

The Impact of the Discreteness of Low-fluence Ion Beam Processing on the Spatial Architecture of GaN Nanostructures Fabricated by Surface Charge Lithography

I. M. Tiginyanu^a, O. Volciuc^b, M. A. Stevens-Kalceff^c,
V. Popa^d, J. Gutowski^b, S. Wille^e, R. Adelung^e, H. Föll^e

^a*Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies, Academy of Sciences of Moldova, Academiei str., 3/3, Chisinau 2028, Moldova*

^b*Institute of Solid State Physics, University of Bremen, Bremen 28334, Germany*

^c*School of Physics, University of New South Wales, Sydney NSW 2052,*

^d*National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, 168, Stefan cel Mare Blvd., Chisinau 2004, Moldova, e-mail: popa_sl@yahoo.com*

^e*Institute for Materials Science-Functional Materials, University of Kiel, Kiel 24143, Germany*

We show that the discrete nature of ion beam processing used as a component in the approach of surface charge lithography leads to spatial modulation of the edges of the GaN nanostructures such as nanobelts and nanoporated membranes. According to the performed Monte Carlo simulations, the modulation of the nanostructure edges is caused by the stochastic spatial distribution of the radiation defects generated by the impacting ions and related recoils. The obtained results pave the way for direct visualization of the networks of radiation defects induced by individual ions impacting a solid-state material.

УДК 538.9

Gallium nitride is a wide-band-gap semiconductor compound ($E_g = 3.4$ eV at 300 K) widely used in optoelectronics for the production of UV LEDs and lasers. The compound is promising for applications in high-power / high-temperature electronics and many investigations have been carried out in this regard. Note that the material exhibits pronounced radiation hardness that can be considerably strengthened by nanostructuring [1]. Recently [2, 3] we reported the fabrication of suspended GaN membranes with the thicknesses down to 1 nm by using a modified version of the so-called Surface Charge Lithography (SCL) developed by us previously [4, 5]. SCL is based on direct ion-beam-writing of surface negative charge with subsequent photoelectrochemical (PEC) etching of the GaN sample [3–5]. In this Letter, we show for the first time that the discreteness of ion beam processing used as a component of SCL has a considerable impact on the spatial nanoarchitecture of narrow or nanoporated GaN membranes, in particular it modulates the edges of the nanostructures which reflects the spatial distribution of the radiation defects generated by the impacting ions and related recoils.

The wurtzite *n*-GaN layers were grown by low pressure MOCVD on (0001) *c*-plane sapphire substrates. A buffer layer of 25 nm thick GaN was first grown at 510 °C. Subsequently a 3 μm thick *n*-GaN layer was grown at 1100°C. The concentration of free electrons was of the order of 10^{17} cm⁻³, while the density of threading dislocations was in the range of (10^9-10^{10}) cm⁻². Arrays of parallel lines 10 nm in width were directly written on the sample

surface by 30 keV Ga⁺ ions provided by a focused-ion beam (FIB) system with a fluence of approx. 3×10^{12} cm⁻². At the same time selected areas of the sample surface were treated in automated patterning mode by the focused ion beam resulting in gentle ion-beam-processing of circular-like areas constituting a periodic network of ion-implanted negatively charged surface regions and merging with each other at the edges. The dose of the ions in the treated areas was lower than in the previous case. According to the concept of SCL [2–5], processing of the sample surface by low-energy ions creates deep acceptors that trap electrons and form a shield of negative charge that protects the material against PEC dissolution. Monte Carlo simulations predict the main projected range of 30 keV Ga⁺ ions in an amorphous GaN matrix to be about 14 nm [5]. In crystalline GaN the range may be enhanced due to ion-channelling effects. PEC etching was carried out at 300 K in a stirred 0.1 mol aqueous solution of KOH for periods up to 1.5 h under in-situ UV illumination provided by focusing the radiation of a 350 W Hg lamp to a spot of 5 mm in diameter on the sample surface. The sample morphology was studied using a Zeiss ultra plus scanning electron microscopes (SEM).

A JEOL 7001F field emission SEM equipped with a Gatan XiCLone cathodoluminescence (CL) microanalysis system was used for comparative morphological and CL characterization. The monochromatic microcathodoluminescence (μ-CL) images were collected using a Peltier cooled Hamamatsu R943-02 photomultiplier tube.

Figures 1a and 1b are SEM images illustrating

an array of GaN “nanobelts” fabricated by employing SCL. Interestingly, the nanobelts exhibit many protrusions along the edges. To throw light upon this phenomenon, one should take into account the discrete nature of the ion beam processing applied. This feature will be discussed below.

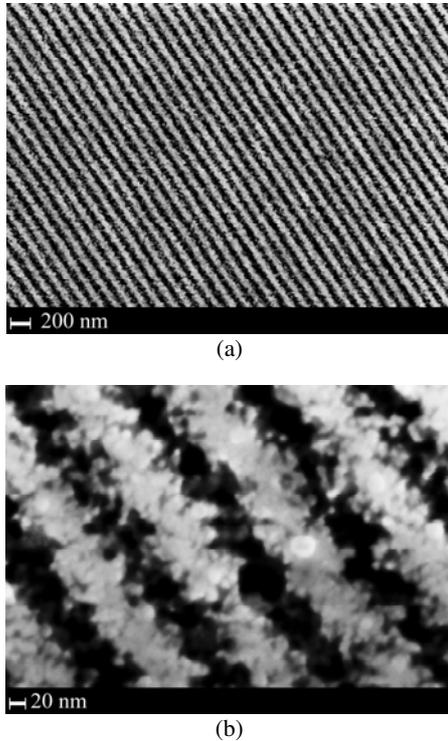


Fig. 1. SEM images taken at different magnifications from arrays of GaN nanobelts.

Figure 2a illustrates the morphology of the GaN surface area treated by FIB in automated patterning mode with subsequent PEC etching. Exploration by SEM revealed the formation of an ultrathin membrane with ordered nanopores that is supported on a network of whiskers representing threading dislocations [6]. The membrane is nanoporated as a result of bridging between neighbouring circular-like areas patterned by FIB. Figures 2b,c,d show monochromatic and color composite cathodoluminescence images taken from the same portion of the membrane. Characteristic GaN CL is observed. As expected, the ultra-thin membrane exhibits mainly very low intensity yellow luminescence at ~ 2.25 eV [6], while the more intense UV luminescence at ~ 3.4 eV comes from the underlying regions of PEC-etched GaN. An interesting feature is the irregular nature of the shape of the membrane holes, see Fig. 2a.

Analysis of the SEM image presented in Fig. 1b suggests that the irregular edges of the nanobelt are not “white noise” with respect to spatial frequencies, but are evidence of structural roughness or irregularities of the nanobelt. An autocorrelation analysis confirms this conclusion. We suggest that these protrusions are due to the effect of the interaction of

individual impacting Ga^+ ions with the crystalline matrix of GaN.

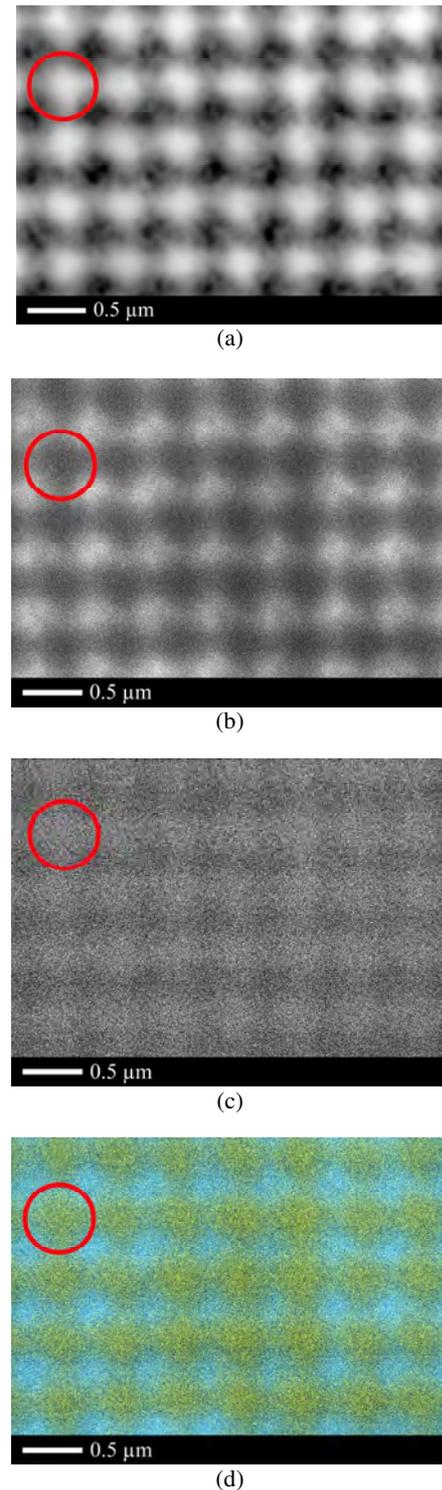


Fig. 2. SEM image taken from a portion of the nanoporated GaN membrane (a), and comparison of monochromatic (b – 3.4 eV; c – 2.25 eV) μ -CL images with two-color (blue – 3.4 eV; yellow – 2.25 eV) composite image (c). The red circles mark the same position in the GaN membrane.

For the low dose fluences used one should take into account both the stochastic distribution of the impacting Ga ions and the fact that each impacting ion generates many radiation defects by recoils.

Figure 3a and 3b show the results of SRIM simulations [7] of the trajectories (no recoils) of 5 and 500 ions in GaN matrix, while Figures 3c and 3d illustrates ion trajectories accompanied by recoils projected on the XY plane. Distribution of gallium ions and related recoils projected on the transverse YZ plane is presented in Figures 3e and 3f. It is clear that recoil cascades define the spatial distribution of point defects caused by each impacting ion, while overlapping of defect clouds related to different Ga^+ ions may be related to the spatial nanoarchitecture of the nanobelts emerging during PEC etching. Bridging between circular areas and formation of holes with stochastic shapes is also the result of overlapping of clouds of radiation defects generated by recoils, see Figures 2a, 3e, 3f.

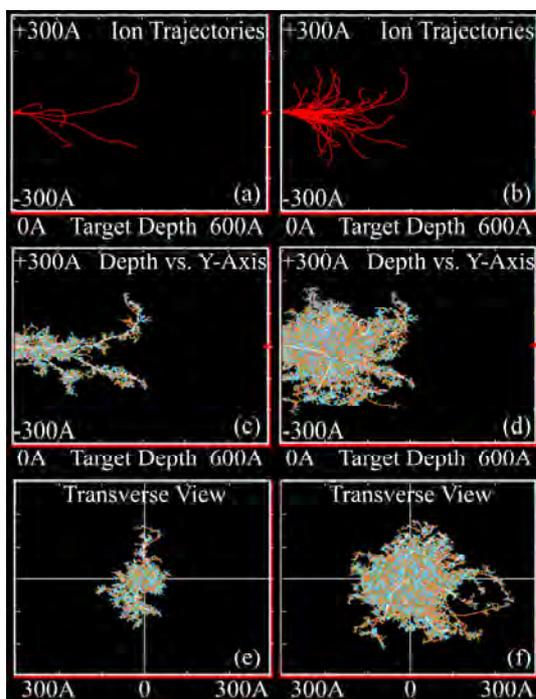


Fig. 3. The results of SRIM simulations: the trajectories (no recoils) of 5 (a) and 500 ions (b) in an amorphous GaN matrix; trajectories of 5 (c) and 500 ions (d) accompanied by recoils projected on the XY plane; distribution of 5 (e) and 500 Ga^+ ions (f) and related recoils projected on the transverse YZ plane.

Thus, photoelectrochemical etching of GaN is extremely sensitive to the crystalline quality of the material. Generation in a controlled fashion of negatively charged radiation defects by focused ion beam can be used for the purpose of material mesostructuring and nanostructuring. Fabrication of ultra-thin membranes, however, requires use of low-fluence ion beam processing which assures transparency of the membrane to UV irradiation necessary for PEC etching in depth. The discreteness nature of the ion beam treatment, especially under low-fluence conditions, proves to have a considerable impact on the spatial architecture of the membranes involved, in particular in regard to

narrow belts and nanoporated membranes. The obtained results show that the architecture of nanobelts and nanoporated membranes reflects the stochastic distribution of radiation defects generated by impacting ions and related recoils. Our approach of SCL followed by PEC etching can be applied to enable direct visualization of the networks of radiation defects induced by individual ions impacting a solid-state material.

The authors acknowledge financial support from the European Commission under FP7 project MOLD-ERA (Grant no. 266515), Alexander von Humboldt Foundation, Academy of Sciences of Moldova under the State Programme "Nanotechnologies and Nanomaterials", Australian Research Council, Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility.

REFERENCES

1. Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Volciuc O., Popa V., Skuratov V.A., Morkoc H. Nanostructuring Induced Enhancement of Radiation Hardness in GaN Epilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 161908.
2. Tiginyanu I.M., Popa V., Stevens-Kalceff M.A. Nanoperforated and Continuous Ultra-Thin GaN Membranes. *Electrochem. Sol.-St. Lett.* 2011, **14**, K51.
3. Tiginyanu I.M., Popa V., Stevens-Kalceff M.A., Gerthsen D., Brenner P., Pavlidis D. Design and Maskless Fabrication of Ultrathin Suspended Membranes of GaN. *Phys. Stat. Sol. (RRL)*. 2012, **6**, 148.
4. Tiginyanu I.M., Popa V., Volciuc O. Surface-charge Lithography for GaN Microstructuring Based on Photoelectrochemical Etching Techniques. *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**, 174102.
5. Popa V., Tiginyanu I., Volciuc O., Sarua A., Kuball M., Heard P. Fabrication of GaN Nanowalls and Nanowires using Surface Charge Lithography. *Mater. Lett.* 2008, **62**, 4576.
6. Tiginyanu I.M., Popa V. and Stevens-Kalceff M.A. Membrane-assisted Revelation of the Spatial Nanoarchitecture of Dislocation Networks. *Mater. Lett.* 2011, **65**, 360.
7. Ziegler J.F., Biersack J.P. and Ziegler M.D. *The Stopping and Range of Ions in Matter, (SRIM)*. Chester, Maryland, 2008.

Received 17.11.12

Реферат

Показано, что дискретная природа ионно-лучевой обработки, использованной в методе литографии поверхностного заряда, приводит к пространственной модуляции краев наноструктур GaN, таких как наноремни и наноперфорированные мембраны. Согласно расчетов по методу Монте-Карло, модуляция краев наноструктур вызвана стохастическим пространственным распределением радиационных дефектов. Полученные результаты указывают на путь визуализации сети радиационных дефектов, генерируемые отдельными имплантируемыми ионами.

Оптимизация состава, структуры и свойств электродных материалов и электроискровых покрытий при упрочнении и восстановлении металлических поверхностей

А. В. Паустовский, Ю. Г. Ткаченко, Р. А. Алфинцева, С. Н. Кириленко, Д. З. Юрченко

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: tkachenko_yuri@ukr.net*

Исследованы структура и фазовый состав сплавов системы Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co. Установлено, что в легированных сплавах наблюдается эвтектическая трехфазная структура. Легирование Si и Ti повышает микротвердость и износостойкость сплавов. Самый высокий коэффициент массопереноса (0,75) при электроискровом легировании наблюдается для сплава с добавкой Co. Покрытия из легированных сплавов имеют более высокую износостойкость по сравнению с покрытием из базового сплава Ni-Cr-Al. Жаростойкость стали 45 повышается при электроискровом легировании сплавами с Si, Ti, Mn и Co в 4; 4,3; 5,1 и 4,6 раза соответственно. Разработаны электродные материалы для электроискрового восстановления деталей на основе сплава PE8418 (Ni-Ni₃B-Cu-Si) с добавками карбидов титана, хрома и вольфрама, позволяющие получить покрытия толщиной до 5 мм. Представлены результаты исследования эрозионных свойств сплавов V₄C-TiB₂, изготовленных методом реакционного спекания при горячем прессовании порошковых смесей V₄C-TiO₂ и использованных как электродные материалы для электроискрового упрочнения титановых поверхностей. Исследования показали, что в поверхностных слоях электродных материалов при воздействии на них электрического разряда существенно уменьшается содержание карбида бора, увеличивается количество боридов титана и появляются новые фазы – TiC_xN_y, TiO₂, Ti. Именно эти составляющие переносятся на поверхность титанового сплава и формируют там защитное покрытие толщиной до 100 мкм, высокой твердости (32–43 ГПа) и износостойкости. Разработанные материалы перспективны для применения в качестве электродов для электроискрового легирования конструкционных сталей и титановых сплавов.

УДК 621.9.048.669.268

ВВЕДЕНИЕ

Преыдушие исследования [1] и практический опыт показывают, что за счет технологии изготовления и состава электродов можно получить оптимальные с точки зрения эрозионных свойств электродные материалы, необходимые для нанесения износо- и жаростойких электроискровых покрытий необходимой толщины.

