72	5,4	81,5
		120	1,8	42,8
		240	1,1	10,5
100	Э1	24	2,6	61,6
		72	6,2	83,9
		120	4,8	79,1
		240	3,5	71,5
150	Э1	24	2,7	63,0
		72	6,4	84,4
		120	4,9	79,6
		240	3,6	72,3

Раствор танинов имеет кислую реакцию, причем pH среды тем меньше, чем больше время экстрагирования плодов. Наиболее кислая среда наблюдается в растворе с добавкой 50 мг/л Э1 – pH

равно 3,9 (рис. 3, 4). С ростом времени экстрагирования кислотность среды уменьшается. Например, при добавке ингибитора Э2 рН раствора становится равным 4,15, а Э3 – 4,65. После погружения образцов в коррозионную среду с ингибитором в промежутке времени испытаний 24–72 часа кислотность её повышается для всех ингибиторов. Однако при увеличении времени испытаний образцов до 240 часов рН раствора с добавкой Э1 остается неизменным, а при добавлении Э2 и Э3 возрастает, а среда несколько подщелачивается. Но в любом случае кислотность среды после испытаний выше, чем до их проведения (рис. 3 и 4).

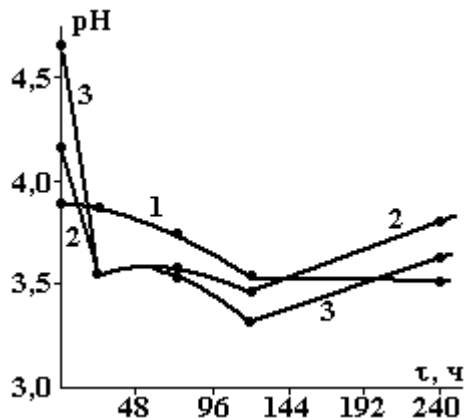


Рис. 3. Влияние продолжительности испытаний на рН раствора (концентрации ингибиторов – 50 мл/л) для ингибиторов Э1 (1), Э2 (2), Э3 (3)



Рис. 4. Влияние добавки Э1, Э2 и Э3 на рН раствора (концентрации ингибиторов – 50 мл/л) при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 120; 5 – 240

До коррозионных испытаний раствор имел слабо-коричневую окраску. В процессе коррозии происходит его потемнение, и в конце испытаний раствор становится фиолетово-черным. На кривых светопоглощения в УФ части спектра (рис. 5) наблюдаются два перегиба: минимум светопоглощения при длине волны $\lambda = 260$ нм и максимум при $\lambda = 280$ нм. Избирательное светопоглощение в определенной области части спектра часто бывает связано с наличием в молекулах различного строения определенных групп атомов. Так, максимум поглощения в этой области обусловлен соединениями, в составе которых находится группа C=O [6]. Эта особенность, помимо наличия хинонных гидроионов, может зависеть от присутствия в их структуре карбоксильных или сложных эфирных связей, так как в эти сочетания атомов также входит группировка C=O. С увеличением концентрации ингибитора величина максимума оптической плотности раствора уменьшается (рис. 6, кривая 2). Подобный характер изменения оптической плотности раствора наблюдается и в минимуме (рис. 6, кривая 1), тогда как степень защиты растет с увеличением концентрации ингибитора (рис. 6, кривая 3). Считают [6], что в растворах растительных дубильных веществ оптическая плотность пропорциональна концентрации танидов и может быть использована для их количественного определения. Усиленное светопоглощение может быть связано и с окислением танидов [6], в результате чего в молекулах появляются хинонные группировки, образующие водородные связи с неизменёнными оксигруппами, вследствие чего возникают структуры типа хингидронов. Это проявляется в понижении рН раствора и его потемнении.

Через сутки испытаний на корродирующей поверхности образцу тонкая сравнительно плотная пленка темно-серого цвета, которая, постепенно утолщаясь, к 48 часам испытаний приобретает рыхлую структуру. Рыхлая часть удаляется с поверхности струей воды или ватным тампоном. С последующим ростом времени испытаний рыхлая пленка на корродирующей поверхности исчезает, нарастает плотная, блестящая фиолетово-черная пленка, которую можно только соскоблить ножом. Если при коррозии в чистой воде в составе пленки фиксируются лишь оксиды и гидроксиды железа, то при введении в раствор ингибитора в составе пленки после 48 часов испытаний появляются таннаты трехвалентного железа, интенсивность линий которых увеличивается с ростом времени испытаний.

ИК-спектроскопия может дать дополнительные сведения о составе как самих водных вытяжек, так и покровных слоев, появившихся на образцах в процессе коррозии. Согласно литературным данным о составе водных экстрактов на ИК-спектрах поглощения следует ожидать полосы поглощения: спиртов, фенолов, воды – $\nu(\text{OH})$, кислот $\nu(\text{COOH})$, кетонов $\nu(\text{C=O})$, эфира $\nu(\text{COOH})$ и альдеги-

дов $\nu(\text{COOR})$, а также полос поглощения ароматических колец [$\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CCH})$, $\rho(\text{CH})$, $\gamma(\text{CCC})$].

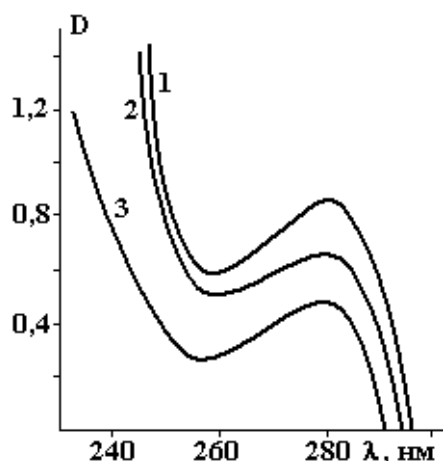


Рис. 5. УФ-спектры поглощения воды с добавкой Э1, мл/л: 1–50, 2–100, 3–150 после 72 часов коррозионных испытаний

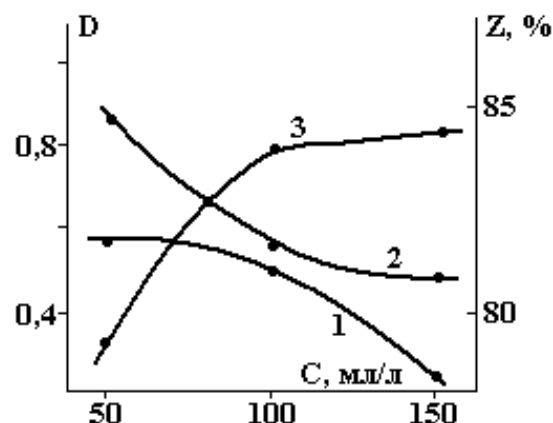


Рис. 6. Влияние концентрации ингибитора Э1 на интенсивность поглощения коррозионной среды в минимуме (1) и максимуме (2) кривой поглощения и степень защиты (3) при длительности испытаний 72 ч

Продукты экстрагирования, полученные выпариванием, представляют собой вещество в виде пластинок коричневого цвета различных оттенков. Наиболее темный – после выпаривания Э3. После высушивания на воздухе получены продукты в виде порошков: серого цвета – у Э1, грязно-серого – у Э2 и темно-коричневого цвета – у Э3. Исследования и анализ литературы [18–20] показывают (табл. 2) наличие в сухих остатках экстрактов следующих компонентов: вода $\nu(\text{OH})$ (при частотах $\approx 3500\text{--}3000_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$); углеводородные группы различного происхождения (группы CH_3 , CH_2 , CH), имеющие полосы поглощения с максимумами при частотах $\approx 2960_{\text{п}}$, $2930_{\text{с}}$, $2880_{\text{п}}$ и $2870_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$. Наличие альдегидных, кетонных или карбоксильных групп обнаружено при частотах $1750\text{--}1700_{\text{ср}} \text{ см}^{-1}$; ароматические кольца поглощают при частотах ≈ 1580 , 1560 и 1510 см^{-1} и др.

При частотах $1150_{\text{с}}$, $1075_{\text{с}}$ и $1020_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{C-O})$ спиртовых и $\delta(\text{COC})$ сложноэфирных групп. Интенсивная полоса поглощения при частоте $\approx 710_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$ относится к $\rho(\text{CH})$. Имеются и менее интенсивные полосы поглощения, которые также характеризуют наличие разного рода функциональных групп танинов в экстрактах.