В данной работе на базе анализа литературных данных с целью дальнейшего совершенствования сплавов на основе Ni-Cr-Al были определены элементы для их легирования. Наиболее эффективной легирующей компонентой, что повышает жаростойкость сплавов системы Ni-Cr-Al, считается кремний [2], который находит все большее применение в составе покрытий из NiCr и Ni-Cr-Al [3]. Кремний растворяется в небольшом количестве в интерметаллиде NiAl и повышает его твердость и жаростойкость [4].

Результаты исследований [5] свидетельствуют, что легирование титаном сплавов Ni-Cr-Al, содержащих (40–50) масс.% хрома, приводит к образованию окалина Cr₂O₃ и увеличению адгезии в сплавах.

Согласно исследованию жаростойкости сплавов на основе хрома [6], легирование марганцем

позволяет получить более равномерный слой окалина Cr₂O₃.

В [7] показано, что сплавы Ni-Cr-Al с эвтектической структурой при легировании их кобальтом имеют преимущество по жаростойкости перед близкими по составу сплавами с не эвтектической структурой.

В последнее время наблюдается тенденция использования в качестве электродных материалов композитов на основе неметаллических тугоплавких соединений, таких как карбид бора [8], нитрид алюминия [9, 10]. Однако высокая хрупкость карбида бора ограничивает его широкое применение на практике. Известно, что введение второй структурной составляющей (металлической добавки или менее хрупкой и твердой составляющей, например, тугоплавкого соединения TiB₂) в материалы на основе карбида бора устраняет эту проблему.

В связи с этим цель данной работы – совершенствование состава и оптимизация технологии изготовления электродных материалов на основе сплавов системы Ni-Cr-Al за счет введения в них легирующих элементов (Si, Ti, Mn, Co), разработка электродных материалов для электроискрового восстановления деталей на основе сплава PE8418 (Ni-Ni₃B-Cu-Si) и карбидов титана,

хрома и вольфрама, а также электродных материалов системы V_4C-TiB_2 для упрочнения металлических поверхностей.

ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВОВ Ni-Cr-Al, ЛЕГИРОВАННЫХ Si, Ti, Mn, Co

Исследования [1] свойств электроискровых покрытий из сплавов Ni-Cr-Al показали, что наиболее эффективно повышают износостойкость и жаростойкость сплавы системы Ni-Cr-Al, фазовый состав которых находится в области тройной эвтектики, состоящей из α , γ , β -твердых растворов на основе хрома, никеля и интерметаллида NiAl. Эти покрытия повышают износостойкость конструкционных сталей в 2–2,5 раза, жаростойкость – в 5–7 раз, коэффициент массопереноса при ЭИЛ достигает 80%. Установлено оптимальное содержание компонентов в этом сплаве: Ni – (50–50,5) масс.%; Cr – (40–41) масс.%; Al – (9–9,5) масс.%. В дальнейшем этот сплав обозначен как 4А.

С целью разработки электродных материалов в настоящей работе изучены структура и фазовый состав сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn, Co, электроискровых покрытий. Химический состав разработанных сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав легированных сплавов на основе Ni-Cr-Al

№ п/п	Сплав	Содержание элементов, мас. %						
		Ni	Cr	Al	Si	Ti	Mn	Co
1	4А	50	41	9	–	–	–	–
2	4А Si	49	40	9	2	–	–	–
3	4А Ti	49	40	9	–	2	–	–
4	4А Mn	49	40	9	–	–	2	–
5	4А Co	48	38	9	–	–	–	4

Для выплавки были использованы: никель электролитический Н-О, хром рафинированный ЕРХ-0 чистотой 99,9%, высокоочищенный алюминий 9-995, Si, Ti, Mn и Co чистотой 99,9%. Выплавку слитков весом 1 кг из указанных сплавов для электродов проводили в электропечи сопротивления в инертной атмосфере с использованием алундовых тиглей с последующим литьем в цилиндрические формы длиной 50 мм, диаметром 6 и 12 мм.

В литых сплавах на основе никеля наблюдается пластинчато-стержневая эвтектическая трехфазная структура, состоящая из α -твердого раствора на основе хрома, γ -твердого раствора на основе никеля и β -фазы твердого раствора на основе интерметаллида NiAl.

Легирование сплава 4А кремнием, титаном и марганцем не влияет на эвтектический характер структур. Легирование кобальтом практически не меняет морфологию эвтектики, которая наблюдается в базовом сплаве 4А.

Рентгенофазовые исследования показали наличие в базовом сплаве 4А трех фаз на основе твердых растворов никеля, хрома и интерметаллида NiAl.

Согласно исследованию микротвердости при нагрузке на индентор 1Н литых сплавов (табл. 2), легирование кремнием и титаном базового сплава повышает микротвердость с 7,5 ГПа до 8,9 и 8,7 ГПа соответственно. Примеси марганца уменьшают микротвердость до 6,2 ГПа, а кобальта – почти не меняют (7,4 ГПа).

Проведенные исследования по микротвердости свидетельствуют о преимуществах легирования эвтектических сплавов кремнием и титаном. Очевидно, это связано с тем, что кремний и титан растворяются в интерметаллиде NiAl и повышают его микротвердость.

Испытания на трение и износ при сухом трении скольжения проведены на воздухе при комнатной температуре по схеме вал–плоскость на машине трения МТ-68 [11, 12] при скорости скольжения 10 м/с и нагрузке 5 кг. В качестве контртела использовалось кольцо (вал) диаметром 40 мм из закаленной стали 65Г с шероховатостью рабочей поверхности $R_a = 0,2$ мкм. Испытывались цилиндрические образцы диаметром 12 мм из разработанных сплавов или стали 45 и 30ХГСА с покрытиями на торцах. В ходе исследований определяли коэффициент трения f , интенсивность изнашивания I (мкм/км).

Испытаниями на износ установлена прямая зависимость износостойкости исследованных сплавов от их твердости. Износ сплавов, легированных кремнием и титаном, уменьшается до 12,1 и 12,8 мкм/км. Легирование сплава А4 марганцем увеличивает его износ до 16,4 мкм/км.

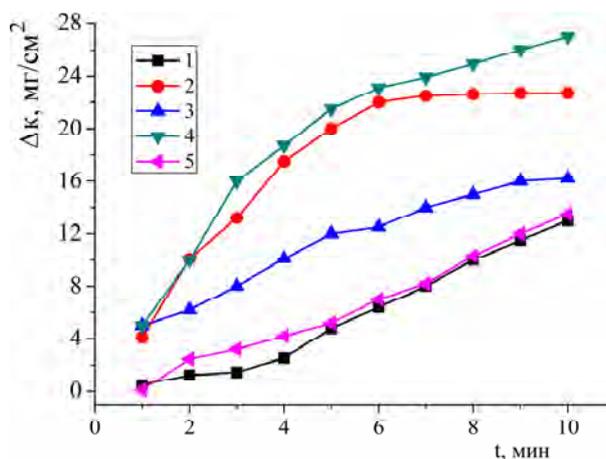
Исследование кинетики массопереноса сплавов на основе никеля проводили на установке ЭФИ-46А при режиме III: частота колебания вибратора – 100 Гц, сила тока короткого замыкания $I_{к.з} = 4$ А, рабочий ток $I_p = 1,5$ А, энергия, выделяющаяся при одном искровом разряде, $E = 0,28$ Дж, время обработки – 10 мин/см². Подложкой служила сталь 45.

Кинетические зависимости прироста массы катода Δk при электроискровом легировании сплавами на основе никеля стали 45 приведены на рис. 1.

Толщина электроискровых покрытий, полученных на установке ЭФИ-46А, составила 400–450 мкм. Значения микротвердости покрытий и переходной зоны между покрытием и основой (табл. 3) показали, что при легировании на границе "покрытие–основа" образуется переходная зона с повышенной микротвердостью, что свидетельствует о диффузии легирующих элементов в сталь 45.

Таблица 2. Значения твердости и износостойкости сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Материал	Твердость HRC	Микротвердость, ГПа	Характеристики трения	
			I , мкм/км	f
Ст.45	32	2,37	39,5	0,35
Ст.30ХГСА	38	3,4	34,6	0,30
ВТ-22	21	3,2	70,4	0,40
Сплав 4А	60	7,5	14,7	0,32
Сплав 4А Si	64	8,9	12,1	0,30
Сплав 4А Ti	63	8,7	12,8	0,31
Сплав 4А Mn	58	6,2	16,4	0,34
Сплав 4А Co	59	7,4	14,8	0,32

**Рис. 1.** Кинетика изменения массы катода (Δk) при нанесении покрытий на ст. 45 сплавами 4А (1), 4А Si (2), 4А Ti (3), 4А Mn (4) и 4А Co (5).**Таблица 3.** Микротвердость покрытий из сплавов на основе никеля на ст. 45

Сплав	Микротвердость, ГПа		
	Покрытие	Переходная зона	Основа
4А	11,38	2,66	2,36
4А Si	12,19	2,62	2,36
4А Ti	10,85	2,90	2,36
4А Mn	8,87	2,64	2,36
4А Co	8,93	2,67	2,30

Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что микротвердость покрытий коррелирует с микротвердостью электродных материалов.

Для испытаний на трение и износ на образцы стали 30 ХГСА были нанесены покрытия на установках ЭФИ-46А (режим указан выше) и ЭЛИТРОН-52 на режиме плавного регулирования (рабочий ток $I_p = 2,5-12$ А), энергия, выделяющаяся при одном искровом разряде, 7,5 Дж (табл. 4 и 5).

Микротвердость покрытий, полученных на установке ЭЛИТРОН-52, ниже микротвердости покрытий, полученных на установке ЭФИ-46А, в связи с различным фазовым составом перенесенного материала (расплав, паровая и твердая фазы).

Таблица 4. Износостойкость покрытий на ст. 30ХГСА из сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Покрытие*	Толщина покрытия, мкм	I , мкм/км	f
4А	650	15,8	0,38
4А Si	700	12,1	0,40
4А Ti	840	15,0	0,42
4А Mn	630	19,0	0,40
4А Co	900	17,3	0,40

*покрытия нанесены на установке ЭЛИТРОН-52.

Таблица 5. Износостойкость покрытий на ст. 30ХГСА из сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Покрытие*	Толщина покрытия, мкм	I , мкм/км	f
4А	400	10	0,28
4А Si	500	8,3	0,30
4А Ti	500	9,5	0,29
4А Mn	610	10,1	0,27
4А Co	680	11,3	0,26

*покрытия нанесены на установке ЭФИ-46А.

Исследование показало, что износостойкость покрытий из легированного сплава 4А при нане-

сении покрытий на установке ЭЛИТРОН-52 повышается при легировании кремнием и титаном. Добавки марганца и кобальта уменьшают износостойкость покрытий. Износостойкость покрытий на ст. 30ХГСА, полученных на установке ЭФИ-46А, превышает износостойкость покрытий, полученных на установке ЭЛИТРОН-52. Это объясняется структурными и фазовыми изменениями в покрытиях, нанесенных на разных режимах.

Износостойкость покрытий на стали 45 (табл. 6) меньше по сравнению с износостойкостью покрытий, нанесенных на стали 30ХГСА. Это объясняется тем, что при легировании стали 30ХГСА в покрытиях растворяются элементы, присутствующие в этой стали (хром, марганец, кремний).

Таблица 6. Износостойкость покрытий на ст. 45 из сплавов Ni–Cr–Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Электродный материал*	Толщина покрытия, мкм	I , мкм/км	f
4А	360	15,7	0,34
4А Si	430	12,3	0,33
4А Ti	400	14,3	0,35
4А Mn	420	18,5	0,36
4А Co	500	16,5	0,31

*покрытия нанесены на установке ЭФИ-46А.

Исследована жаростойкость стали 45 с покрытиями из сплава 4А и сплава 4А, легированного Si, Ti, Mn и Co, при температуре 900°C на воздухе в течение 30 часов. Конечные значения увеличения удельной массы образцов при высокотемпературном отжиге приведены в табл. 7.

Таблица 7. Прирост удельной массы образцов из стали 45 с покрытиями из сплавов Ni–Cr–Al, легированных Si, Ti, Mn и Co, при изотермической выдержке в течение 30 часов при 900°C

Материал покрытия	Прирост массы $\Delta m/S$, мг/см ²
ВТ-6 (без покрытия)	30,0
Ст. 45 (без покрытия)	46,3
4А	16,5
4А Si	11,1
4А Ti	10,6
4А Mn	8,3
4А Co	10,1

Как видно из приведенных выше данных, жаростойкость стали 45 повышается при электроискровом легировании ее сплавами 4А, 4А Si, 4А Ti, 4А Mn, 4А Co в 2,8; 4,4; 3; 5,1; 4,6 раза соответственно.

Добавки Si, Ti, Mn, Co к сплаву 4А увеличивают жаростойкость стали 45 в 1,4; 1,5; 1,8; 1,6 раза соответственно по сравнению с жаростойкостью стали с покрытием из сплава 4А.

Результаты исследования жаростойкости сплава титана ВТ6 с покрытиями из сплавов 4А, 4А Si и 4А Co приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что покрытия из сплавов 4А Si и 4А Co повышают жаростойкость сплава ВТ6 в 2–2,7 раза.

ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА РЕ8418 (Ni-Ni₃B-Cu-Si) и КАРБИДОВ TiC, Cr₃C₂, WC

Для электроискрового восстановления деталей используют, как правило, аустенитные стали или стелитоподобные материалы, позволяющие получить покрытие толщиной до 1 мм. Твердость этих покрытий составляет 2–5 ГПа.

В данной работе при разработке электродного материала для восстановления изношенных поверхностей использовался сплав РЕ8418 (Si – 2,2%, Ni₃B – 12%, Cu – 5,8%, остальное – Ni). В этом сплаве образуется тройная эвтектика (Ni-Ni₃B-Cu) с низкой температурой плавления (~ 860°C), что позволяет получать высокий перенос электродного материала на деталь. Кремний в сплаве служит раскислителем. При электроискровом нанесении этого сплава формируется покрытие твердостью 2,32–2,48 ГПа. С его помощью можно восстанавливать посадочные места под подшипники. Для восстановления поверхностей, которые изнашиваются в процессе эксплуатации, требуется более высокая твердость покрытия. Твердость сплава была повышена за счет введения карбидов. Для оптимизации состава электродного материала (за счет выбора карбидов) изготовили сплавы с 12% (по объему) карбидов титана, хрома, вольфрама. Этими электродами было осуществлено покрытие стали 45 на установке ЭЛИТРОН-52 ($E_{\text{имп}} = 7,5$ Дж) в течение 1 мин. Массоперенос при использовании разработанных электродов из стали РЕ 8418, содержащих карбиды TiC, Cr₃C₂, WC, на подложку из стали 45 составлял 1,43; 1,4 и 2,2 г/см² соответственно. Твердость покрытий находилась в пределах 3,5–4,5 ГПа.

Введение карбидов переходных металлов в сплав РЕ8418 по-разному влияет на качественные характеристики сформированных покрытий. Сплав с добавкой TiC оказался довольно хрупким, покрытие сбивалось с поверхности зубилом. Покрытие из сплава с Cr₃C₂ имело следы "непровара" (не по всей поверхности покрытие схватывалось с подложкой). Только сплав, содержащий WC, позволил получить качественное покрытие. Попытка создать электродный материал с добавками боридов для повышения твердости покрытий оказалась менее эффективной, чем использование сплавов, содержащих карбиды. На основе полученных результатов твердой добавкой в сплав РЕ8418 был выбран карбид вольфрама.

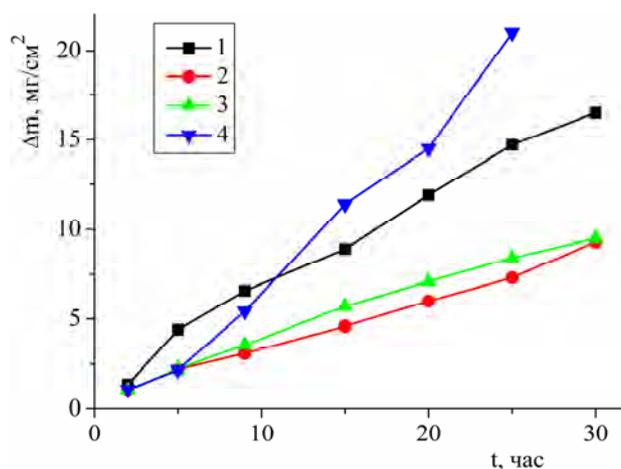


Рис. 2. Кинетическая зависимость прироста удельной массы образцов Δm из титанового сплава ВТ6 с покрытиями из сплавов 4А (1), 4А Si (2), 4А Со (3) и без покрытия (4).