При длительном экстрагировании в ИК-спектрах некоторые полосы поглощения меняют свою интенсивность, что является следствием частичного гидролиза полинуклеарных танинов. И действительно, полоса $\nu(\text{C=O})(\text{COOH})$ при частоте $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$ увеличивает свою интенсивность, тогда как другие полосы поглощения [$\nu(\text{C-O})$ -спиртовые и $\delta(\text{OCO})$ -сложноэфирные], наоборот, уменьшают свою интенсивность.

Результаты исследований соскобов с поверхности прокорродировавших образцов (табл. 2) показывают, что при любом времени экстрагирования в их составе присутствуют продукты взаимодействия ионов железа с экстрактом. Из этих данных видно, что в ИК-спектрах соскобов и высушенных продуктов совпадают интенсивности полос поглощения, соответствующих частотам воды $\nu(\text{OH})$ (при частоте 3500 см^{-1}), углеводородных групп различного происхождения (при частоте 2930 см^{-1}), альдегидных, кетонных или карбоксильных групп (при частоте $\approx 1710 \text{ см}^{-1}$). Однако существенные отличия в интенсивностях полос поглощения наблюдаются при частотах ≈ 1710 , 1620 , 1580 , 1370 , $1295\text{--}1260$ и $1150\text{--}1130 \text{ см}^{-1}$. Из этого можно сделать вывод, что все компоненты экстракта в той или иной мере участвуют в формировании покровной пленки. При этом время экстрагирования в определенной степени сказывается на составе продуктов коррозии, а основной состав покровной пленки формируется к 72 часам испытаний, оставаясь практически неизменным при дальнейших испытаниях.

В случае добавок Э1 и Э2 при всем времени испытаний гидролиз танинов слабо просматривается, но образуются гидросоединения железа (III) – $\nu(\text{Fe-O})$ при частоте $\approx 470_{\text{ср}} \text{ см}^{-1}$. Добавка их в воду приводит к одному и тому же составу покровной пленки, как было отмечено выше, несколько отличному от состава высушенных продуктов. При добавке Э3 состав соскобов более близок к составу высушенных или выпаренных продуктов.

Таблица 2. Колебательные частоты (см^{-1}) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст. 3 при различных временах испытаний, а также сухих остатков экстрактов

Проба	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$ R-COOH	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{CC})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CCH})$ $\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{OH})$ R-COOH	$\beta(\text{CH})$ $\beta(\text{CCH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\beta(\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$
Высушенный Э1 при комнатной температуре	3500 _с	2970 _п 2930 _с 2875 _{сл} 2865 _{сп}	1750 _{сл} 1710 _п	1650 _с 1610 _{сп}	1575 _п 1555 _п 1530 _п	1475 _п 1410 _п	1380 _{сп} 1330 _п	1275 _п 1240 _п	1150 _{сп} 1100 _п	1075 _{сп} 1025 _с 1000 _п	990 _п 935 _п 900 _п	860 _{сл}	750 _п 720 _{сп}
Высушенный Э2 при комнатной температуре	3500 _с	2960 _п 2930 _с 2880 _п 2870 _{сп}	1710 _{сп}	1630 _с	1580 _{сп} 1545 _п 1530 _{сп}	1450 _п 1420 _п	1375 _{сп} 1335 _п 1300 _{сп}	1290 _п 1250 _п 1200 _п	1150 _{сп} 1100 _п	1075 _{сп} 1025 _{сп}	990 _п 940 _п	890 _п 860 _{сл}	760 _п 720 _с
Высушенный Э3 при комнатной температуре	3500 _с	2930 _с 2870 _{сп}	-	1625 _п 1600 _с	1500 _п	1425 _п 1400 _п	1380 _{сп} 1335 _п 1300 _{сп}	1280 _п 1225 _п 1200 _п	1155 _{сп} 1100 _п	1080 _{сп} 1020 _с	975 _п 935 _п	890 _п 870 _п	760 _п 710 _{сп}
Выпаренный Э1	3500 _{сп}	2930 _с 2870 _{сп}	1710 _{сп}	...	1590 _{сл}		1370 _{сл} 1330 _п	1295 _{сп} 1255 _п 1200 _п	1150 _п 1100 _п	1070 _п 1020 _{сп}	965 _{сп} 905 _{сл} 705 _{сп}
Выпаренный Э2	3500 _{сп}	2930 _{сп} 2865 _п	1700 _{сп}	1635 _п 1610 _п	1580 _с 1535 _п		1370 _{сл} 1310 _{сп}	1270 _{сл} 1240 _{сп}	1150 _п	1070 _{сп} 1020 _с	... 925 _п	890 _{сл} 855 _{сл} 820 _{сл}	760 _п 720 _{сп}
Выпаренный Э3	3500 _{сп}	2970 _п 2930 _{сп}	1700 _{сл}	...	1590 _с	1435 _п	1370 _п 1300 _{сл}	1270 _п	1130 _п 1100 _п	1060 _{сп} 1005 _с	970 _п	880 _{сл} 840 _{сл}	750 _п 700 _{сп}
Э1 Соскоб 72 ч	3500	2975 _п 2937 _{сп} 2860 _{сл}	1710 _{сл}	1615 _{сп}	1580 _п	1445 _п	1375 _п	1290 _{сл} 1240 _{сл}	1120 _п	1060 _{сп} 1010 _{сл}	960 _{сл}	870 _{сл} 815 _{сл}	750 _п 705 _{сп}
Э1 Соскоб 240 ч	3500 _с	2970 _п 2935 _{сп} 2870 _{сп}	1710 _{сл}	1625 _{сп}	1550 _п	1450 _п	1365 _п 1300 _п	1260 _{сл}	1140 _п	1050 _с 705 _{сп}
Э2 Соскоб 72 ч	3500 _{сп}	2980 _п 2935 _{сп} 2865 _п	...	1650 _{сп}			1300 _{сп}	1250 _п	1150 _{сп}	1060 _{сл} 1010 _{сл}	940 _п	...	750 _п 705 _{сп}
Э2 Соскоб	3500 _с	2975 _{сл} 2940 _с	...	1635 _{сп} 1600 _п	1560 _{сп}	1445 _п	1370 _п 1300 _{сл}	1270 _п 1230 _п	1140 _п	1065 _с 705 _с

Проба	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$ R-COOH	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta_s(\text{CH}_3)$ $\delta_s(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{CC})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CCH})$ $\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{OH})$ R-COOH	$\beta(\text{CH})$ $\beta(\text{CCH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\beta(\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$
240 ч		2870 _{ср}											
Э3 Соскоб 24 ч	3500 _с	2970 _{сл} 2965 _{ср} 2870 _{ср}	1715 _{сл}	1625 _с	1575 _п	1440 _п	1368 _{сл} 1300 _{сл}	1260 _п ...	1125 _{ср}	1075 _с 1000 _{ср}	990 _п	880 _п 850 _{сл}	750 _п 705 _{ср}
Э3 Соскоб 120 ч	3500 _с	2970 _{сл} 2930 _с 2875 _с	1720 _п	1625 _с	1575 _п	1435 _{сл}	1375 _{ср} 1300 _{сл}	1260 _п	1130 _с	1070 _с 1000 _с	980 _п	885 _п 835 _п	760 _п 705 _с
Э3 Соскоб 240 ч	3500 _с	2970 _п 2925 _с 2865 _{ср}	1720 _п	1680 _п 1600 _п	1580 _п	1450 _п	1370 _{ср} 1300 _{сл}	... 1200 _п	1120 _с	1065 _с 1000 _{ср}	...	870 _{сл} 840 _{сл}	770 _п 720 _{ср}

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

Следует отметить, что в спектрах всех соскобов при взаимодействии образцов с раствором, содержащим ингибитор, появляется полоса поглощения средней интенсивности при частоте $\approx 520 \text{ см}^{-1}$, которая, вероятно, относится к $\nu(\text{Fe-O})$ другого типа гидроксида железа (III), например $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ и др.

Поляризационные измерения показали, что стационарный потенциал стали в водопроводной воде в момент погружения равен -185 мВ (рис. 7). За первые 10 минут он сдвигается в отрицательную сторону до -275 мВ , а за 180 минут достигает значения -305 мВ . При дальнейшем увеличении времени выдержки $\varphi_{\text{ст}}$ изменяется незначительно.