Изготавливались электроды методом порошковой металлургии (размол, смешивание, введение пластификатора, прессование, спекание). Для получения сплава из отдельных компонентов (Ni, Ni₃B, Cu, Si, WC) размол-смешивание проводили в шаровой мельнице. При использовании для приготовления шихты порошка сплава PE8418, предназначенного для наплавки (в виде сферических шариков диаметром до 1 мм, полученного распылением), такой размол неэффективен из-за сферической формы частиц. В этом случае сначала размол сплава PE 8418 осуществляли в шаровой мельнице "всухую" (течение 24 часов), а затем, добавив порошок WC и бензин, окончательно его размалывали и смешивали (24 часа). В смесь добавляли пластификатор — 5% раствор каучука в бензине. Электроды размером 4x4x70 мм прессовали при давлении 150 МПа. Спекание проводили в вакуумной печи при температуре 820–850°C. Электроды после спекания имели размер квадрата 3,6–3,7 мм, длину 60–62 мм.

Покрывают на подложку из стали 45 этими электродами наносили на установке ЭЛИТРОН-52 на 0 режиме ($E_{\text{имп}} = 7,5$ Дж) в течение 1 мин на воздухе. Данные об удельном привесе катода приведены на рис. 3б.

Как свидетельствуют данные рисунка 3б, при введении WC до 40 мас.% количество перенесенного электродного материала практически не менялось и составляло около 2,5 г/см². При дальнейшем увеличении содержания WC в сплаве привес катода значительно уменьшался.

Толщина сформированных покрытий составляла 3–5 мм. Влияние содержания WC в электродном материале на микротвердость полученных покрытий показано на рис. 3а.

Из рисунка видно, что микротвердость покрытия с ростом содержания WC в электроде постоянно растет, особенно после 40 мас.% WC.

Поэтому для восстановления обжигаемых стальных деталей оптимальными являются сплавы с содержанием 50–60% WC. Сплав с 50 мас.% WC обеспечивает твердость покрытий около 5 ГПа. Значение массопереноса этого сплава на 25% ниже, чем сплава без WC.

Сплав с 60 мас.% WC дает покрытие твердостью более 7,0 ГПа. Его массоперенос в 1,5 раза ниже сплава без WC, что достаточно для восстановления значительно изношенных деталей (до 2 мм).

Сплав с 70 мас.% WC дает еще большую твердость, около 8,7 ГПа, но его перенос на стальную подложку в 5 раз меньше по сравнению со сплавами без WC.

ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА В₄С–TiB₂

Изучены эрозионные свойства компактных горячепрессованных электродных материалов на основе карбида бора, закономерности массопереноса и формирование защитных покрытий на металлических подложках в зависимости от параметров процесса электроискрового легирования, исследованы состав, структура и свойства электроискровых покрытий.

Как упрочняющие электроды использовали штабики из В₄С–15% TiB₂ размером 4x4x20 мм, изготовленные методом реакционного спекания при горячем прессовании порошковых смесей В₄С–TiO₂–С (температура 2150–2200°C, давление 37 МПа, длительность выдержки при указанной температуре 15 мин). Порошки карбида бора получали методом карботермического восстановления оксида бора и синтезировали из элементов. Термической обработке подвергали порошковые смеси с сажей, а также смеси, приготовленные раствором методом [2]. Исследование горячепрессованных образцов из смесей на основе карбида бора показало, что в процессе

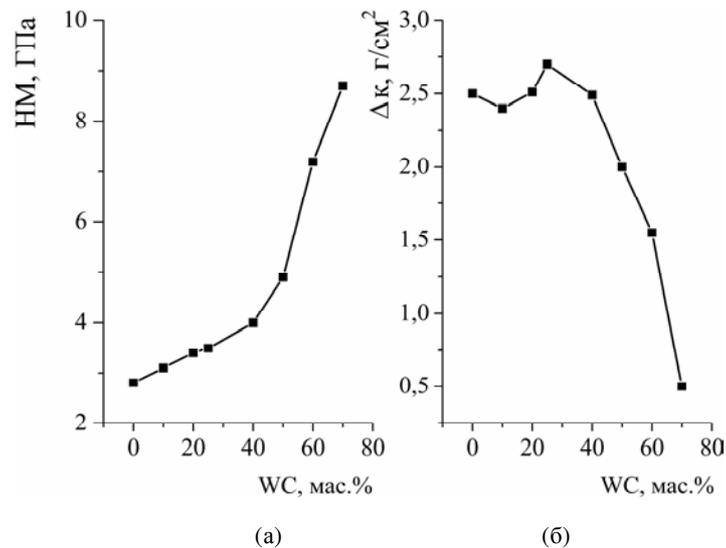


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытия НМ и массопереноса Δk на стальную подложку электродного материала PE8418 – WC от содержания WC.

консолидации происходит химическое взаимодействие составляющих с образованием композиционного материала, который содержит две основные фазы – V_4C и TiV_2 . При этом средний размер зерен основной фракции V_4C – 3–4 мкм. Фаза TiV_2 с размером зерен 1–4 мкм более дисперсная, чем матрица V_4C . Исследованы микротвердость и коэффициент трещиностойкости горячепрессованных образцов. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 2Н, а коэффициент трещиностойкости определяли методом индентирования полированной поверхности при нагрузке на индентор 5 Н. Прочность на изгиб полученных горячепрессованных образцов составляет 450–750 МПа, микротвердость – 32–43 ГПа, коэффициент трещиностойкости $K_{tc} = 4,8–5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Подложкой служили титановый сплав ВТ5 и сталь 45. Как известно, карбид бора характеризуется значительной химической активностью в отношении переходных металлов, что приводит к образованию в процессе их взаимодействия боридов. При взаимодействии карбида бора с титаном образуются бориды титана, которые имеют наибольшую среди боридов переходных металлов твердость, и поэтому эффективность упрочнения титана больше, чем других металлов, например железа. Однако стальные детали часто используются в машинах и приборах, что и обуславливает выбор материалов подложки. Процесс электроискровой обработки проводили на установке ЭЛИТРОН-24А при следующих режимах: энергия единичного импульса – 0,07–1,1 Дж, емкость накопительных конденсаторов – 80–300 мкФ, частота импульсов – 125–390 Гц, длительность процесса – 5 мин. Оценивали эрозию анода Δ_a , привес катода Δ_k и коэффициент переноса $K = \Delta_k/\Delta_a$.

Установлено, что, хотя карбид бора не отно-

сится к электропроводящим материалам, примеси боридов титана делают этот материал пригодным для модифицирования поверхностных слоев титанового сплава и стали методом электроискрового легирования. На их поверхностях формируются защитные покрытия.

Приведенные на рис. 4 зависимости прироста массы катода от продолжительности электроискровой обработки титановой подложки материалом V_4C-TiV_2 свидетельствуют о достаточно высоких релаксационных возможностях материала покрытия, по крайней мере на уровне тех, что присущи твердосплавным покрытиям.

Было исследовано влияние энергетических параметров процесса электроискрового легирования на особенности формирования защитных покрытий на подложках из титанового сплава и стали. С учетом того факта, что при изменении энергии единичного импульса изменяется и частота импульсов, на рис. 5 приведены зависимости эрозионных свойств керамического композиционного материала от общей энергии, выделяемой в искровом промежутке за одну секунду.

Повышение мощности режима обработки металлических подложек приводит к существенному росту эрозии анода из композиционного материала V_4C-TiV_2 . При увеличении емкости накопительных конденсаторов возрастает интенсивность эрозии. Зависимости массопереноса материала анода на подложки из титанового сплава от энергетических параметров процесса обработки практически аналогичны эрозии анода, и только для режима с максимальным энерговыделением в искровом промежутке характер зависимости нарушается. Это связано с тем, что при повышении энергии обработки существенно увеличивается размер продуктов эрозии материала анода, и при $E > 100 \text{ Дж/с}$ они имеют осколочную форму и практически не закрепляются на подложке. При упрочнении стальной подложки такая зависимость прироста массы катода от E

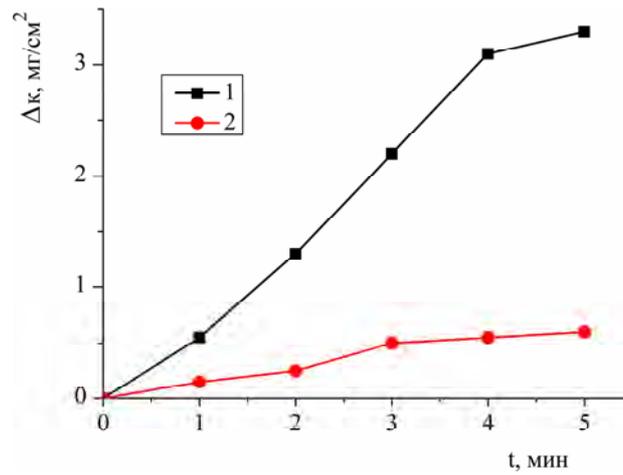


Рис. 4. Кинетическая зависимость прироста массы катода при упрочнении титанового сплава ВТ5 электродом из сплава V_4C-TiV_2 при энергии импульса 0,75 (1) и 0,22 Дж (2).

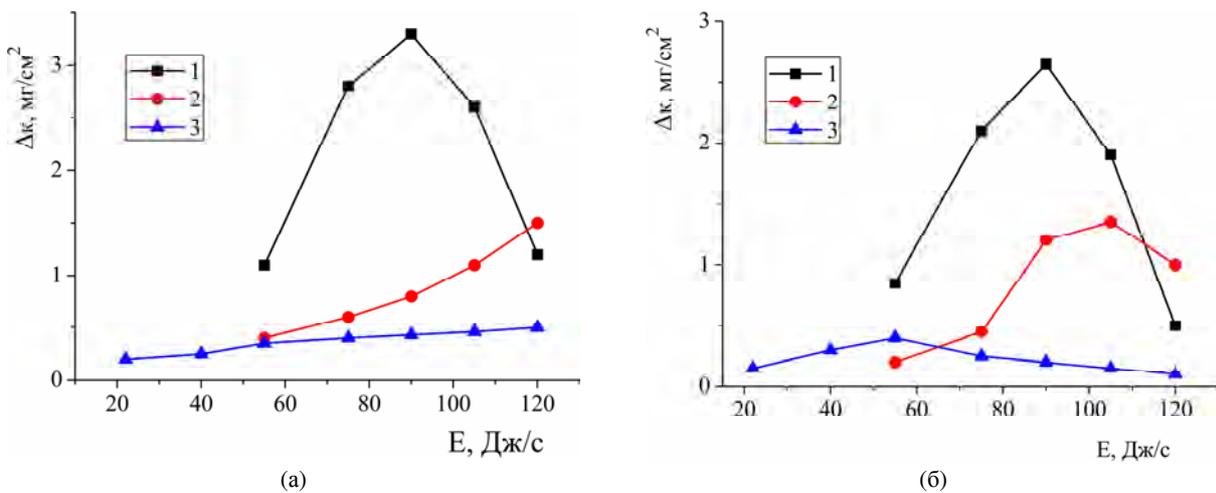


Рис. 5. Зависимость прироста массы катода Δk от мощности режима обработки титанового сплава ВТ5 (а) и стали 45 (б) при емкости накопительных конденсаторов 300 (1), 150 (2) и 80 мкФ (3).

характерна для всех режимов обработки. Это свидетельствует о том, что процесс активного разрушения структур на поверхности керамического материала в данном случае начинается при меньшей энергии, то есть они имеют значительно более низкие механические характеристики по сравнению с теми, которые образуются при обработке титана. Во всех случаях сплошность покрытия составляла приблизительно 70%, и на рабочих поверхностях металлических подложек существовали два слоя модифицированного материала: первый – покрытие, сформированное в результате закрепления на подложке жидкофазного или дисперсных оплавленных твердофазных продуктов эрозии материала анода, второй – зона высокотемпературного химического взаимодействия материалов анода и катода. Толщина первого слоя – 10–20 мкм, твердость при нагрузке на индентор 1 Н составляла примерно 40 ГПа при обработке титанового сплава и 6,5 ГПа – при обработке стальной подложки. Толщина второго слоя на титане достигает 100 мкм, а твердость – 10 ГПа, что в 4 раза превышает твердость материала подложки. При обработке стальной подложки толщина второго слоя значительно мень-

ше, а его твердость превышает твердость самого покрытия и составляет 10–12 ГПа. Коэффициент переноса K составлял 14–16%.

Исследования морфологии поверхности электродов показали, что, начиная с первых циклов процесса искровой обработки, на рабочих поверхностях анода и катода формируется вторичная структура. На поверхности легирующего электрода (композиционного материала V_4C-TiV_2) это слой толщиной до 50 мкм, состоящий из оплавленных продуктов химического взаимодействия керамики с материалом подложки. На рабочей поверхности легирующего электрода наблюдаются многочисленные сферические образования, состав которых, по данным локального рентгеноспектрального анализа, отвечает составу TiV_2 , а количество этих образований значительно превышает содержание диборида титана в материале. Появление образований – следствие процессов интенсивного выброса материала подложки в направлении поверхности анода и непосредственного контакта разогретых до высоких температур микрообъемов электродных материалов. Вторичная структура рабочей поверхности материала анода характеризуется раз-

витым рельефом.

Структурные исследования, выполненные на растровом электронном микроскопе, показали, что обработанная поверхность характеризуется развитым рельефом (рис. 6). Высота неровностей достигает 200 мкм при максимальной интенсивности электрического разряда и снижается при ее уменьшении. До 50% площади поверхности покрыто оплавленным титаном, в котором содержатся частицы боридов титана или карбида бора размером менее 10 мкм. Толщина такого слоя достигает 100 мкм. Примерно 50% плоскости поверхности – это скопление частиц карбида бора и боридов титана, а также мелких (обычно круглых) частиц титана. Для всех режимов обработки характерен ее рельеф остается неизменным.

По данным рентгенофазового анализа, основной фазой, которую содержит защитное покрытие на титане, является TiB_2 . Кроме нее, обнаружены фазы B_4C , TiC_xNy . Параметры кристаллической решетки фазы TiC_xNy , второй по содержанию, наиболее близкие структуре с составом $x = 0,3$, $y = 0,7$. Количество этой фазы увеличивается при ослаблении режима искровой обработки (примерно с 5 до 20 мас.%). Согласно распределению углерода по сечению покрытия, эта фаза расположена преимущественно в верхнем слое. Количество титана уменьшается при увеличении энергии импульса и толщины покрытия. Количество фазы B_4C в последнем намного меньше, чем в материале легирующего электрода, что указывает на его диссоциацию (или преобразование). На гладких (оплавленных) участках поверхностного слоя наблюдаются двухфазные зоны, в которых основная фаза скорее всего представлена диборидом титана, а вторая фаза, имеющая вид игло- или шарообразных выделений, – соединением TiC_xNy .

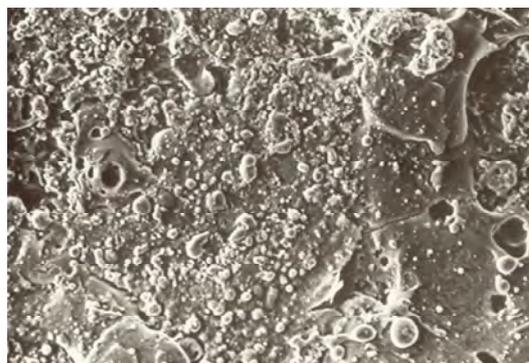
Верхний слой покрытия с максимальной концентрацией бора обычно отделен от более глубоких слоев четкой границей или прослойкой пористого материала. Такие особенности структуры позволяют считать, что этот слой образуется в результате наплавки (набрызга) материала анода и осаждения (приварки) продуктов его разрушения. Более глубокие слои, в которых наблюдаются монотонное уменьшение количества бора и углерода и увеличение содержания титана, могут формироваться из материала подложки в условиях его плавления или сильного нагрева.

По данным рентгеноспектрального анализа, содержание бора в верхнем слое защитного покрытия максимально. Таким же образом изменяется количество элементов электродного материала в покрытии при обработке стальной подложки. Покрытие на стали отличается большей однородностью; в нем обнаружены фазы $TiCN$, Fe_2N , B_4C , Fe , а прослойка между покрытием и сталью имеет значительно меньшую толщину.

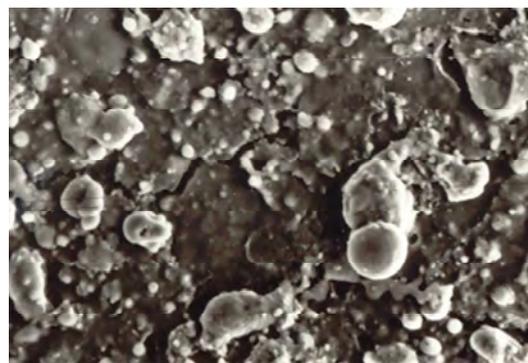
Так как температура плавления титанового сплава значительно ниже температуры плавления керамики и процесс формирования покрытия происходит в результате действия электрического разряда на единицу поверхности, в ряде случаев можно наблюдать формирование многослойных покрытий, в которых титановый слой находится между двумя слоями керамического материала. Однако чаще имеет место следующее расположение: подложка – зона термического влияния и химического взаимодействия – керамическое покрытие. Значительное содержание металла в защитном покрытии обуславливает его высокие релаксационные свойства.

На основе данных об эрозионных свойствах электронно-микроскопических, металлографических и дюрOMETрических исследований нами предложены модель разрушения керамического материала в процессе искрового разряда и механизм формирования защитных покрытий. Согласно ей материал анода (керамика B_4C-TiB_2) эродирует как в твердой, так и в жидкой фазах. При этом с поверхностей электродных материалов эродируют как исходные материалы, так и вторичные структуры, образующиеся на них в первые моменты электроискровой обработки. При энергии единичного разряда до 0,5 Дж именно вторичные структуры обуславливают закономерности процессов эрозии и массопереноса. При большей энергии разряда с поверхности электрода–анода эродируют частицы исходного материала с покрытием из вторичных структур. Твердофазные продукты эрозии имеют размер от 0,1 до 1 мм (в зависимости от энергетических параметров процесса электроискровой обработки). Крупные частицы практически не закрепляются на подложке. В то же время оплавленные или расплавленные частицы материала анода достигают поверхности катода, взаимодействуют с расплавленными микрообъемами металлической подложки и в процессе совместной кристаллизации формируют защитное покрытие, в котором содержание материала подложки достигает 50%, а частицы карбида бора, боридов титана или соединений железа неравномерно размещаются в металлической матрице.

Для оценки эффективности процесса электроискровой обработки титанового сплава керамическим материалом B_4C-TiB_2 исследовали износостойкость обработанных поверхностей в условиях абразивного изнашивания. Испытания проводили по стандартной методике на установке Х4-Б [13] (абразив – карбид кремния КЗ 7, давление в зоне контакта – 1 МПа, эталон – необработанный материал подложки). Защитные покрытия наносили на поверхность металлического кубика размером 10x10x10 мм, а далее из него вырезали образцы размером 1,78x1,78x



(а)



(б)

Рис. 6. Вид поверхности покрытия из материала V_4C-TiB_2 после эрозионной обработки титановой подложки ($E = 0,52$ Дж): x 500 (а) и x 2000 (б).

x10 мм, один торец которых имел износостойкое покрытие. Испытания показали, что износостойкость стальных поверхностей, упрочненных керамическим материалом V_4C-TiB_2 методом электроискрового легирования, возрастает в 1,5–2 раза, а титановых образцов – в 3–4 раза.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что за счет технологии изготовления и состава можно создавать высокоэффективные с точки зрения эрозионных свойств электродные материалы. Разработаны новые электродные материалы и технологии их изготовления из металлических сплавов систем Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co, композиции на основе стали PE 8418 (Ni-Ni₃B-Cu-Si), содержащие тугоплавкие карбиды (WC, TiC, Cr₃C₂) и сплавы V_4C-TiB_2 .

2. Установлены кинетические зависимости электроэрозии и массопереноса разработанных материалов, на базе которых проведена оптимизация технологии электроискрового легирования металлических поверхностей, что позволило значительно повысить эффективность процесса легирования.

3. Исследование фазового состава и структуры разработанных электродных материалов на основе никеля показало, что легирование базового сплава Ni-Cr-Al добавками Si, Ti, Mn, Co не меняет эвтектического характера структуры. Примеси Si и Ti повышают микротвердость сплава на 10–12%, а Mn и Co не влияют на нее. Получены покрытия из стали PE8418-WC толщиной до 5 мм.

4. Установлено, что при упрочнении металлических поверхностей с использованием электродов из сплава V_4C-TiB_2 получены покрытия толщиной до 100 мкм, твердостью 32–40 ГПа и высокой износостойкостью.

5. Исследованы структура, фазовый состав и функциональные свойства электроискровых покрытий на сталях и титане. Установлено, что из-

носостойкость электроискровых покрытий на стали 30ХГСА, полученных с использованием разработанных металлических сплавов, в 3–4 раза выше, чем стали 30ХГСА без покрытия. Электроискровое легирование этими сплавами стали 45 повышает ее жаростойкость в 3–5 раз, а титанового сплава ВТ6 – в 4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paustovskii A.V., Tkachenko Yu.G., Alfintseva R.A., Kirilenko S.N. and Yurchenko D.Z. Development of Electrode Materials for Electrospark Hardening and Reconditioning of Worn-out Surfaces: The Structure and Properties of the Coatings. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(2), 126–131.
2. Симс Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагель Ц.К. *Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок.* М.: Металлургия, 1995. 384 с.
3. Grünling H.W., Bauer R. The Role of Silicon in Corrosion-resistant High Temperature Coatings. *Thin Solid Films.* 1982, **95**(1–3), 3–20.
4. Коломыйцев П.Г. *Жаростойкие диффузионные покрытия.* М.: Металлургия, 1979. 272 с.
5. Elliot and Hampton A.F. The Influence of Ternary Additions of W, Mo, Ti, Ta, and Nb on the Isothermal and Cyclic Oxidation of Ni-10Cr Alloy. *Oxid. Met.* 1980, **14**(5), 449–468.
6. Irving G.N., Stringer J. and Whittle D.P. Effect of the Possible fcc Stabilizers Mn, Fe, and Ni on the High-temperature Oxidation of Co-Cr alloys. *Oxid. Met.* 1974, **8**(6), 393–407.
7. Косицын С.В., Литвинов В.С., Катаева Н.В., Архангельская А.А. Структурная и фазовая стабильность жаростойких ($\beta+\gamma$) сплавов системы Ni-Co-Cr-Al. *ФММ.* 1990, (9), 114–122.
8. Ткаченко Ю.Г., Ковальченко М.С., Бритун В.Ф., Бовкун Г.А., Юрченко Д.З. Получение, свойства и эрозионные характеристики композиционных материалов V_4C-Al . *Порошковая металлургия.* 2009, (1/2), 78–85.
9. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А. и др. Структура и свойства композиционных элект-

- роискровых, лазерных и магнетронных покрытий из материала AlN–TiB₂. *Порошковая металлургия*. 2001, (9/10), 69–77.
10. Тепленко М.А., Подчерняева И.А., Панасюк А.Д. и др. Структура и износостойкость покрытий на титановом сплаве из материала AlN–ZrB₂. *Порошковая металлургия*. 2002, (3/4), 48–57.
 11. Полотай В.В. Машины для испытания на трение и износ. *Технология и организация производства*. 1970, (6), 86–88.
 12. Колесниченко Л.Ф., Полотай В.В., Заболотный В.В. Методика изучения трения и износа металло-керамических материалов. *Порошковая металлургия*. 1970, (3), 61–66.
 13. Хрущов М.М. О стандартизации одного из методов испытания на абразивное изнашивание. Методы испытания на изнашивание. М.: Изд. АН СССР, 1962. С. 40–47.

Поступила 24.01.12

Summary

Under investigation are structure and phase composition of the Ni-Cr-Al alloys doped with Si, Ti, Mn, and Co. In the doped alloys eutectic three-phase structure has been found. Doping with Si and Ti increases microhardness and wear resistance of alloys. The highest mass transfer rate (0.75) during the electric-spark doping is observed for the Co-containing alloy. Coatings with the doped alloys provide higher wear resistance than coatings from the basic Ni-Cr-Al alloy. Heat resistance of steel 45 increases after electric-spark doping with Si-, Ti-, Mn-, and Co-containing alloys in 4, 4.3, 5.1, and 4.6 times, respectively. The authors have developed electrode materials for the electric-spark recovering of the component parts on the base of PE8418 (Ni-Ni₃B-Cu-Si) alloy with additions of titanium carbide, chromium carbide, and tungsten carbide, which allowed making coatings up to 5 mm thick. The paper presents the results of the study of erosion properties of the B₄C-TiB₂ alloys fabricated by reaction sintering during hot pressing of the B₄C-TiO₂ powder mixtures and used as electrode materials for electric-spark hardening of titanium surfaces. Investigations have demonstrated that in the surface layers of the electrode materials, under the impact of the electrical discharge, the content of the boron carbide decreases significantly while the content of the titanium boride increases, and new phases (TiC_xN_y, TiO₂, Ti) appear. Just those components are transferred to the surface of the titanium alloy and form protective coating of high hardness (32–43 GPa) and wear resistance, up to 100 μm thick. The developed materials are promising as electrode materials for electric-spark doping of constructional steels and titanium alloys.

Зависимость выхода углеродных наноматериалов от строения молекул органических жидкостей в процессе электроразрядной обработки

Н. И. Кускова, С. В. Петриченко, П. Л. Цолин, В. Ю. Бакларь

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

Экспериментально исследована зависимость выхода порошковых продуктов в процессе непрерывного электроразрядного синтеза углеродных наноматериалов и пиролизической переработки сопутствующих газовых смесей от строения и свойств сырья – жидких органических соединений: спиртов, ациклических и циклических предельных углеводородов.

УДК 620.3: 621.314

Электроразрядная обработка органических жидкостей благодаря возможности создания экстремальных условий, в первую очередь по температуре и давлению, приводит к деструкции и разложению молекул сырья с последующим образованием различных видов углеродных наноматериалов (УНМ), обладающих уникальными совокупными свойствами, и смеси газов (водорода и низших углеводородов) [1–4].

Возможность получения различных видов УНМ объясняется использованием органических жидкостей, отличающихся степенью гибридизации атомов углерода в молекуле и строением молекулы, а также изменением режимов энерговода. Вместе с тем по сравнению с известными методами получения УНМ (электродуговой, CVD, детонационный и др.) электроразрядный характеризуется простотой варьирования параметров электрического разряда, позволяющего в широком диапазоне изменять динамические условия синтеза, и отсутствием необходимости создания особых условий в реакторах (вакуумирование, использование инертных газов и др.).

Актуальными для развития электроразрядной технологии синтеза УНМ являются задачи управления процессом с целью увеличения выхода продукта, содержащего преимущественно один вид УНМ, и повышения эффективности переработки сырья. Их решение связано с необходимостью проведения исследований по определению зависимостей выхода, фазового состава и структурных характеристик синтезируемых материалов от вида выбранного органического сырья, режимов энерговода и технологических параметров обработки, результаты которых могут способствовать развитию представлений о механизмах электроразрядного синтеза.

Цель данной работы – исследование зависимости выхода порошков УНМ в процессах непрерывной электроразрядной обработки органических жидкостей и пиролиза образующихся га-

зов от количества атомов углерода в молекуле и строения молекул органических жидкостей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве сырья были выбраны органические жидкости, которые относятся к циклическим и ациклическим насыщенным углеводородам, смесям углеводородов и спиртам. В частности, непрерывной электроразрядной обработке подвергались пентан, циклопентан, гексан, циклогексан, этанол, бутанол и керосин ТС-1 (смесь углеводородов). Такой выбор сделан на основании следующих соображений. Циклопентан и циклогексан имеют подобную скелетную формулу (содержат кольцо), в их молекулах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, но молекулы жидкостей отличаются количеством атомов углерода. В каждой из пар циклопентан–пентан и циклогексан–гексан молекулы содержат одинаковое количество атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, но отличаются строением и количеством С-С и С-Н связей. Молекулы этанола и бутанола содержат разное количество атомов углерода и один атом кислорода, роль которого в промежуточных плазмохимических реакциях не определена.

Исследования проводились на установке для получения углеродных наноструктур (рис. 1) при одинаковых условиях: зарядное напряжение конденсаторной батареи U_0 ; емкость накопителя энергии (конденсаторной батареи) C ; объемная скорость циркуляции жидкости в гидросистеме экспериментальной установки $v_{об}$; частота следования разрядных импульсов f ; продолжительность электроразрядной обработки $\tau = 3600$ с.

Ширину кольцевого промежутка между анодом I и стенкой цилиндрической разрядной камеры (РК), одинаковую для всех экспериментов, выбирали из условий ее максимального значения, при котором формируется стабильный элек-

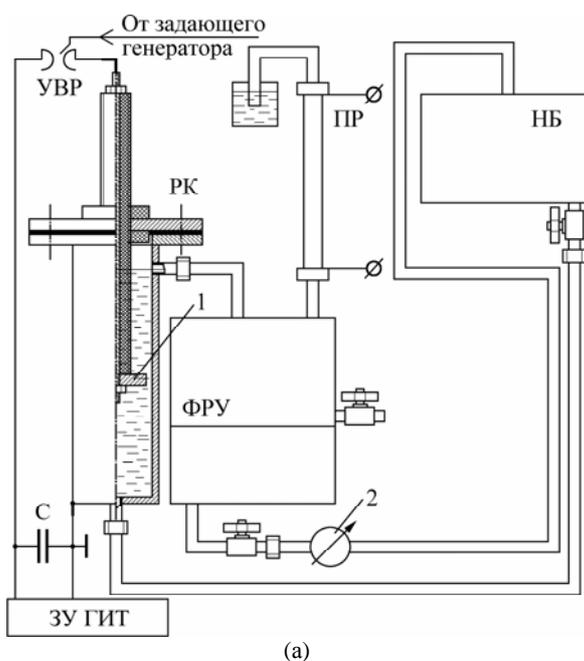


Рис. 1. Технологическая схема (а), внешний вид установки (б) и пиролизного реактора (в).

трический разряд в указанных жидкостях при данных параметрах разрядного контура. Частота следования разрядных импульсов определялась для выбранной объемной скорости циркуляции жидкости, осуществляемой насосом 2, при заданной толщине дискового электрода 1. Это обеспечивало дозирование энергии электрических разрядов на конкретный объем жидкости во время ее протока из напорного бака (НБ) через кольцевой зазор в реакторе. Время обработки позволяло синтезировать УНМ в достаточных для исследования количествах.

Для получения УНМ в результате пиролиза смеси образующихся при электроразрядной обработке газов установка была дополнительно оснащена пиролизным реактором (ПР) с нагревательным элементом, помещённым в термостойкий корпус, и ёмкостью для сбора УНМ, верхняя часть которой соединена с нижней частью корпуса, а нижняя – трубопроводом для отвода газов с фильтрационно-разделительным устройством (ФРУ) [5].

Конструктивное исполнение установки дало возможность варьировать степень нагрева смеси газов от 700 до 1200 К, что позволило оптимизировать процесс их пиролизного разложения. Измерение температуры осуществляли термопарой многофункционального прибора Mastech MY64.

При действии электроразрядных импульсов тока на углеводороды или в процессе пиролиза углеводородов происходят деструкция молекул и отщепление атомов водорода по схеме



при этом углерод может выделяться в твёрдой фазе s в разных аллотропных формах.

Для теоретического расчёта максимальной массы наноглерода m_{meop} , которая может быть получена в результате плазмохимической реакции по схеме (1) вследствие электроразрядной обработки сырья массой m_c , рассчитывали молярные массы сырья $M_c = 12n + k$ и продукта $M_{np} = 12n$. Тогда

$$m_{meop} = m_c M_{np} / M_c = m_c \cdot 12n / (12n + k). \quad (2)$$

Практический выход наноглерода $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ рассчитывали, определяя экспериментально массу m_{np}^1 и выход γ_1 наноглерода, полученного в результате полной электроразрядной обработки органической жидкости, а также массу m_{np}^2 и выход γ_2 наноглерода, получаемого пиролизом смеси газов, если углерод выделен со всей массы сырья без остатка:

$$\gamma_{1,2} = m_{np}^{1,2} / m_{meop} = (1 + k/12n)(m_{np}^{1,2} / m_c). \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Воздействие электроразрядных импульсов тока на спирты приводит к образованию смеси водорода и алкенов, в которых атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Поэтому в результате пиролизной обработки алкенов образуются углеродные нанотрубки (УНТ). Вес порошка наноглерода – УНТ, полученного в результате пиролизной переработки смеси газов, образующихся в процессе электроразрядной обработки этанола, в несколько раз превышает вес порошка аморфного углерода, полученного электроразрядной обработкой из жидкости (рис. 2).

Обратный результат получен при обработке керосина. Вес порошка наноглерода, получен-



(б) (в)

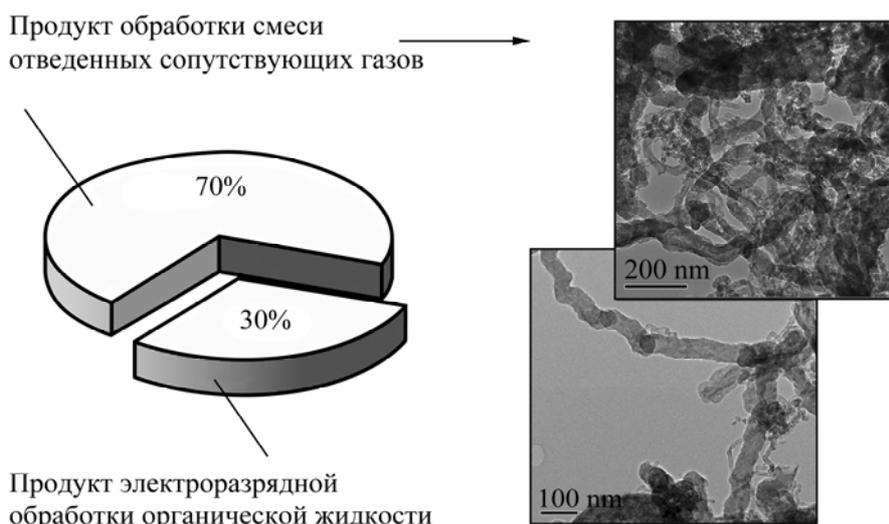


Рис. 2. Выход продуктов обработки жидкости и газов и микрофотографии полученных УНТ.