С добавлением в воду экстракта стационарный потенциал значительно сдвигается в положительную сторону тем больше, чем больше время экстрагирования (рис. 7). При добавлении Э1 $\varphi_{\text{ст}}$ до 3 минут выдержки сдвигается в отрицательную сторону на 20 мВ , а с дальнейшим увеличением времени выдержки медленно облагораживается на 40 мВ . Облагораживание $\varphi_{\text{ст}}$ может обуславливаться не только ингибированием растворения стали, но и облегчением катодного процесса, например из-за подкисления раствора [21]. Примерно та же картина, но выраженная менее ярко наблюдается и при добавке Э2. Добавление Э3 приводит к самым малым значениям $\varphi_{\text{ст}}$, но при этом изменение времени выдержки практически не сказывается на величине стационарного потенциала.

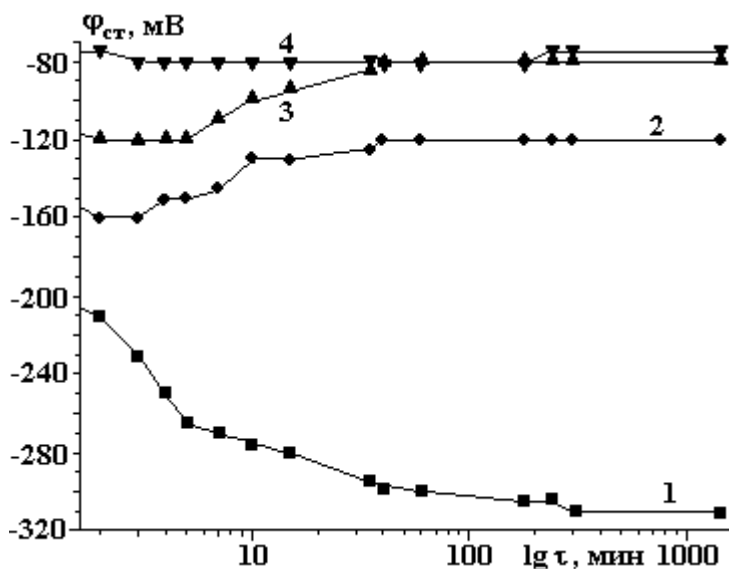


Рис. 7. Изменение значений стационарного потенциала в водопроводной воде и в присутствии экстрактов при концентрации 50 мг/л . 1 – вода; 2 – Э1; 3 – Э2; 4 – Э3

Следует отметить, что добавление в воду Э1, Э2 и Э3 приводит к стабилизации значений стационарного потенциала после 40 минут выдержки образца.

Разбавление экстракта водой сдвигает значения $\varphi_{\text{ст}}$ в отрицательную сторону тем больше, чем больше степень разбавления (табл. 3). При этом время испытаний практически не сказывается на величине потенциала.

Анодные потенциодинамические кривые, снятые на фоне $0,1\text{Н Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 8), показывают появление затруднений анодного процесса при добавлении в среду экстрактов, полученных при разном времени экстрагирования. Больше всего снижает значения анодных токов добавка Э2. Наибольший рост анодного тока наблюдается при применении Э3.

Анализируя вышеизложенное и литературные данные, можно высказать некоторые предположения о механизме ингибирования коррозии стали в воде водными экстрактами. По-видимому, он включает адсорбцию ингибитора, определяющую изменение стационарного потенциала стали в первые минуты процесса. Сорбционная активность обусловлена главным образом способностью танинов к присоединению посредством водородных связей [6]. Параллельно происходит ионизация железа до $\text{Fe}(\text{II})$, взаимодействие его ионов с ингибитором, образование комплексов с $\text{Fe}(\text{II})$ и, как результат, – подкисление приэлектродного слоя. Скорее всего рыхлая пленка, формирующаяся на поверхности образца к 48 часам испытаний, включает, наряду с оксидами и гидроксидами железа, и комплексы $\text{Fe}(\text{II})$. Одновременно в результате окисления таннидов в их молекулах появляются хинонные группировки, которые образуют водородные связи с неизменными оксигруппами, вследствие чего возникают структуры типа хингидронов, что проявляется в потемнении раствора и понижении его pH. Появление таких структур сказывается и на изменении светопоглощения в ультрафиолетовой части

спектра. При наличии в растворе продуктов коррозии скорость окисления таннидов кислородом воздуха увеличивается. Происходят окисление Fe(II) до Fe(III) и взаимодействие последнего с ингибитором с образованием нерастворимых комплексов (таннатов), осаждающихся в порах оксидно-гидроксидной пленки и повышающих её защитное действие. Комплексообразование обуславливает ещё большее подкисление приэлектродного слоя, что в свою очередь улучшает растворимость продуктов коррозии и их преобразование в танаты. Наличие продуктов взаимодействия железа с ингибитором подтверждается ИК-спектроскопией. Раствор изменяет свой цвет от фиолетового до глубокого черного, а покровная пленка приобретает темно-фиолетовый цвет, что характерно для танатов Fe(III).

Таблица 3. Влияние степени разбавления ЭЗ на величину стационарного потенциала $\varphi_{ст}$, мВ

τ , мин	Степень разбавления			
	неразбавленный	1:2	1:4	1:8
0	-75	-85	-90	-100
1	-75	-85	-90	-100
2	-75	-85	-90	-100
3	-80	-85	-90	-98
5	-80	-85	-90	-98
6	-80	-85	-90	-98
22	-80	-85	-90	-98
60	-80	-85	-90	-97
180	-80	-85	-90	-95
210	-80	-85	-85	-90
1440	-75	-85	-85	-90

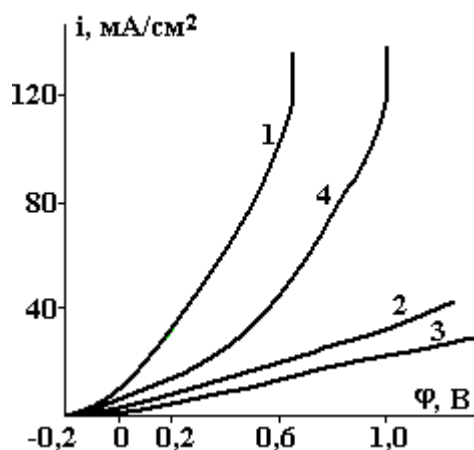


Рис. 8. Потенциодинамические поляризационные кривые Ст. 3 в 0,1Н растворе Na_2SO_4 (1) в зависимости от добавки: 2 – Э1, 3 – Э2, 4 – Э3

Постепенная выработка экстракта приводит к постепенному подщелачиванию раствора и увеличению скорости коррозии. Необходима коррекция содержания ингибитора в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Путилова И.Н., Балезин И.А., Баранник В.П. *Ингибиторы коррозии металлов*. М., 1958.
2. Saleh R.M., Ismail A.A., Hosary A.A. Corrosion inhibition by naturally occurring substances: The effect of fenugreek lupine, doum beet and solanum melongena extracts on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids. *Corros. Prev. and Contr.* 1984, **31**(1), 21–23.
3. Носаль М.А., Носаль И.М. *Лекарственные растения в народной медицине*. Киев, 1959.
4. Заприметов М.Н. *Основы биохимии фенольных соединений*. М., 1974.
5. Мацку Я., Крейга И. *Атлас лекарственных растений*. Братислава, 1972.
6. Михайлов А. И. *Химия дубящих веществ и процессов дубления*. М., 1953.
7. Физер Л., Физер М. *Органическая химия*. М., 1970.
8. Каррер П. *Курс органической химии*. М., 1962.
9. Гликозиды. *Химическая энциклопедия*. Т. 1, М., 1988, с. 576–577.

10. Халецкий А. М. *Фармацевтическая химия*. Л., 1966.
11. Chirița A. *Taninați vegetali și sintetici*. București, 1981.
12. Дубящие вещества. *Химическая энциклопедия*. Т. 1, М., 1961.
13. Дубильные вещества. *Химическая энциклопедия*. Т. 2, М., 1990.
14. Танин. *Химическая энциклопедия*. Т. 4, М., 1995.
15. Иванов Е., Кузнецов Ю. И. О влиянии танина на растворение железа в водных средах. *Защита металлов*. 1988, **24**(1), 36–43.
16. Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П. и др. Влияние тиосемикарбазида на коррозию стали в воде. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(5), 77–88.
17. Розенфельд И. Л. *Ингибиторы коррозии*. М., 1977.
18. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М., 1963.
19. Беллами Л. *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*. М., 1971.
20. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М., 1970.
21. Иванов Е., Кузнецов Ю. И. Коррозионное поведение железа в растворах танина. *Защита металлов*. 1990, **26**(1), 48–53.