ного в результате пиролитической переработки смеси газов, образующихся в процессе электроразрядной обработки керосина, намного меньше веса порошка аморфного углерода, полученного электроразрядной обработкой.

Выход УНМ рассчитывали по формуле (3) и представляли в относительных единицах ($\gamma_{\text{о.е.}}^{1,2}$) по десятибалльной шкале, где за 10 принимали максимальный выход порошка, полученного при электроразрядной обработке керосина.

В табл. 1 представлены усредненные экспериментальные и расчетные данные по практическому выходу порошков УНМ, полученных в результате непрерывной проточной электроразрядной обработки органических жидкостей, в процессе которой для стабилизации условий синтеза одновременно осуществляли выделение из жидкости УНМ методом фильтрации, отвод и пиролиз образующихся газов.

Таблица 1. Выход УНМ, полученных при электроразрядной обработке разных органических жидкостей

Органическая жидкость (сырье)	Химическая формула	$M_{\text{пр}}/M_c$	$\gamma_{\text{о.е.}}^{1,2}$
Этанол	C_2H_5OH	0,522	1,5
н-Бутанол	C_4H_9OH	0,649	1,9
Пентан	C_5H_{12}	0,833	2,1
Циклопентан	C_5H_{10}	0,857	2,1
Гексан	C_6H_{14}	0,837	4,2
Циклогексан	C_6H_{12}	0,857	4,7

Целесообразным для дальнейшего анализа зависимостей практического выхода от строения молекулы сырья, с нашей точки зрения, будет введение нормирующего коэффициента k_c , который является отношением энергии всех С-С связей к суммарной энергии связей всех атомов в данной молекуле и определяет, какая часть энергии тратится на разрыв С-С связей:

$$k_c = \frac{\sum_c E_{C-C}}{\sum_c E_{C-C} + \sum_k E_{C-H} + \sum_l E_{C-O} + \sum_m E_{O-H}}, \quad (4)$$

где $\sum_c E_{C-C}$ – суммарная энергия С-С связей для данной молекулы; $\sum_k E_{C-H}$ – суммарная энергия С-Н связей; $\sum_l E_{C-O}$ – суммарная энергия С-О связей; $\sum_m E_{O-H}$ – суммарная энергия О-Н связей; c, k, l, m – количество соответствующих связей в молекуле сырья.

Таблица 2. Значения нормирующего коэффициента и суммарные энергии связей

Органическая жидкость (сырье)	Суммарная молярная энергия связей E_c , кДж/моль				k_c
	С-С	С-Н	С-О	О-Н	
Этанол	348	2055	351	428	0,109
Бутанол	1044	3699	351	428	0,189
Пентан	1392	4932	–	–	0,220
Циклопентан	1740	4110	–	–	0,297
Гексан	1740	5754	–	–	0,232
Циклогексан	2088	4932	–	–	0,297

Электроразрядная обработка алканов и циклоалканов приводит к получению УНМ и образованию смеси газов – низших алканов, алкенов и водорода, поэтому в зависимости от условий их дальнейшей обработки (температура, давление, катализаторы) можно получать разнообразные УНМ в виде порошков и плёночных покрытий.

Установлено, что с увеличением количества атомов углерода в молекулах вещества при электроразрядной обработке увеличиваются как вес УНМ, так и его практический выход (рис. 3). При равном количестве атомов углерода выход больше для тех жидкостей, молекулы которых имеют большее количество С-С связей. Для ис-

следованного ряда жидкостей такая ситуация отвечает паре гексан-циклогексан, где большее количество связей отображает наличие цикла в строении молекулы циклогексана.

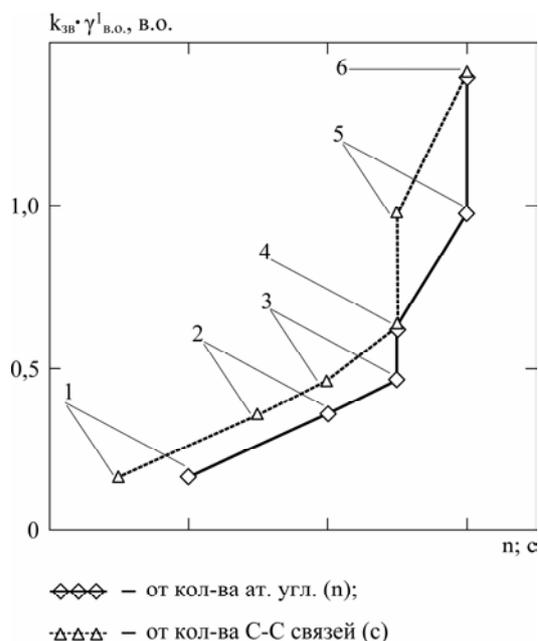


Рис. 3. Зависимость выхода УНМ от количества С-С связей и атомов углерода в молекуле сырья при электроразрядной обработке органических жидкостей: 1 – этанол; 2 – бутанол; 3 – пентан; 4 – циклопентан; 5 – гексан; 6 – циклогексан.

Рассмотрим зависимости практического выхода электроразрядного УНМ от количества С-С связей (с) и атомов углерода (n) для трех пар органических жидкостей, которые относятся к насыщенным углеводородам с состоянием sp^3 -гибридизации атомов углерода: пентан-циклопентан, циклопентан-гексан и гексан-циклогексан при прочих одинаковых условиях. Видно, что для пары циклопентан-гексан (рис. 3) при равном количестве С-С связей при переходе от циклического соединения к ациклическому, с увеличением количества атомов углерода в молекуле сырья выход УНМ резко возрастает. Такой же рост наблюдается и для пар пентан-циклопентан и гексан-циклогексан, при равном количестве атомов углерода, в случае перехода от ациклического соединения к циклическому с увеличением количества С-С связей. Важно отметить, что большее увеличение (скачок) наблюдается для пары гексан-циклогексан, где переход от ациклического к циклическому соединению происходит при большем количестве атомов в молекуле, чем для пары пентан-циклопентан.

Практический выход нанougлерода при пиролизе газов, определенный с применением коэффициента (4) для последовательности этанол-бутанол-пентан, монотонно уменьшается в зависимости как от числа атомов углерода, так и от количества С-С связей (рис. 4).

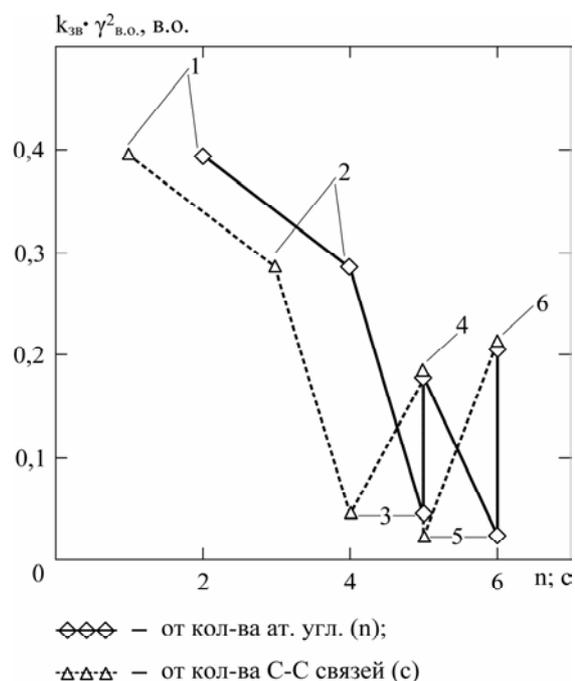


Рис. 4. Зависимости выхода УНМ из отведенных газов от количества С-С связей и атомов углерода в молекуле жидкого сырья: 1 – этанол; 2 – бутанол; 3 – пентан; 4 – циклопентан; 5 – гексан; 6 – циклогексан.

Следует отметить, что выход нанougлерода (рис. 4), полученного в пиролитическом реакторе при обработке смеси газов при одинаковых условиях, слабо отличается, если в качестве сырья использовали циклоалканы – циклопентан и циклогексан, и составляет соответственно 0,178 и 0,208, но является существенно меньшим, чем для исходного ациклического соединения. Так, при электроразрядной обработке гексана масса и выход нанougлерода (рис. 4) из сопутствующих газов составляют 0,023.

При пиролизе сопутствующих газов в качестве подложек использовали одновременно никель-хромовые подложки и кварцевое стекло. Синтез нанougлерода в случае пиролиза газов, образующихся при электроразрядной обработке циклогексана, наблюдали на обеих поверхностях, причем на кварцевом стекле – в виде сплошных углеродных пленок со значительными линейными размерами (рис. 5), на никель-хромовой – в виде углеродных 3D-структур и УНТ (рис. 6).

Выделение сопутствующих газов происходит достаточно интенсивно, с близкими значениями объемной скорости при электроразрядной обработке циклических (алициклических) и ациклических насыщенных углеводородов, но очевидной является разница в составе сопутствующих газовых смесей. Это подтверждается разным количеством и видом частиц порошков, которые образуются при одинаковых условиях пиролитической обработки.

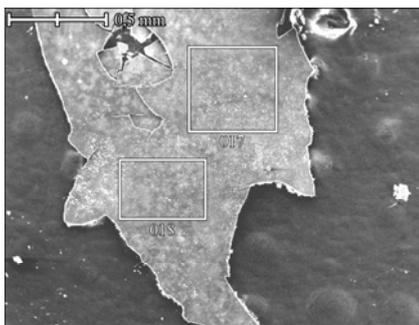


Рис. 5. Микрофотографии углеродных пленок, полученных при пиролизе газов, образующихся при электролизной обработке циклоалканов. Область 017: C – 94,4%; Si – 1,4%; Cr – 1,9%; Ni – 2,3%. Область 018: C – 94,3%; Si – 1%; Cr – 1,4%; Fe – 1,5%; Ni – 1,8%.

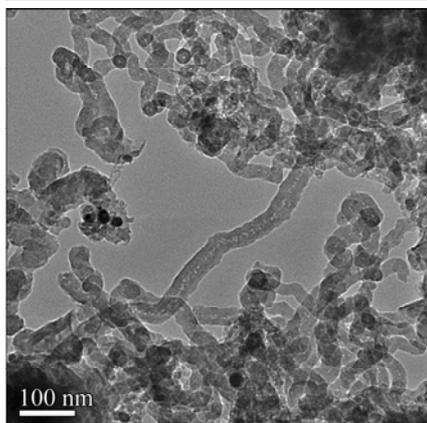
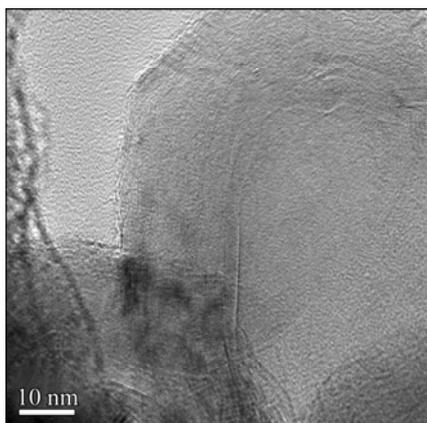


Рис. 6. Микрофотографии УНТ, полученных при обработке газов, образующихся во время электролизной обработки циклоалканов.

Синтез наночуглерода при пиролизе газов, образующихся при электролизной обработке гексана, происходит преимущественно на поверхности кварцевого стекла (рис. 7), причём слои плёнок, прилегающие к кварцевому стеклу, согласно результатам рентгеноспектрального анализа, содержат от 20 до 30% атомов кремния, а внешние слои – в основном углерод.

Следует отметить, что образование наночуглерода, преимущественно волоконных структур (рис. 8), из газа, образованного при электролизной обработке керосина, наблюдалось в основном на никель-хромовой каталитической поверхности.

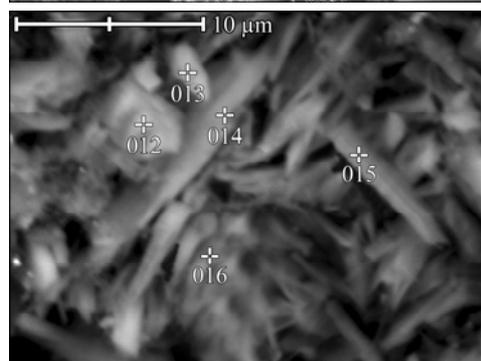
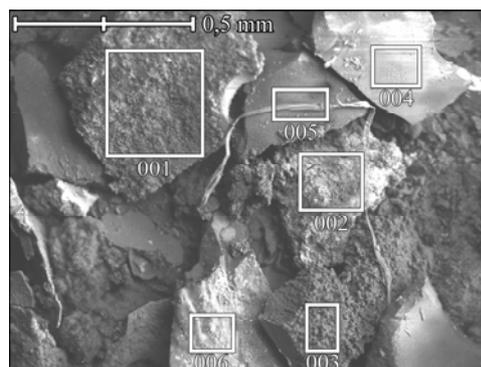


Рис. 7. Микрофотографии углеродных пленок, полученных при обработке отведенных смесей сопутствующих газов, которые образуются при электролизной обработке гексана. Область 004: C – 100%. Область 012: C – 14,8%; Si – 23,3%; O – 27,6%; Na – 34,3%.

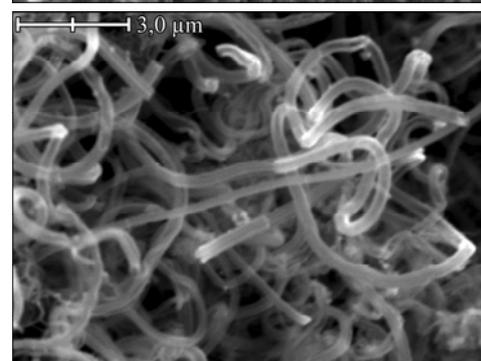
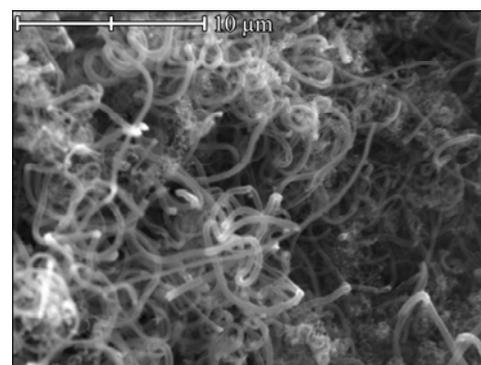


Рис. 8. Микрофотографии углеродных волокон, полученных при обработке газов, образующихся при электролизной обработке керосина.

Для двух пар исходных жидкостей пентан-циклопентан и гексан-циклогексан наблюдается следующая ситуация. При переходах от пентана к циклопентану (3→4) и от гексана к циклогексану (5→6) (ациклические – циклические насы-

ценные углеводороды), которые происходят в каждой паре при одинаковом количестве атомов углерода, с увеличением числа С-С связей наблюдается ступенчатое повышение практического выхода наноглерода из отведенных газов. При переходе от циклопентана к гексану (циклический – ациклический насыщенный углеводород) при одинаковом количестве С-С связей с увеличением числа атомов углерода, наоборот, имеет место ступенчатое снижение практического выхода из образующихся газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор сырья для электроразрядной обработки – органических жидкостей, отличающихся строением молекул, позволяет получать разные углеродные наноматериалы и смеси газов различного состава. Пиролиз образующихся смесей газов приводит к избирательному осаждению определённых видов углеродных наноматериалов на подложках из разных материалов.