*Поступила 23.03.10
После доработки 21.10.10*

Summary

The process of low-carbon steel corrosion in the water with additive of water extract of fruits horse chestnuts by gravimetric, electrochemical and physico-chemical (UV- and IR-spectroscopy, X-ray analysis) methods was studied. It was shown that the time of extraction and of additive concentration appreciably affected on decrease of steel corrosion rate (to value 6.4), supporting of protection degree to 84%. The possible mechanism of inhibitor action was proposed.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫХ УСТРОЙСТВ В ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В.Ф. Гологан*, Ж.И. Бобанова*, С.В. Букарь**, С.В. Ивашку**, В.Н. Унгуряну**

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

**А.О. «Резонанца»,
ул. Войтович, 5, г. Атаки, MD-7106, Республика Молдова

С целью повышения динамических характеристик источников питания и возможности управления электротехнологическими процессами было предложено использовать индуктивно-емкостные устройства (ИЕУ) во вторичной цепи трансформатора источника постоянного и переменного токов, применяемых в сварочных и электрохимических процессах (гальванике, при окислировании и травлении) [1–4].

Такие устройства позволяют эффективно применять сварочные источники питания на переменном токе, у которых во вторичной цепи последовательно индуктивности и дуге подключается емкость, выполненная как батарея из полярно соединенных электролитических конденсаторов. Это обеспечивает гармоничное упорядочение процессов в дуговых разрядах, существенно увеличивает скорость нарастания напряжения на дуговом промежутке в момент перехода кривой напряжения через нулевое значение, формируется более совершенная структура наплавленного металла.

В основу работы источника положен принцип энергетического взаимодействия в поличастотном режиме компенсации реактивных составляющих в сварочной нелинейной цепи, что приводит к улучшению его динамических характеристик. Активные токи во вторичной цепи, являясь производным интегрального резонанса, создают условия для гармонического упорядочения процессов в дуговых разрядах, что благоприятно сказывается на формировании и конечной структуре наплавленного металла. При этом обеспечивается качественно новое колебательное развитие самого разряда.

Исследования на угольной дуге и в реальных условиях подтверждают появление высших гармоник и их упорядочение. Осциллограммы тока и напряжения показали, что кривые напряжения и тока совпадают в нулевой точке без сдвига фаз, что подтверждает полную компенсацию реактивных составляющих (рис. 1).

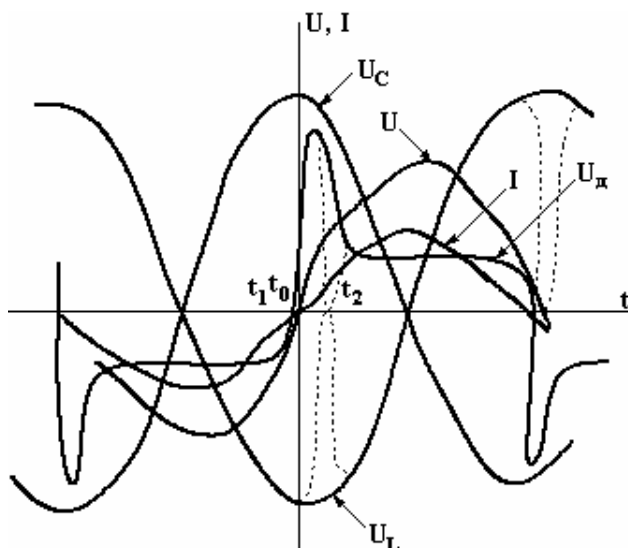


Рис. 1. Осциллограмма напряжения и тока в условиях резонанса во вторичной цепи: U_c – напряжение на емкости; U_L – напряжение на индуктивность; U_0 – напряжение на дуге; I – ток в цепи; U – напряжение в цепи; t_1 – момент прекращения дугового разряда; t_0 – время, когда происходит полная зарядка конденсаторов; t_2 – время, при котором происходит разрядка конденсаторов (указано пунктиром)

Согласно осциллограмме в момент t_1 напряжение трансформатора становится недостаточным для поддержания дугового разряда, что приводит к падению тока, понижению температуры в пространстве между электродами и повышению его сопротивления. После прохождения тока через ноль горение дуги поддерживается конденсаторами, которые в этот момент (t_2) полностью разряжаются и выделенная энергия передается в обмотку трансформатора, и затем, попадая в межэлектродный промежуток, обеспечивает возбуждение дуги.

В условиях резонанса напряжение во вторичной цепи становится в 2–3 раза больше, чем напряжение холостого хода (U_{xx}), и поэтому U_{xx} можно уменьшить. В этом случае увеличивается коэффициент трансформации, в результате чего уменьшается ток в первичной обмотке при том же токе сварки, а также понижается реактивная нагрузка в питающей цепи.

На кривой напряжения U_d наблюдаются резкое возрастание фронта и незначительное изменение напряжения в период возрастания тока от нуля до амплитудного значения и последующего его уменьшения до нуля (рис. 1).

В начале каждого полупериода имеет место заметный пик напряжения зажигания за счет миграции магнитного и электрического полей на концах электрода. Появление пикового напряжения в момент повторного возбуждения обеспечивает устойчивое горение дуги, существенное уменьшение разбрызгивания металла, нагрев электрода и увеличение коэффициента расплавления в 1,2–1,8 раза.

Анализ кинограмм и спектрального распределения гармоник сварочного тока свидетельствует об изменении механизма образования капли, ее дроблении и переносе электрода в жидкую ванну в виде слива без взрывов и короткого замыкания дугового промежутка, в результате чего уменьшаются зона термического влияния в 1,5 раза, деформация и коробление деталей – в 3–4 раза и увеличивается послеремонтный эксплуатационный ресурс в 1,5–2 раза по сравнению с традиционными методами. Кроме того, из-за увеличения коэффициента мощности с 0,6 до 0,95–1,0 снижается потребление электроэнергии на 40% [5]. На основе опыта применения ИЕУ в сварочном производстве источники тока с этим устройством при параллельном соединении индуктивности и емкости были опробованы в гальванических процессах.

Эти устройства последовательно соединяются с выпрямителем и гальванической ванной. Изменяя параметры ИЕУ, можно оказывать существенное влияние на поляризацию катода, а следовательно, и на структуру, и свойства покрытия.

Исследования процесса осаждения меди, которые проводились по описанной методике [6] с использованием лабораторных однофазного и трехфазного источников питания мощностью 40 и 60 Вт, показали, что потенциал катода при осаждении меди отличается существенно в зависимости от источника питания (рис. 2, 3).

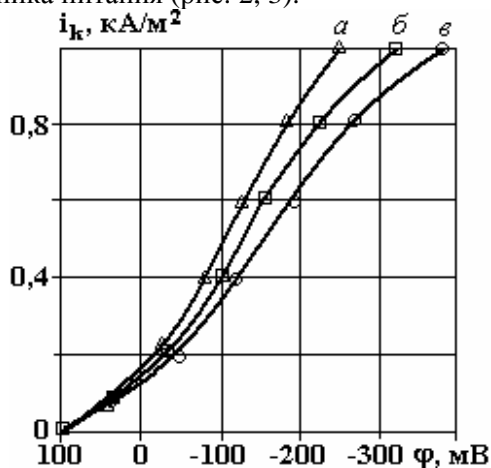


Рис. 2. Поляризационные кривые при осаждении меди из сульфатного электролита при использовании однофазного источника питания: а – с ИЕУ ($L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ); б – без ИЕУ; в – с подключением индуктивности ($L = 10$ Гн)

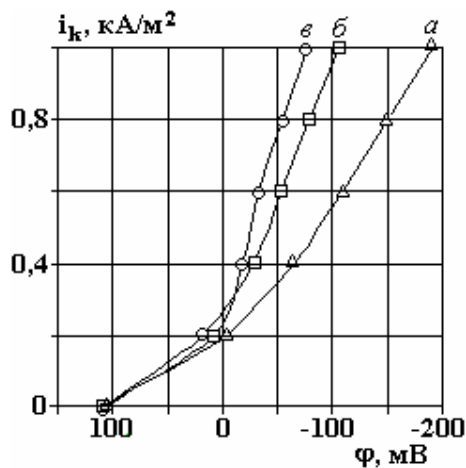


Рис. 3. Поляризационные кривые при осаждении меди из сульфатного электролита при использовании трехфазного источника питания: а – с подключением индуктивности ($L = 10$ Гн); б – без ИЕУ; в – с ИЕУ ($L = 2,5$ Гн, $C = 24200$ мкФ)

В случае применения трехфазного источника питания потенциал катода смещался в более положительную область на 200 мВ. Наиболее положительные потенциалы электрода были достигнуты при меньшей величине индуктивности $L = 2,5$ Гн и $C = 24200$ мкФ, а более отрицательный потенциал катода зафиксирован при $L = 10$ Гн. При подключении ИЕУ к выпрямителю ВСЖ-303 оптимальное

значение индуктивности не превышало 119 мГн при осаждении хрома, что способствовало уменьшению габаритных размеров (веса) и стоимости устройства [7, 8]. Одновременно с изменением потенциала катода происходит синхронное изменение спектра переменных составляющих в гальванической цепи (рис. 4). Значения параметров L и C зависят от типа источника питания: с увеличением пульсации тока, например при использовании однофазного источника питания, они возрастают при оптимальных условиях осаждения. Вместе с тем эти исходные пульсации источника питания оказывают заметное влияние на потенциал катода, структуру и свойства покрытий даже в случае применения ИЕУ.

Тип источника питания оказал влияние и на спектры переменных составляющих тока в гальванической цепи и структуру покрытий (рис. 4–6).

Во всех случаях при осаждении покрытий с подключением ИЕУ амплитуды переменных составляющих тока возрастали, что свидетельствует об эффекте резонанса (рис. 4, 5).

Пульсации переменных составляющих тока при трехфазном токе отличаются как по величине их амплитуды, так и по количеству их в спектре, что свидетельствует о влиянии пульсаций тока от источника питания (рис. 6). Изучение морфологии осадков меди показало, что у покрытий, полученных от трехфазного источника питания, агрегаты были меньших размеров, что отразилось на шероховатости поверхности (рис. 7, 8). Применение ИЕУ при определенных значениях параметров L , C способствовало получению более гладких осадков (рис. 7, 8) и мелкокристаллической структуры покрытий [8].

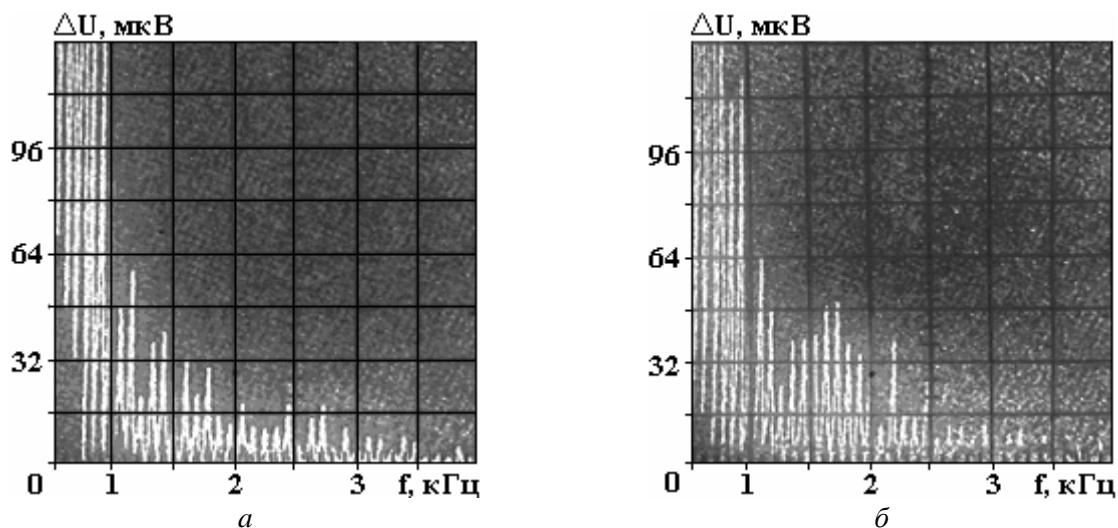


Рис. 4. Спектры переменных составляющих тока ($I = 100$ мА): а – без ИЕУ и ванны; б – с ИЕУ ($L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ) и без ванны

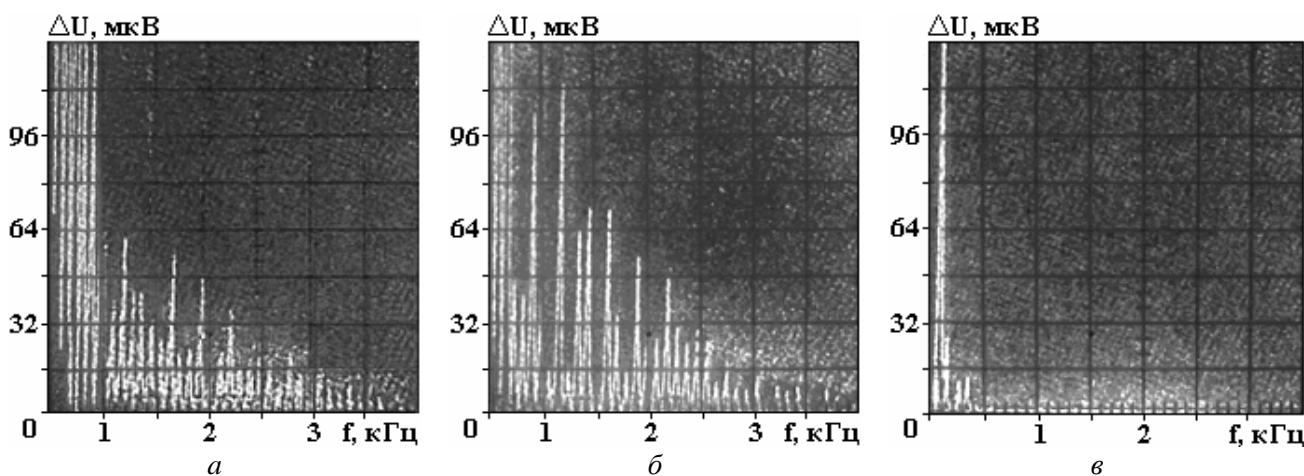


Рис. 5. Спектры переменных составляющих тока при осаждении меди из сульфатного электролита индуктивности ($L = 10$ Гн). ($I = 100$ мА, $i_k = 0,2$ кА/м²): а – без ИЕУ; б – с ИЕУ ($L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ); в – с подключением

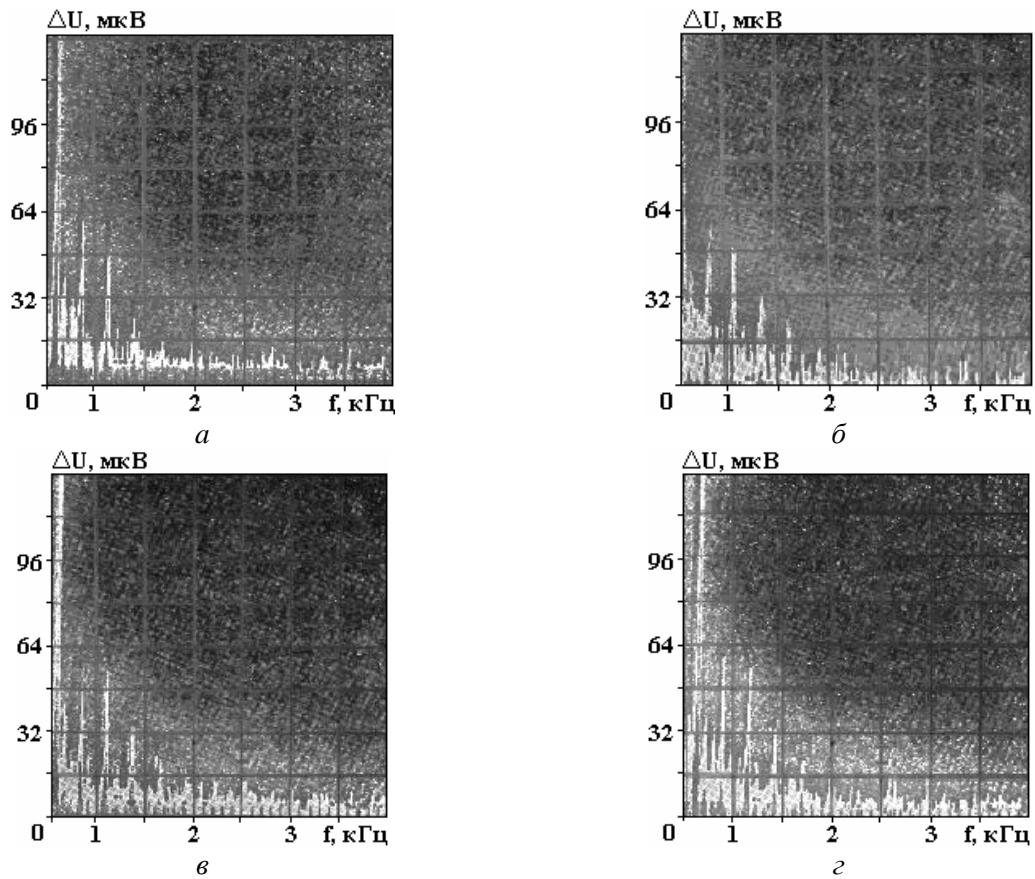


Рис. 6. Спектры переменных составляющих тока при осаждении меди из сульфатного электролита при использовании трехфазного источника питания ($I = 100$ мА, $i_k = 0,2$ кА/м²): а – без подключения ванны; б – с подключением ванны; в – с ИЕУ ($L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ); г – с ИЕУ ($L = 2,5$ Гн, $C = 24200$ мкФ)