Установлено, что в зависимости от строения молекулы сырья для насыщенных углеводородов, которые относятся к классу алканов и циклоалканов, резкое повышение выхода УНМ при электроразрядной обработке жидкости наблюдается при увеличении числа атомов углерода и равном количестве С-С связей (циклопентан→гексан) или при увеличении числа С-С связей и равном количестве атомов углерода (пентан→циклопентан, гексан→циклогексан). Практический выход УНМ при пиролизе газов, образованных вследствие электроразрядной обработки насыщенных углеводородов, при одинаковом количестве С-С связей с увеличением числа атомов углерода ступенчато снижается, а при одинаковом количестве атомов углерода при увеличении числа С-С связей ступенчато повышается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyushevskaya A.P., Tsolin P.L., Petrichenko L.A. and Smal'ko A.A. Production of Carbonic Nanomaterials in the Course of Electrodisharge Treatment of Organic Liquids. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 145–153.
2. Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Ющишина А.Н. Электроразрядная обработка спиртов с целью получения углеродных наноматериалов. *Электронная обработка материалов.* 2009, **45**(6), 80–85.
3. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноглерода методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов.* 2007, **43**(4), 46–52.
4. Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Тихонович В.В., Грипачевский А.Н. Трибологические свойства наноглерода, полученного электроразрядным методом. *Электронная обработка материалов.* 2009, **45**(4), 30–37.
5. Патент 66524 Украина, МПК (2011.01) C01 B31/00. Установа для получения углеродных наноструктур. Цолин П.Л., Кускова Н.И., Петриченко С.В., Малушевская А.П., Зубенко А.А., Хайнацкий С.А. № u201106996, Заявл 03.06. 2011; Опубл. 10.01.2011; Бюл. №1.

Поступила 27.02.12

Summary

The paper deals with an experimental investigation of the dependence of output powder-like products in the process of continuous electrodischarge synthesis of carbon nanomaterials and pyrolytic treatment of concomitant gas mixtures on the structure and properties of raw materials – liquid organic compounds – alcohols, acyclic and cyclic saturated hydrocarbons.

Теоретические предпосылки к расчету электроконвективного теплопереноса

Ф. П. Гросу, М. К. Болога, Ал. М. Болога

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

Приводятся краткий анализ состояния проблемы теплопереноса в аспекте его интенсификации, а также расчет соответствующих теплообменников, принцип действия которых основывается на использовании резконеоднородных электрических полей и наличии коронного разряда. На примере электрического фильтра рассмотрены особенности электроконвективного теплообменника, основанного на действии коронного разряда. Сформулированы основные задачи, возникающие при расчете теплообменного аппарата в плане определения выходных характеристик – температуры как функции от времени в случае теплообмена или концентрации дисперсной фазы при массопереносе. Получено рабочее уравнение и найдены соответствующие частные решения, анализ и применение которых позволили решить поставленные задачи.

УДК 665:37.014

ВВЕДЕНИЕ

Расчет теплопереноса и соответствующих аппаратов, помимо геометрических, предполагает определение физических характеристик, среди которых первостепенными являются временные зависимости температуры $T(t)$ жидкости и/или концентрации $\varphi(t)$ дисперсных частиц в случае массопереноса. Эти характеристики можно определить как усредненные по объему теплоносителя за вычетом объема пограничных слоев (ПС), где обычно происходят резкие изменения как температуры, так и концентрации. При этом, ввиду интенсивного перемешивания среды, при конвективном теплопереносе усредненные величины практически будут совпадать с выходными (см. рис. 1, «Выход»). Автоматически возникает и задача об установившихся (при $t \rightarrow \infty$) режимных значениях. В работе рассматриваются эти и другие вопросы, связанные с нестационарным переносом тепла и массы, имеющие отношение к расчету теплообменных аппаратов и их эксплуатации.

Большей частью расчет аппарата сводится к анализу происходящих в нем процессов, в нашем случае – усложненных наличием электрического поля, применяемого в целях их интенсификации. Ввиду такой специфики процессы носят электроконвективный характер; при этом рабочие среды должны быть диэлектрическими (идеальными или слабопроводящими), допускающими присутствие полей достаточно больших напряженностей ($E \sim 1$ кВ/см и более). Такие поля приводят к электрогидродинамическим (ЭГД) течениям [1], известным еще под названием электроконвективных [1, 2], благодаря которым переносные процессы и претерпевают существенную интенсификацию.

Специфика интенсифицирующего воздействия электрических полей на теплообменные процессы, в частности теплообменные, его причины и закономерности отражены в многочисленных работах, среди которых укажем публикации по теплообмену самих первооткрывателей эффекта [3–7], обзоры [8, 9], монографию [10], а также работы [11–13]. По тематике последняя относится не к традиционно рассматриваемым в электрогидродинамике рабочим средам (диэлектрическим), а к магнитной жидкости (МЖ). В плане применения совместных воздействий на среды в различных прикладных и научно-познавательных целях электрического и магнитного полей данная работа может играть роль связующего звена между электрогидродинамикой и магнитогидродинамикой (МГД). Действительно, постоянное электрическое поле является существенным фактором интенсификации теплоотдачи магнитной жидкости [13], а магнитное поле оказывает магнитогидродинамическое воздействие на МЖ. Следовательно, напрашивается вывод о возможном суммарном и своеобразном ЭМГД эффекте при одновременном наложении на магнитную жидкость электрического и магнитного полей [14]. Это, однако, в перспективе, а здесь коснемся влияния электрического поля на теплообмен в МЖ как на один из многочисленных примеров, специфичных для ЭГД процессов.

Электрические поля оказывают существенное влияние и на массоперенос, например при электрической фильтрации [15], что объясняется как электрической зарядкой дисперсных частиц, так и сопутствующими ЭГД явлениями. Эти и другие вопросы, в частности, сложного теплопереноса при конденсации паровоздушной смеси в электрическом поле, были и продолжают

оставаться предметом наших исследований [16]. Один из выводов состоит в том, что процессы тепломассопереноса, вопреки сложности описывающих их уравнений, допускают сравнительно простую и вместе с тем общую физико-математическую трактовку. Эту трактовку можно принять не только как модель для физического объяснения и обоснования наблюдаемых на опыте явлений и фактов, но и в качестве теоретических предпосылок при расчете тепломассообменников.

В дальнейшем понадобится знание конструктивных особенностей тепломассообменников, в связи с чем рассмотрим типичный пример электрического фильтра [15]. В нем применяется система электродов, благоприятствующая возникновению «коронного» разряда как главного фактора, приводящего к наблюдаемым явлениям. Выбор этого фактора в качестве примера не случаен, поскольку он не только наиболее эффективный и легко реализуемый, но и наиболее часто встречаемый в ЭГД тематике в целом [17].

1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОТЕПЛОМАССОБМЕННИКА, ОСНОВАННОГО НА ЯВЛЕНИИ «КОРОННОГО» РАЗРЯДА

Традиционно на тепломассоноситель накладывается электрическое поле плоскопараллельного или цилиндрического конденсатора, или какой-либо другой системы электродов. Разумеется, эффект влияния поля на тепломассоперенос оказывается различным, поэтому на практике весьма важен выбор системы электродов. В литературе, в частности [10], встречается много опытных данных по теплообмену в электрических полях различных геометрических конфигураций. Их анализ привел к выводу о том, что наиболее эффективными электротеплообменниками оказались те, в которых используется «коронный» разряд. Аналогичные выводы сделаны при анализе работ по электрической фильтрации [15]. Понятие коронного разряда (КР), присущего газам, авторами распространено и на случай неидеальных диэлектрических (слабопроводящих) жидкостей, их рассмотрением в основном и ограничимся. Основанием для такого расширения понятия КР служат два обстоятельства: его пороговые и гидродинамические аспекты, в общих чертах аналогичные как для газов, так и для жидкостей. Действительно, в обоих случаях коронный разряд характерен для резко неоднородных электрических полей при наличии порога возникновения по электрическому напряжению (U_{cr}) и сопровождается ярко выраженными ЭГД явлениями, известными в литературе под названием электрического ветра (ЭВ) [18–20]. Физическая сущность этих явлений заключается в

том, что в резко неоднородных полях в окрестностях активных (заостренных) электродов возможны высокие напряженности поля E , достаточные для осуществления актов ионизации не только в газах, но и жидкостях. При этом носители зарядов, противоположные знаку активного электрода, нейтрализуются на нем или перезаряжаются. В обоих случаях это приводит к возникновению в достаточно обширной зоне за пределами узкого «коронирующего» слоя, непосредственно прилегающего к поверхности электрода, свободных объемных зарядов с отличной от нуля объемной плотностью ($\rho \neq 0$), взаимодействие поля с которыми в диэлектрической жидкости или газе и приводит к наблюдаемым ЭГД явлениям (ЭВ).

Физико-математическая интерпретация сказанного в классическом приближении [18] достаточно проста. В общей формуле для удельной электрической проводимости вне коронирующего слоя ограничиваются лишь слагаемым, которому соответствуют носители электрических зарядов знака активного электрода, что приводит к следующей формуле для плотности тока при КР:

$$\mathbf{j} = k\rho\mathbf{E}. \quad (1)$$

Отсюда в ЭГД приближении – «вмороженности» этих зарядов в жидкости – следует столь же простая и важная формула для движущей силы ЭГД явлений:

$$\mathbf{f} = \rho\mathbf{E} = \mathbf{j}/k, \quad (2)$$

где k – подвижность носителей знака активного электрода. Примечательность этой формулы состоит в том, что она показывает: именно ток через систему должен быть определяющей характеристикой ЭГД явлений при коронном разряде. Более точные численные расчеты приведены в работе [21], однако классическое приближение хорошо зарекомендовало себя на практике, о чем свидетельствуют многочисленные опытные данные по теплообмену в условиях коронного разряда [10].

Вернемся к конструктивным особенностям электротепломассообменников, принцип работы которых основывается на формулах (1) и (2). В наиболее распространенных случаях – цилиндрического конденсатора, применяемого, например, к тепломассопереносу при конденсации паровоздушной смеси в электрическом поле, или системы электродов «пластина–проволака», используемой при электрической фильтрации (ЭФ) жидких диэлектриков с целью получения сильных полей, применялись проволоки сравнительно больших диаметров (1,0÷2,0) мм, но с перфорированной эмалевой изоляцией [22, 23]. В пер-

форированных местах при подаче на систему высокого напряжения возникают большие напряженности поля, необходимые и достаточные для появления коронирования.

Одновременно с коронированием от перфорированных мест возникают и струйные ЭГД течения, «бьющие» в сторону противоиэлектрода. Средняя скорость ЭВ в струе может быть вычислена по формуле [10]:

$$v = c \cdot \frac{v}{l} \cdot \left(\frac{j l^3}{k \gamma V^2} \right)^{m=(1 \rightarrow 0,5)}, \quad (3)$$

где $v = \eta/\gamma$ – кинематическая вязкость; l – характерный размер коронирующей области (ширина перфорации); γ – массовая плотность среды; c – коэффициент пропорциональности ($c \sim 1$). Показатель степени m уменьшается от 1 до 0,5 по мере развития ЭВ от ламинарного режима до турбулентного. Из формулы (3) видно, что выражение

$$\text{Re}_E = \left(\frac{j l^3}{k \gamma V^2} \right)^{m=(1 \rightarrow 0,5)} \quad (4)$$

играет роль «электрического» числа Рейнольдса для рассматриваемых ЭГД течений, которое является одной из фундаментальных характеристик не только интенсивности ЭГД явлений в целом при униполярной проводимости (КР – частный случай), когда применимы формулы (1) и (2), следовательно, (3) и (4), но и электроконвективного теплопереноса в этих условиях [24].

Заметим, что конструктивные особенности электродной системы теплообменников не исчерпаны. Схематически конструкция электрофильтра приведена на рис. 1 [15], из которого видно, что к верхнему проволочному электроду 1 , играющему роль источника униполярных электрических зарядов, ввиду наличия на нем перфораций 3 , подключается высокое напряжение, как правило, отрицательной полярности из-за незначительно большего эффекта воздействия поля на электрическую очистку (ЭО). По понятным причинам этот электрод носит название эмиттера. Вблизи нижнего электрода вмонтирована система дополнительных электродов в виде небольших вертикальных металлических пластинок (перегородок) 4 , заизолированных от электродов, потому воспринимающих постоянный потенциал согласно распределению поля в их окрестностях. Эти электроды с так называемыми «плавающими» потенциалами служат ловушками для частиц и вместе с заземленным пластинчатым электродом 2 в основании конструкции образуют коллектор, занимающий некоторую область толщиной ξ (« ξ – слой»). На каждую частицу действует, помимо электрической

кулоновской силы qE , еще и сила тяжести $m_0 g$, где q и m_0 – заряд и масса частиц соответственно.

Если в схеме рис. 1 условно заменим поток частиц потоком тепла, а коллектор частиц – на нагреватель или охладитель (в случае гомогенной жидкости), то получим разновидность схемы теплообменника. Только коллектор частиц, как следует из рисунка, конструктивно входит в межэлектродное пространство, в то время как нагреватель или охладитель, очевидно, должны быть заизолированы от поля и вынесены за его пределы (« ξ -слой» должен будет находиться с нижней стороны пластинчатого электрода 2).

Несколько проще представляется теплообменник типа цилиндрического конденсатора для исследований, например теплопереноса при конденсации паровоздушной смеси [22]. Эмиттером являлся центральный вертикальный электрод с перфорированной эмалевой изоляцией. Внешний цилиндрический электрод в одном конструктивном варианте охлаждался воздушным потоком, в другом – циркулирующей в «рубашке» анода охлаждающей жидкостью (трансформаторное масло). Электрический струйный ветер от центрального электрода «дул» в радиальном направлении и переносил тепло и влагу. Расчеты в данном случае имеют свою специфику [16, 22].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ПО РАСЧЕТУ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

Физически более наглядным и изученным представляется случай массопереноса, и в постановочном плане целесообразно с него начать рассмотрение. В качестве принципиальной расчетной конструкции примем схему рис. 1, из которого следует, что все пространство ЭФ условно может быть разделено на две зоны: коллектора толщиной ξ и эмиттера толщиной $(l - \xi)$. Величины, относящиеся к первой зоне, обозначим индексом «1», ко второй – «2». Поскольку пробы для замеров берутся из зоны 2 (см. рис. 1, «Выход»), то этот индекс отнесем к искомым величинам. Задача в общих чертах ставится следующим образом. Дана концентрация дисперсной фазы («загрязнений») на входе в электрофильтр $\bar{\varphi}_0$. Требуется найти (рассчитать): 1) зависимость концентрации от времени на выходе из ЭФ $\bar{\varphi}_2(t)$, если $\bar{\varphi}_2(t)|_{t=0} = \bar{\varphi}_0$; 2) связь между концентрацией $\bar{\varphi}_2(t)$ и параметрами задачи, в том числе отражающими влияние электрического поля на ЭО; 3) установившуюся концентрацию по истечении достаточно большого интервала времени $\bar{\varphi}_2(t)|_{t \rightarrow \infty} = \bar{\varphi}_\infty$; 4) время t_1 , необходимое для достижения требуемой величины концентрации $\bar{\varphi}^{(1)}$,

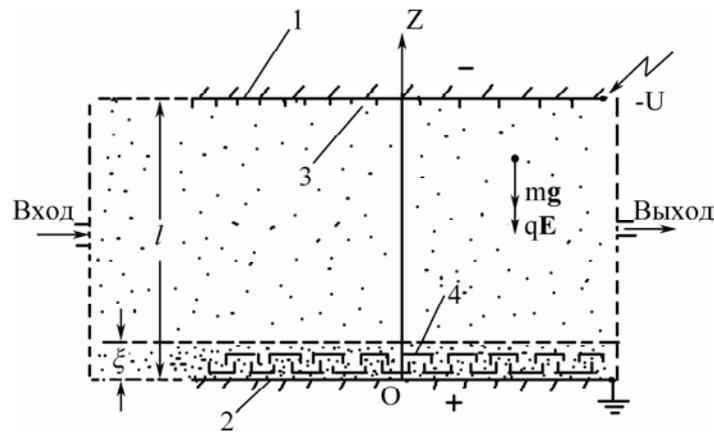


Рис. 1. Принципиальная конструкция электрофильтра.

то есть такое, что $\bar{\varphi}_2(t)|_{t=t_1} = \bar{\varphi}^{(1)} < \bar{\varphi}_\infty$; 5) на основе полученной общей зависимости по пунктам 1), 2) оптимизировать процесс по наибольшему дебиту и минимальному времени очистки; 6) дать рекомендации по подбору конструктивных и полевых параметров массообменного аппарата.

Такая постановка частных задач, как и их решения, возможна для двух гидромеханических режимов. Первый – гидростатический, когда обрабатываемая жидкость вводится в электрофильтр через «вход» (рис. 1) при закрытом «выходе». По заполнению ЭФ закрывается «Вход», и начинается обработка жидкости путем подачи заданного высокого напряжения U . Таким образом, массоперенос проходит в статическом режиме условно – при нулевом дебите среды через ячейку ($Q = 0$). При этом жидкость в аппарате отнюдь не будет находиться в гидростатическом равновесии, напротив, в ней будет происходить электрическая конвекция (ЭК). Из ячейки через выходной патрубок берутся лишь незначительные пробы для измерения концентрации дисперсных частиц через определенные интервалы времени (5 мин). Вторым режим – гидродинамический (проточный), при отличном от нуля дебите ($Q \neq 0$), когда обработка ведется при непрерывном вынужденном течении жидкости через ячейку. Очевидно, чем больше скорость течения, то есть дебит, тем хуже качество фильтрации (тем больше остаточная концентрация), так как за время прохождения жидкости через ЭФ она не успевает пройти достаточно полную обработку, а в пределе при стремящемся к нулю дебите ($Q \rightarrow 0$) приходим к статическому режиму. Следовательно, статический режим обеспечивает на выходе из ЭФ более качественные пробы по ЭО, однако проточный имеет очевидные преимущества непрерывного процесса. Выбор того или иного режима обработки зависит в первую очередь от требований к качеству очистки и других

факторов. Аналогичны постановки рассматриваемых задач и в случае теплообмена.