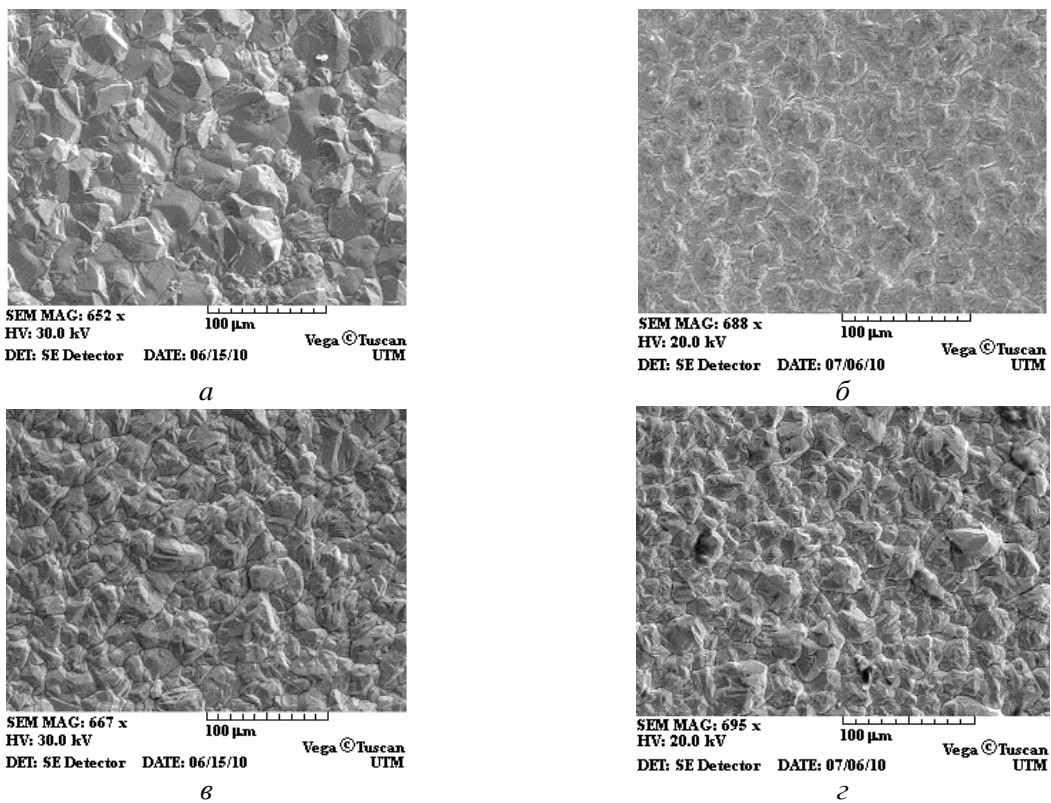


Рис. 7. Морфология осадков меди, полученных из сульфатного электролита, при использовании однофазного источника питания: а) $i_k = 0,2$ кА/м²; б) $i_k = 0,4$ кА/м²; в) $-i_k = 0,2$ кА/м², $L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ; г) $-i_k = 0,4$ кА/м², $L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ

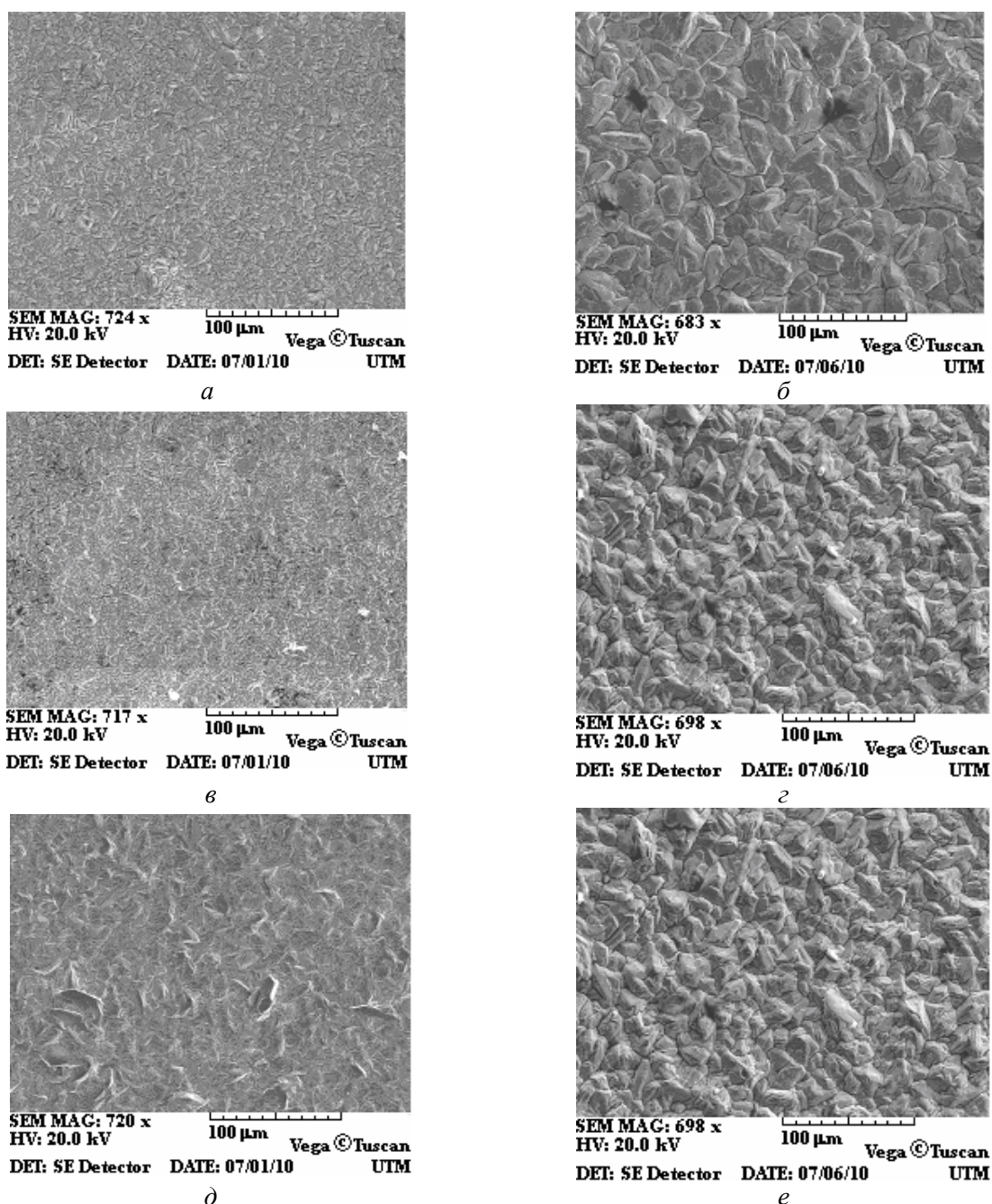


Рис. 8. Морфология осадков меди, полученных из сульфатного электролита, при использовании трехфазного источника питания: а) $i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$; б) $-i_k = 0,4 \text{ кА/м}^2$; в) $-i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$, $L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; г) $i_k = 0,4 \text{ кА/м}^2$, $L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; д) $i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$, $L = 2,5 \text{ Гн}$, $C = 24200 \text{ мкФ}$; е) $i_k = 0,4 \text{ кА/м}^2$, $L = 2,5 \text{ Гн}$, $C = 24200 \text{ мкФ}$

Таким образом, выбором параметров ИЕУ (L , C) можно оказывать влияние на процесс осаждения, а также на структуру и физико-механические свойства. Так, при осаждении хромовых покрытий из универсального электролита при рекомендованной плотности тока ($5,5 \text{ кА/м}^2$) выход по току возрос с 13 до 18%, а с использованием ИЕУ при оптимальных условиях осаждения ($8,5\text{--}10,0 \text{ кА/м}^2$) – до 24%, что способствовало увеличению скорости осаждения с 30 до 82–85 мкм/час, и в то же время износостойкость покрытий повысилась в 2 раза [8].

Положительный опыт применения ИЕУ в гальванике позволил разработать новые технологические процессы. Впервые реализован технологический процесс восстановления гильз двигателей КамАЗа гальваническими железо-никелевыми покрытиями с использованием индуктивно-емкостных устройств. Восстановленные гильзы по работоспособности не уступают новым. Благодаря ИЕУ получают равномерное предварительное травление поверхности и осаждение равномерно распределенного по толщине покрытия, а также высокие физико-механические свойства осадков. Применение ИЕУ оказалось успешным и при цинковании деталей на автоматической линии.



Рис. 9. Резонансные источники питания на переменном токе: а – для оксидирования алюминия; б – для сварки

Источники тока с ИЕУ позволили разработать промышленные модели таких источников и организовать их серийное производство. Специализированным предприятием АО «Резонанс» (г. Атаки, РМ) выпускаются сварочные трансформаторы на переменном токе (силой тока до 1000 А) и источники питания на переменном токе для оксидирования алюминия, которые обеспечивают получение равномерного по толщине поверхностного слоя (рис. 9).

ЛИТЕРАТУРА

1. SU 1358222. *Источник питания переменного тока для дуговой сварки*. Свирчевский А.М., Унгурияну В.М. 1983.
2. SU 1419005. *Однофазное электросварочное устройство*. Свирчевский А.М., Анисимов К.Ф., Антосяк В.Г., Гологан В.Ф., Коростель А.П., Унгурияну В.М., Шевченко А.Н. 1988.
3. SU 4621559 *Устройство для электрохимических процессов*. Гологан В.Ф., Унгурияну В.М. 1990.
4. MD 3258, *Sursă monofazătă pentru procese electrochimice*. Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivaşcu S.H., Popov V.A. 2008.
5. Гологан В.Ф., Унгурияну В.М. Восстановление деталей машин наплавкой от поличастотного источника питания. *Восстановление и упрочнение деталей машин износостойкими покрытиями*. Кишинев, Штиинца, 1995. С. 105–109.
6. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivascu S.Kh., Popov V.A., Mazur V.A. Particularities of the electroplating process in the case of a single-phase power supply with an embedded induction-capacitance device. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(2), 12–16.
7. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivascu S.Kh. Peculiarities of chromium deposition with application of an induction-capacitance device. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(4), 9–16.
8. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivascu S.Kh. Influence of an induction-capacitance device on the structure and wear resistance of electrolytic chromium coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(5), 353–358.

Поступила 05.01.11

Summary

In paper is shown the efficient application of inductance-capacitor devices in welding and electrochemical processes. Selecting of parameters of devices it is possible to create conditions for increasing of productivity and improvement of depositions. The devices and technological processes were implanted in production.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ

Е.Е. Харя

Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, evg2000@mail.md

Введение

Метод динамического индентирования позволяет определить довольно широкий спектр механических свойств материалов, таких как твердость, модуль Юнга, вязкость, предел текучести и др. [1]. Довольно оригинальное применение метода предложили авторы работы [2], где исследовано изменение сопротивления кремния в процессе наноиндентирования. В этой, а также в ряде других работ [3, 4] изменение сопротивления кремния во время индентирования связывают главным образом с фазовыми переходами под индентором, которые имеют место на стадии нагрузки-разгрузки последнего. Во время фазовых превращений верхний контакт, подверженный индентированию, резко переходит из контакта Шоттки в Омический, тем самым уменьшая сопротивление образца. Однако при этом остаются невыясненными следующие вопросы:

Каким образом изменение контакта в нанобъеме может кардинально изменить сопротивление массивного образца?

Почему после полной разгрузки образца сопротивление возвращается к исходной величине, хотя в соответствии с работами [2–4] фазовые превращения в отпечатке остаются?

В то же время широко известны пьезорезистивные свойства кремния, описанные Смитом еще в 1954 г. [5].

В связи с вышеизложенным в данной работе изучен вклад фазовых превращений в зоне под отпечатком в общую картину изменения сопротивления кремния при индентировании.

Эксперимент

Структуры $n^+ITO-SiO_2-nSi$ являются перспективными преобразователями солнечной энергии в электрическую [6]. Данные структуры были получены методом пиролитического распыления спиртового раствора хлорида индия и олова ($InCl_3: SnCl_4$) на разогретую подложку кремния [7]. В результате на кремнии, имеющем на своей поверхности тонкий слой окисла SiO_2 порядка 10 нм, образовывалась поликристаллическая пленка $In_2O_3-SnO_2$ (ITO) толщиной 350-400 нм и удельным электрическим сопротивлением $1,1 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Ширина запрещенной зоны составляла $\sim 3,9$ эВ. В качестве подложки использовались кремниевые пластины, легированные фосфором, с кристаллографической ориентацией (100), удельным электрическим сопротивлением $\rho = 4,5$ Ом·см, концентрацией носителей $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижностью электронов $\mu = 1250 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и электропроводностью $\sigma = 0,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Принципиальная схема эксперимента показана на рис. 1 и является идентичной схеме, использованной в работе [2]. Индентирование образца производилось на нанотестере NHT CSM Instruments SA в циклическом режиме нагружения от 0 до 50 мН с длительностью нагружения 30 с, выдержкой под нагрузкой 20 с и разгрузкой 30 с.

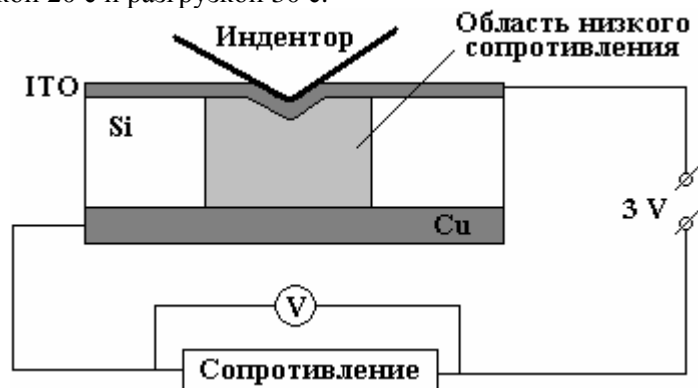


Рис. 1. Схема эксперимента

На образец подавалось постоянное напряжение 3 В. Для повышения чувствительности эксперимента в цепь последовательно подключали сопротивление 10 кОм, с которого цифровой вольтметр снимал показания с периодичностью 2 раза в секунду. Электрическое напряжение на контрольном резисторе возрастало во время индентирования, следовательно, пропорционально увеличивался ток, проходящий через образец. Индентирование проводилось при освещении, недостаточном для появления фототока в образцах.

Результат

В каждом эксперименте осуществлялось 6 циклов индентирования. На рис. 2 представлены результаты одного эксперимента. Изменение электрического напряжения на контрольном сопротивлении при индентировании образца показано на рис. 2,а. Особенно выделяется первый максимум, который соответствует первому циклу индентирования, где понижение электросопротивления образца обусловлено как улучшением верхнего контакта [2–4], так и пьезорезистивным эффектом кремния [5, 8]. Все последующие циклы показывают максимальное увеличение электропроводности структуры ITO/Si в среднем на 30% меньше. Анализ поверхности отпечатка показал разрушения и отслаивание пленки ITO уже после первого цикла (рис. 3), что позволяет говорить о незначительном вкладе фазовых переходов в кремнии, локализованных в непосредственной близости (300–400 нм [9]) под поверхностью отпечатка, в общую сопротивляемость структуры при втором и последующих циклах индентирования. О разрушениях пленки свидетельствует и диаграмма нагружения-перемещения индентора (рис. 2,б). Кривая, соответствующая первому циклу индентирования, указывает на глубокий провал индентора (около 120 нм) во время выдержки под нагрузкой, что практически отсутствует при последующих циклах.