Математическую формулировку задачи начнем с получения уравнения для искомых величин $\bar{\varphi}_2(t)$ и $\bar{T}_2(t)$. Применительно к массопереносу в ЭФ (рис. 1) требуемое уравнение получено в [15]:

$$\frac{d\bar{\varphi}_2(t)}{dt} = A_1 \bar{\varphi}_2(t) + B_1 \cdot \varphi_0, \quad (5)$$

где

$$A_1 \equiv -(w + B_1)/(l - \xi);$$

$$B_1 \equiv [(\alpha - \mu \cdot w) \cdot (l/\xi)]/(l - \xi), \quad (6)$$

причем

$$w \equiv \frac{b|q|j}{\sigma} + v + m_0 g b \quad (7)$$

– величина суммарной эффективной скорости движения жидкости в направлении к коллектору (речь идет о струйных течениях); первое слагаемое (7) представляет сквозную скорость частиц, обусловленную кулоновской силой, действующей на частицу; b – ее подвижность; q – электрический заряд; $E = j/\sigma$; j – плотность тока разряда; σ – удельная электропроводность; v – «эффективная» скорость электрического ветра (3); третье слагаемое – скорость оседания частиц под действием силы тяжести; μ – усредняющий (подгоночный) параметр $0 \leq \mu \leq 1$, $\alpha \equiv D_* / \delta$; D_* – обобщенный коэффициент диффузии [15]:

$$D_* \equiv D + \frac{b m_0 \cdot j^2}{\gamma \cdot \sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right|, \quad (8)$$

где второму слагаемому в (8) приписан смысл «электрического» коэффициента диффузии, обозначаемый

$$D_e \equiv \frac{b m_0 \cdot j^2}{\gamma \cdot \sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right|, \quad (9)$$

где $\tau = \varepsilon/\sigma$ – время электрической релаксации среды, как смеси; b – подвижность частиц, определяемая из формулы Стокса [25]:

$$b = 1/(6\pi\eta r). \quad (10)$$

Зная эту величину, обычный коэффициент диффузии можно найти по формуле Эйнштейна:

$$D = kTb = kT/(6\pi\eta r), \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура среды; r – радиус частиц.

Таким образом, в рамках представленных формул (5)–(11) массопереносная часть постановки задачи осуществлена. Переходя к тепловой, ограничимся принципиально необходимыми сведениями о происходящих процессах. Цель состоит в получении уравнения для \bar{T}_2 , аналогичного (5). Для этого исходим из общего уравнения конвективного теплообмена [25, 26]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)T = a\nabla^2 T + \varepsilon_q, \quad (12)$$

где a – коэффициент температуропроводности среды; ε_q – интенсивность внутренних источников тепла, например джоулева нагрева жидкости, предполагаемая постоянной по объему и во времени. Чтобы найти температуру \bar{T}_2 на выходе из теплообменника, интегрируем (усредняем) уравнение (12) по всему объему жидкости V :

$$\frac{d\bar{T}}{dt} + \overline{(\mathbf{v}\nabla)T} = a\overline{\nabla^2 T} + \varepsilon_q; \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{T} &\equiv (1/V) \cdot \int_{(V)} T \cdot dV; \\ \overline{\nabla^2 T} &= (1/V) \cdot \oint_{(S)} (\partial T / \partial n) \cdot dS; \\ \overline{(\mathbf{v}\nabla)T} &= (1/V) \cdot \oint_{(S)} v_n T \cdot dS. \end{aligned} \quad (14)$$

При получении последних двух формул (14) воспользовались теоремой Гаусса–Остроградского. Считая весь объем жидкости заполненным, а ограничивающие его стенки непроницаемыми ($v_n \equiv 0$), последним интегралом в (14) пренебрегаем. Предпоследний же равен нулю на теплоизолированных участках поверхности и отличен от нуля на нагреваемых или охлаждаемых участках, на которых образуются пограничные тепловые слои некоторой толщиной δ . Поэтому этот интеграл

$$\begin{aligned} \overline{(\mathbf{v}\nabla)T} &= (1/V) \cdot \oint_{(S)} (\partial T / \partial n) \cdot dS \approx \\ &\approx -(1/V) \cdot S \cdot (\bar{T}_2 - T_s) / \delta, \end{aligned} \quad (15)$$

первый

$$\begin{aligned} \int_{(V)} T \cdot dV &= \int_{(V_2)} T \cdot dV + \int_{(V_1)} T \cdot dV = \\ &= \bar{T}_2 \cdot V_2 + \bar{T}_1 \cdot V_1. \end{aligned} \quad (16)$$

В силу неравенства $V_2 \gg V_1$ (при \bar{T}_1 и \bar{T}_2 одного порядка) интегралом по объему ПС (V_1) можем пренебречь. Тогда из (13) с учетом $V_2 \approx V$ следует

$$\frac{d\bar{T}_2}{dt} = A_2 \cdot \bar{T}_2 + B_2, \quad (17)$$

где введены обозначения:

$$A_2 = -\frac{aS}{V\delta}; B_2 \equiv \frac{aS}{V\delta} \cdot T_s + \varepsilon_q \equiv -A_2 \cdot T_s + \varepsilon_q. \quad (18)$$

В приведенных формулах S означает площадь участков с отличной от нуля нормальной составляющей теплового потока, T_s – температура «стенки».

Как видно из (5) и (17), решение вопроса о выходных характеристиках теплообменников ($\bar{\Phi}_2(t)$ и $\bar{T}_2(t)$) сводится к линейному уравнению общего вида

$$dy/dt = Ay + B, \quad (19)$$

где роль функции $y(t)$ играют либо $\bar{\Phi}_2(t)$ – в случае массопереноса, либо $\bar{T}_2(t)$ – при теплообмене, а коэффициентами A и B служат пары коэффициентов (A_1, B_1) либо (A_2, B_2) соответственно.

Уравнение (19) представляет ту самую модель, о которой шла речь выше, и она присуща многим физическим процессам, и в первую очередь релаксационным. Постоянные A и B отражают все их характерные особенности. Применительно к конвективному теплообмену уравнение типа (19) получается благодаря двум физическим обстоятельствам. Во-первых, при теплообмене этого типа происходит достаточно сильное перемешивание рабочей жидкости, выравнивающее температуры или концентрации, усредненные по объему, которые и предстоит отыскать по п. 1), 2) намеченной выше общей постановкой задач. Во-вторых, резкое изменение этих величин лишь в пограничных слоях обмена позволяет применить идеи теории пограничного слоя, которые, вообще говоря, и приводят к линейной зависимости правой части (19) от искомой функции $y(t)$ (температуры или концентрации).

Заметим, что преобразование уравнений конвективного теплообмена для средних по объему значений искомых функций возможно и по-другому. Ограничимся случаем рис. 1. Предположим, что речь идет не о потоке частиц, направленных от верхнего электрода к нижнему, а о конвективном потоке тепла, усредненного по

горизонтальным координатам, который, будучи направленным сверху вниз и имея постоянную скорость u , на границе с коллектором ($z = \xi$) приведет к образованию определенного пограничного слоя. С учетом отрицательного направления скорости u при перечисленных выше условиях уравнение (12) примет такой же вид, как и уравнение диффузии:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = u \frac{\partial T}{\partial z} + a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon_q. \quad (20)$$

В основном ядре течения частные производные справа в (20) малы, а в пограничном слое велики и согласно представлениям теории ПС их аппроксимируем формулами [25]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial z} &\approx \alpha_1(T - T_s); \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \approx \alpha_2(T - T_s); \quad \alpha_1 \sim 1/\delta; \\ \alpha_2 &\sim 1/\delta^2. \end{aligned} \quad (21)$$

Подстановка (21) в (20) и последующее усреднение полученного уравнения по координате z приведут к виду уравнения (19) относительно температуры на границе ПС, которую приближенно можно принять за искомую. Интересно отметить, что аппроксимации (21) могут быть растолкованы и как следствия закона Ньютона для теплообмена между поверхностью твердого тела (стенкой) и потоком жидкости, так что приведенные формулы представляются естественными.

Случаи массопереноса в задачах о фильтрации несколько по-другому, но аналогично рассмотрены в работе [23]. Там же решается уравнение (5) с коэффициентами (6), (7) и приводится анализ решения.

Встречаются еще важные для приложений задачи, которые сводятся к уравнениям типа (19), например, в работе по теплоотдаче к МЖ [13], а также задача о теплопереносе при электрообработке молочной сыворотки с целью получения белковых концентратов и превращения лактозы в лактулозу [27].

Отметим важное обстоятельство: казалось бы, приведенные уравнения не отражают факторов влияния электрических полей на тепло-массоперенос. Однако такое влияние неявно отражено в толщине пограничного слоя δ , которая напрямую связана с числом Рейнольдса. При этом не важно, какой природы оно, в частности в нашем случае – «электрическое», даваемое формулой (4). Согласно теории ПС толщина слоя δ обратно пропорциональна корню квадратному из числа Рейнольдса, в данном случае «электрического»:

$$\delta = F(\text{Pr}) \cdot \text{Re}_E^{-1/2}, \quad (22)$$

где коэффициентом пропорциональности служит некоторая функция числа Прандтля, обычно обратно пропорциональная корню кубическому из этого числа [25], то есть $F(\text{Pr}) \sim \text{Pr}^{-1/3}$. Таким образом, имеется прямая зависимость средней температуры от полевых параметров посредством электрического числа Рейнольдса, однако в подстановке (20) в (21) и непосредственно через скорость u . Учитывая частое применение уравнения (19), остановимся на его решениях в плане влияния коэффициентов A и B .

3. ОСОБЕННОСТИ ВЫХОДНЫХ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

Применительно к тепло-массопереносу независимой переменной является время t , а функциями $y(t)$ – либо температура $\bar{T}_2(t) > 0$, либо концентрация $\bar{\varphi}_2(t) > 0$, которые примем положительными согласно физическому смыслу. Условие однозначности для уравнения (19) – только начальное:

$$y(t)|_{t=0} = y_0 > 0. \quad (23)$$

При условии (23) решение уравнения (19) для общего случая параметров A и B имеет вид

$$|y(t) + (B/A)| = |y_0 + (B/A)| \cdot \exp(A \cdot t). \quad (24)$$

Равенство (24) для абсолютных величин распадается на два обычных:

$$y(t) = -p + (y_0 + p) \cdot \exp(A \cdot t) \quad (25)$$

при

$$(y + p)(y_0 + p) > 0 \quad (26)$$

и

$$y(t) = -p - (y_0 + p) \cdot \exp(A \cdot t) \quad (27)$$

при

$$(y + p)(y_0 + p) < 0,$$

где введено обозначение

$$p \equiv B/A. \quad (28)$$

Прежде всего отметим тривиальное решение уравнения (24):

$$y(t) = -p = y_0 = -B/A \text{ при } y_0 + p = 0, \quad (29)$$

когда процесс вовсе не идет, и в дальнейшем оно не будет нас интересовать. Заметим, что решение (27) не удовлетворяет начальному условию (23), поэтому оно также выпадает.

Дальнейшему анализу подлежит решение (25) вместе с условием (26), сводящимся к рассмотрению знаков коэффициентов A и B и их количественного соотношения. В свою очередь эти параметры вытекают из физической природы рассматриваемых процессов тепло- и массопере-

носа с учетом наличия электрического поля. Однако эти специфические вопросы пока не затрагиваем, ограничиваясь общим анализом (25), (26), а при необходимости – и исходного уравнения (19) без конкретизации физических аспектов результатов, которые заслуживают отдельного анализа.

Найдем частные случаи решения (25) при условии (26), рассмотрев три из них.

1. $A = 0$. Полагая в (25) $A = 0$ с учетом (28), (29), получаем неопределенность $(\infty - \infty)$, которую раскроем, заменив при $A \rightarrow 0$ в (25) экспоненту на эквивалентную ей величину $(1+At)$. Вычислив соответствующий предел, получим

$$y(t) = y_0 + Bt, \quad (30)$$

что непосредственно вытекает и из уравнения (19), положив $A = 0$ и решив полученное уравнение.

На основе (30) рассмотрим следующие подслучаи:

1.1. $B = 0$ – тривиальный, $y(t) = y_0 = \text{const}$, уже анализирован.

1.2. $B > 0$ – функция (30) неограниченно возрастает, что может иметь место при теплопереносе – при непрерывном нагреве среды и недостаточно интенсивном теплоотводе. При массопереносе речь может идти об обратном процессе – загрязнении среды, если, к примеру, процесс очистки провести с предварительно неочищенным электрическим фильтром (массообменником).

1.3. $B < 0$ – функция уменьшается от начального значения y_0 до нулевого за конечное время

$$t_0 = -y_0/B \equiv y_0/|B|. \quad (31)$$

Это указывает на то, что при теплообмене возможно охлаждение вплоть до нуля (условного), а при электроочистке в принципе возможна полная (100%) очистка за конечное время t_0 (31). Характерная особенность данного решения – его линейная зависимость от времени, что делает удобным сравнение теоретических выводов с экспериментальными данными.

Качественные графики всех рассмотренных подслучаев представлены на рис. 2.

2. $A > 0$. Исходным является уравнение (25). Возможны предыдущие подслучаи:

2.1. $B = 0$ – из (28) $\Rightarrow p = 0$, условие (26) выполняется ввиду $y_0 > 0$, и функция экспоненциально возрастает по простейшему закону:

$$y(t) = y_0 \cdot \exp(At), \quad (32)$$

что возможно при непрерывном внутреннем нагреве и отсутствии достаточно быстрого охлаждения среды; случай, аналогичный 1.2, только другой характер роста $y(t)$.

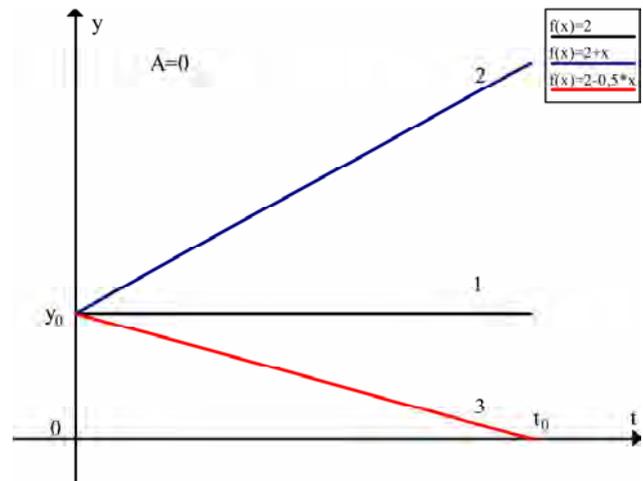


Рис. 2. Графики функции $y(t)$ при $A = 0$ и различных знаках B : 1 – $B = 0$; 2 – $B > 0$; 3 – $B < 0$.

2.2. $B > 0$ – согласно (28) $\Rightarrow p > 0$; условие (26) выполняется; функция неограниченно возрастает, следуя зависимости, формально совпадающей с более общей (25) при условии (26):

$$y(t) = -p + (y_0 + p) \cdot \exp(At), \quad (33)$$

аналогично зависимости (32), однако зависящей еще от одного параметра – p .

2.3. $B < 0$ – (28) $\Rightarrow p < 0$, в уравнении (25) для наглядности заменяем $p \equiv -|p|$. Получим:

$$y(t) = |p| + (y_0 - |p|) \cdot \exp(At). \quad (34)$$

Возможны подслучаи:

2.3.1. $y_0 > |p|$ – из (34) видна та же возрастающая зависимость, (26) выполняется.

2.3.2. $y_0 < |p|$ – формулу (34) перепишем следующим образом:

$$y(t) = |p| - (|p| - y_0) \cdot \exp(At). \quad (35)$$

Из (35) следует уменьшение по экспоненте величины функции от начального y_0 до нулевого значения за конечный промежуток времени:

$$t_0 = \frac{1}{A} \cdot \ln \frac{|p|}{|p| - y_0}. \quad (36)$$

Выводы к формуле (36) такие же, как и к (31), только в рассматриваемом случае имеет место не линейный спад рассматриваемых функций $\bar{T}_2(t)$ или $\bar{\Phi}_2(t)$, а экспоненциальный. Это означает, например, что полная очистка при условии 2.3.2 может быть достигнута быстрее, чем при – 1.2. Но в последнем случае время t_0 характеризуется только одним параметром – B . Во втором же – еще отношением p , что приводит к усложнению процесса, но при одновременном выигрыше во времени его протекания. На рис. 3 представлены

зависимости функции $y(t)$ для всех четырех рассмотренных подслучаев.