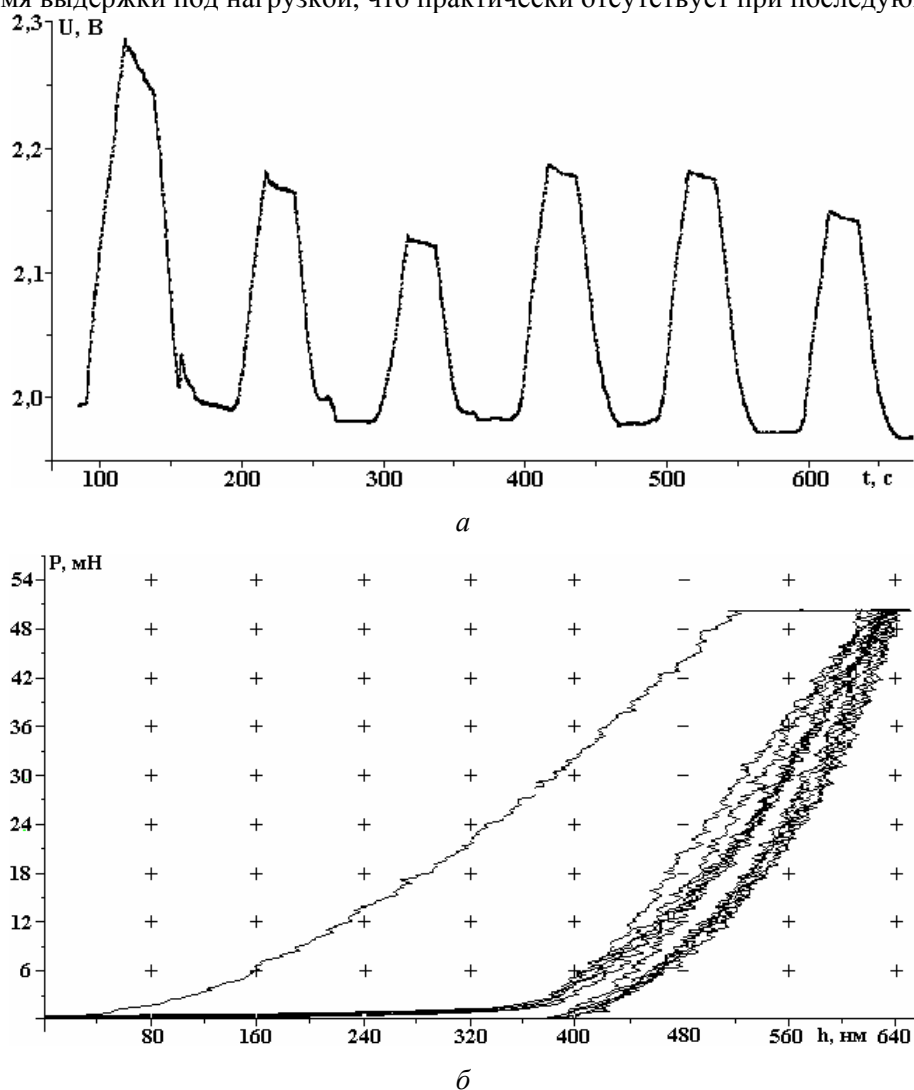


Рис. 2. Изменение электрического напряжения на контрольном сопротивлении в зависимости от времени (а), зависимость перемещения индентора от нагрузки (б)

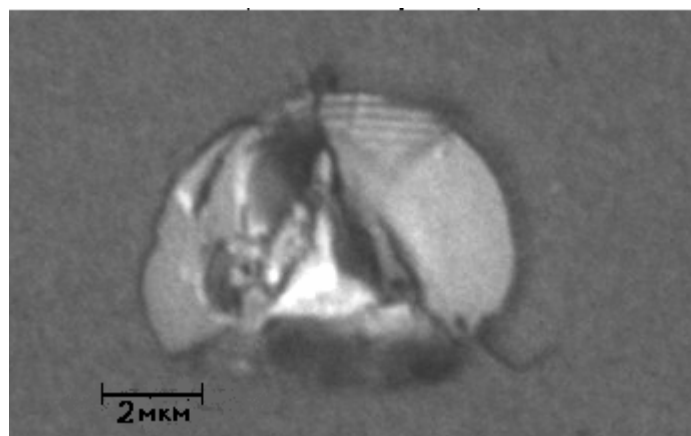


Рис. 3. Отпечаток на ITO/Si после первого цикла индентирования

Исходя из вышеизложенного можно предложить следующую модель поведения электросопротивления кремния при циклическом наноиндентировании: во время нагрузки индентора в течение первого цикла сопротивление структуры $n^+ITO-SiO_2-nSi$ падает за счет фазовых изменений и улучшения контакта в области индентирования, в то же время давление, оказанное на атомную решетку, меняет ширину запрещенной зоны полупроводника, энергию ионизации доноров или акцепторов, изменяя при этом энергетический спектр носителей заряда. Все это приводит к изменению концентрации и подвижности носителей в области намного большей, чем область фазовых переходов, которая достигает глубины, равной расстоянию между контактами. Во время выдержки под нагрузкой пленка ITO разрушается, а при разгрузке частично отслаивается, оставляя область фазовых превращений без непосредственного контакта с ITO. Также при разгрузке решетка упруго восстанавливается, приводя сопротивление образца к исходному значению. В последующих циклах индентирования сопротивление образца меняется в основном за счет пьезорезистивного эффекта.

Выводы

Использование хрупкого контакта (ITO) на кремнии позволило определить вклад фазовых переходов (~30%) и пьезорезистивного эффекта (~70%) в изменение проводимости монокристаллического Si.

Метод циклического индентирования представил уникальную возможность наглядно продемонстрировать непостоянство пьезорезистивности кремния при действии циклической нагрузки (рис. 2,а) и, по-видимому, ее зависимость от механических процессов, происходящих в кристалле.

Автор выражает благодарность проф. И. Самарасу, проф. Е. Айфантису, д-ру П. Лиамадису (Университет им. Аристотеля, г. Салоники, Греция) за оказанную помощь в проведении экспериментальных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головин Ю. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках. *ФТТ*. 2008, **50**(12), 2113–2142.
2. Bradby J.E., Williams J.S. and Swain M.V. *In situ* electrical characterization of phase transformations in Si during indentation. *Phys. Rev. B*. 2003, **67**, 085205.
3. Clarke D.R., Lroll M.C., Kirchner P.D. and Cook R.F. Amorphization and Conductivity of Silicon and Germanium Induced by Indentation. *Physical Rev. Letters*. 1988, **60**(21), 2156–2159.
4. Ruffell S.J., Bradby E., Fujisawa N. and Williams J.S. Identification of nanoindentation-induced phase changes in silicon by in situ electrical characterization. *Journal of Applied Physics*. 2007, **101**, 083531.
5. Smith C. S. Piezoresistance in germanium and silicon. *Phys. Rev.* 1954, **94**, 42.
6. Simashkevich A., Serban D., Bruc L. et al. Spray Deposited ITO-nSi Solar Cells with Enlarged Area. *Abstracts of 2nd Intern. Conf. MSCMP*. Chisinau, 2004, p.138.
7. Bersirova O.L., Bruc L.I., Dikusar A.I., Karaman M.I., Sidel'nikova S.P., Simashkevich A.V., Sherban D.A. and Yapontseva Yu.S. Thin films of titanium and tin oxides and semiconductor structures on their basis obtained by pyrolytic pulverization: Preparation, characterization, and corrosion properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(6), 443–452.

8. Вир Г. Л., Пикус Г. Е. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. М.: 1972.
9. Zarudi I., Zhang L.C. Microstructure Evolution in Monocrystalline Silicon during Cyclic Microindentations. *Journal of Materials Research*. 2003, **18**, 758–761.

Поступила 05.01.11

Summary

Change of electrical resistance of the structure n + ITO-SiO₂-nSi subject to external mechanical stress created by the cyclic indentation was studied in the present work. The consideration was taken of the two factors contributing to this phenomenon, as well as the contribution of each of them in the change of conductivity during indentation. It was found out that the first factor, i.e. phase transformations under indenter, is responsible for only one third of the total change of conductivity of silicon. While the bigger part of the change of silicon conductivity, is, most probably, due to the second factor, i.e. the effect of the change of silicon piezoresistance in the process of loading-unloading of the sample during nanoindentation.