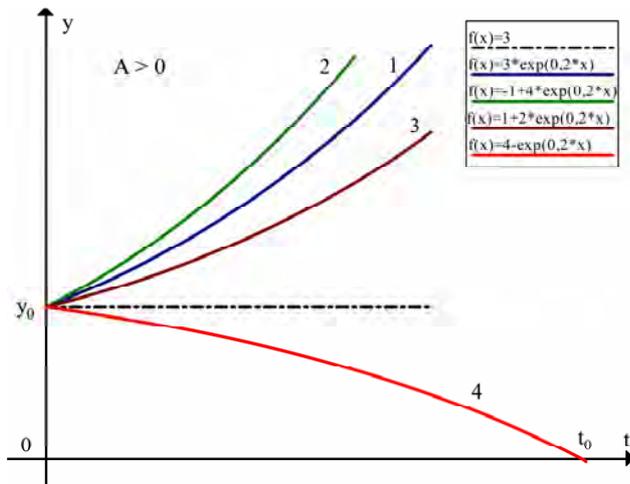


Рис. 3. Качественные зависимости функции $y(t)$ при $A > 0$ и различных знаках B : 1 – $B = 0$; 2 – $B > 0$; 3 – $B < 0$; $y_0 > |p|$; 4 – $B < 0$; $y_0 < |p|$.

3. $A < 0$. Это, по-видимому, наиболее важный и вместе с тем сложный случай, часто встречаемый на практике. Подставляя в (25) и (28) $A = -|A|$, находим равенства:

$$y(t) = -p + (y_0 + p) \cdot \exp(-|A| \cdot t); \quad p \equiv -B/|A| \quad (37)$$

при тех же условиях (26).

Как и выше, рассмотрим подслучаи:

3.1. $B = 0$ – (28) $\Rightarrow p = 0$ – убывающая по экспоненциальному закону функция

$$y(t) = y_0 \cdot \exp(-|A| \cdot t), \quad (38)$$

имеющая нулевую горизонтальную асимптоту, свидетельствующую о том, что, например, процесс полной ЭО может длиться сколь угодно долго. Следовательно, можно ставить вопрос о времени, необходимом для достижения наперед заданной степени очистки.

3.2. $B > 0$ – (28) $\Rightarrow p < 0$; заменяем $p = -|p|$ и из (37) получим:

$$y(t) = |p| + (y_0 - |p|) \cdot \exp(-|A| \cdot t). \quad (39)$$

Далее имеем:

3.2.1. $y_0 > |p|$ – зависимость (39) не меняется. Носит экспоненциальный убывающий характер, однако в отличие от (38) не с нулевой, а с отличной от нуля асимптотой $y(t) = |p|$, лимитирующей процесс снизу. Применительно к ЭО это означает невозможность полной очистки.

3.2.2. $y_0 < |p|$ – зависимость (39) перепишем в следующем виде:

$$y(t) = |p| - (|p| - y_0) \cdot \exp(-|A| \cdot t), \quad (40)$$

откуда видно, что функция (40) носит экспоненциальный возрастающий характер от y_0 до $|p|$.

3.3. $B < 0 \Rightarrow B = -|B| \Rightarrow p = |B|/|A| > 0$ – уравнение (37) остается без изменений, видоизменится формула для p , а искомая функция примет вид

$$y(t) = -p + (y_0 + p) \cdot \exp(-|A| \cdot t); \quad p = |B|/|A|. \quad (41)$$

Следовательно, функция экспоненциально убывающая, и, поскольку отрицательных значений принимать не может, убывает до нулевого значения за время

$$t_0 = (1/|A|) \cdot \ln[1 + (y_0 / p)]. \quad (42)$$

Соответствующие случаю $A < 0$ графики представлены на рис. 4.

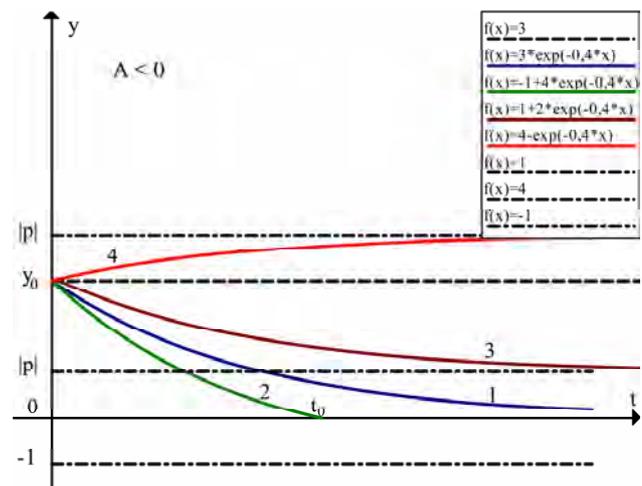


Рис. 4. Качественные зависимости функции $y(t)$ при $A < 0$ и различных знаках B : 1 – $B = 0$; 2 – $B < 0$; 3 – $B > 0$; $y_0 > |p|$; 4 – $B > 0$; $y_0 < |p|$.

Таким образом, исчерпаны всевозможные знаки и комбинации параметров задачи y_0 , A и B , при которых процесс тепломассопереноса, описываемого уравнением (19) с начальным условием (23), возможен. Ввиду сравнительно большого количества частных возможностей проведем их обсуждение и некоторую систематизацию.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И РЕШЕНИЕ ЧАСТНЫХ ЗАДАЧ

Представленные графики (рис. 2–4) можно разделить на две группы – возрастающих и убывающих зависимостей. Применительно к теплопереносу обе группы одинаково практически важные, так как конвективный теплообмен может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением среднеобъемной температуры теплоносителя. Применительно к массопереносу ограничимся задачами электрической фильтрации, когда со временем средняя по объему элек-

трофильтра концентрация только убывает. Перед расчетом того или иного теплообменника, сначала следует определиться с его назначением и остановиться на соответствующем виде характеристической кривой согласно рис. 2–4. Допустим, что требуется понижение температуры до условного нуля, то есть воспользуемся характеристиками, пересекающими ось времени, – это рис. 2 (прямая 3), рис. 3 (кривая 4) либо рис. 4 (кривая 2). Для этих целей рис. 2 (прямая 3) не подходит, поскольку рисунку соответствует $A = 0$, в то время как согласно формулам (18) A не может равняться нулю. Поэтому обращаемся к рис. 4 (кривая 2), которому соответствуют $A > 0$; $B < 0$; $p < 0$, а $y_0 < |p|$. Эти условия также не подходят ввиду $A < 0$ согласно (18). Не подходит и рис. 4 (кривая 2), так как $B < 0$, в то время как по той же формуле (18) $B > 0$. Общий вывод: в рамках предлагаемых моделей такая задача неразрешима, то есть температуру нельзя снизить до нуля. Математической модели (18) отвечают кривые 3 при $y_0 > |p|$ и 4 при $y_0 < |p|$. Поскольку нас интересует убывание температуры, то из этих двух случаев приемлема кривая 3, однако с ограничением снизу до асимптотического значения $|p|$. В других моделях как математических, так и конструктивных можно добиться любых знаков для A и B . Рассматриваемый подход анализа полученных аналитических зависимостей и графиков открывает большие возможности и, конечно, требует дальнейших уточнений и совершенствования.

Теперь обратимся к решению вопросов, сформулированных в п. 2; на первые – 1) и 2) ответы даны посредством формул (30)–(42) и графиков рис. 2–4. В указанных формулах косвенно отражены ответы и на другие вопросы, например о влиянии электрического поля на теплоперенос через толщину пограничного слоя согласно формуле (22) и другим, приведенным выше. Установившиеся значения искомых величин (концентрации, температуры) вытекают из представленных выше формул. Вопрос 4) о нахождении времени t_1 , необходимого для получения наперед заданного значения величины $y^{(1)}$, решается очевидным образом – по обратной функции, например для формулы (38):

$$t_1 = \frac{1}{A} \cdot \ln \frac{y_0}{y^{(1)}}.$$

Эта же формула позволяет решить вопрос и об оптимальных условиях достижения наилучшего эффекта (очистки) путем анализа физических параметров, фигурирующих в ней, а также оценить параметры аппарата, в том числе полевые и конструктивные.

На основе полученных результатов представляется возможным сделать следующие выводы:

1. Кратко рассмотрено состояние вопроса о теплопереносных процессах под воздействием внешних электрических полей. Подчеркивается особая роль коронного разряда, с позиций которого обосновывается интенсифицирующее воздействие электрических полей на тепло- и массоперенос.

2. На примере электрического фильтра проанализированы особенности конвективного теплопереноса в теплообменниках, работающих на основе использования коронного разряда.

3. Сформулированы основные задачи по расчету теплообменников, в том числе и в физико-математическом аспекте.

4. Получено уравнение по расчету выходных характеристик теплообменников, температуры теплоносителя на выходе из аппарата и концентрации дисперсной фазы в случае массопереноса.

5. Проанализированы частные решения рабочего уравнения и построены соответствующие их графики.

6. Обсуждаются полученные зависимости и рекомендации по расчету электроконвективных теплообменников.

7. Приведенные результаты, являясь теоретическими предпосылками к расчетам электрических теплообменников, заслуживают более глубокого теоретического осмысления и постановки новых задач в экспериментальном плане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов Г.А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*. М.: Наука, Физматгиз, 1979. 319 с.
2. Остроумов Г.А. Электрическая конвекция. *ИФЖ*. 1966, **10**(5), 683–695.
3. Senftleben H. A Hadrons and Nuclei. *Phys. Z.* 1931, **32**, 550–564.
4. Senftleben H., Braun W. Der Einflub Elektrischer Felder Auf Den W^a Rmestrom in Gasen. *Phys. Z.* 1936, **102**(7/8), 480–506.
5. Kronig R., Schwazz N. On the theory of Heat Transfer from a Wire in an Electric Field. *Appl. Sci. Res.* 1947, **A1**, 35–46.
6. Ahsmann G., Kronig R. The Influence of Electric Fields on the Convective Heat Transfer in Liquids. *Appl. Sci. Res.* 1951, **A3**(1), 83–91.
7. Мотулевич В.П., Петров Ю.Н., Макаренко И.И. Экспериментальное исследование конвективного теплообмена в электрических полях. *Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур*. М.: АН СССР, 1962.

8. Аладьев И.Т., Ефимов В.А. Интенсификация теплообмена в электрических полях. *ИФЖ*. 1963, **6**(8), 125–132.
9. Бабой Н.Ф., Болога М.К., Семенов К.Н. Воздействие электрических полей на теплообмен в жидкостях и газах. *Электронная обработка материалов*. 1965, (1), 57–71.
10. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
11. Жакин А.И., Кузько А.Е. Расчет ЭГД-теплообменника. *Сб. докладов IX Международной научной конференции „Problems of Electrophysics and Electrohydrodynamics of Liquids (MPEEL)“*. г. С.-Петербург, 2009. С. 44–47.
12. Самусенко А.В., Серпутыко А.М., Стишков Ю.К. Особенности теплообменных устройств на основе электрического ветра в воздухе. *Proceedings of 10-th International Conference on "Modern Problems of Electrophysics and Electrohydrodynamics of Liquids"*, Saint Petersburg, 25–28 June, 2012. С.132–134.
13. Шаталов А.Ф., Попов А.А., Кожевников Е.М. Электроконвективные потоки диэлектрических жидкостей, охлаждающих тонкий нагреватель. *Вестник СевКавГТУ. Серия физико-химическая*. Ставрополь. 1999, **3**, 66–70.
14. Ткачева Е.С., Закиян А.Р., Диканский Ю.И. Неустойчивость жидкой диэлектрической полосы в магнитной жидкости под действием магнитного и электрического полей. *Proceedings of 10-th International Conference on "Modern Problems of Electrophysics and Electrohydrodynamics of Liquids"*, Saint Petersburg, 25–28 June 2012. С. 86–87.
15. Grosu F.P., Bologa M.K., Leu V.I. and Bologa Al.M. Time Dependence of the Mass Transfer During Electro-separation. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2012, **48**(3), 253–259.
16. Болога М.К., Гросу Ф.П., Поликарпов А.А., Моторин О.В. Конденсация парогазовой смеси в электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(3), 57–60.
17. Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей. *Сборник докладов X Международной научной конференции 25–28 июня 2012 года*. Санкт-Петербург. СПб.: СОЛО, 2012. 290 с.
18. Капцов Н.А. *Электрические явления в газах и вакууме*. М.: Гостехиздат, 1950.
19. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. Долгопрудный, 2009. 736 с.
20. Петриченко Н.А. *Электрический ветер в изолирующих жидкостях*. Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Ленинград, ЛГУ, 1973.
21. Ватажин А.Б., Лихтер В.А., Улыбышев К.Е. «Ионный ветер» в коронном разряде и его взаимодействие с внешним потоком. *Сборник докладов X Международной научной конференции „Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей“*. 25–28 июня 2012 года. Санкт-Петербург. СПб.: СОЛО, 2012. С. 44–46.
22. Bologa M.K., Grosu F.P., Polikarpov A.A. and Motorin O.V. Condensation of a Gas-vapor Mixture under the Conditions of a Corona Discharge. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(4), 340–343.
23. Grosu F.P., Bologa M.K., Leu V.I. and Bologa Al.M. Electrical filtration of dielectric liquids from semiconducting and conducting particles. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(4), 318–328.
24. Гросу Ф.П. Термоэлектроконвективные явления и их прикладные аспекты. Автореф. дис. на соискание ученой степени докт. хаб. техн. наук. ИПФ АНМ, Кишинев, 2009.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. Наука, 1988. 733 с.
26. Лыков А.В. *Теория теплопроводности*. М.: Высшая школа, 1967. С. 600.
27. Врание Е.Г., Болога М.К., Гросу Ф.П. Теплоперенос при электрофизической обработке молочной сыворотки. *Электронная обработка материалов*. 2012, **48**(6), 74–79.

Поступила 21.03.12

Summary

A brief analysis of the state-of-the-art in the area of heat and mass transfer from the point of view of its intensification, as well as the design of the heat exchangers based on the use of strongly non-uniform electric field and the presence of corona discharge is presented. An electric precipitator is taken as an example for consideration of peculiarities of electroconvective heat and mass exchanger based on the principle of corona discharge. The main problems that arise in the design of heat and mass transfer exchangers are formulated. A working equation describing the above mentioned problems is obtained and the corresponding partial solutions are found.

Учет взаимодействия плазмы канала подводного электрического разряда с ударной волной, отраженной от стенки камеры

К. В. Дубовенко

*Николаевский государственный аграрный университет,
ул. Парижской Коммуны, 9, г. Николаев, 54010, Украина, e-mail: dubovenko2010@gmail.com*

В магнитогидродинамическом приближении выполнено моделирование искрового разряда, сформированного вдоль оси цилиндрической камеры, заполненной водой. Представлено сравнение результатов моделирования с данными известных исследований. Проанализировано пространственно-временное распределение давления и температуры в разрядной камере с учетом взаимодействия ударных волн, возбужденных искровым разрядом и отраженных от стенки камеры, с плазмой канала.

УДК 537.528: 621.314

ВВЕДЕНИЕ

В разрядно-импульсных установках различного применения по условиям технологических процессов канал разряда обычно формируется в камерах, имеющих конечные размеры. Возможно также использование многоэлектродных систем высоковольтных разрядно-импульсных установок. Если за время выделения запасенной энергии в плазме ударная волна, созданная разрядом в соседнем межэлектродном промежутке или отраженная от стенки камеры, успевает достичь канала, задача исследования взаимодействия плазмы сильноточного разряда с ударными волнами приобретает практический смысл. Анализ ранее выполненных исследований [1–6] свидетельствует о том, что учету пространственно-временного взаимодействия плазмы канала с ударными волнами в конденсированных средах не уделялось должного внимания.

Аналізу характеристик подводных электрических разрядов посвящен целый ряд публикаций. В исследованиях, результаты которых представлены в работах [7–11], изучались характеристики излучения, термодинамических свойств и коэффициентов переноса воды в широком диапазоне изменения термодинамических параметров от конденсированного состояния до плазменного. Основные положения теории плотной неидеальной низкотемпературной плазмы нашли развитие в работах [12–16]. Определены зависимости удельной электропроводности плазмы и давления от температуры и плотности (концентрации частиц) с учетом неидеальности плазмы [17].

Полученные данные послужили исходной информацией для создания расчетных моделей, в которых первоначально были приняты следующие основные допущения: однородность распределения характеристик по радиусу канала; несжимаемость жидкости, окружающей плазменный канал [18]. Первое допущение позволило не

рассматривать электродинамические и тепловые процессы в элементарных объемах области, занятой плазмой разряда, и описывать переходный процесс с использованием уравнения электрической цепи, в которой канал разряда является ее элементом с сосредоточенными параметрами. С помощью второго условия установлена приближенная зависимость между скоростью расширения канала и давлением в нем без рассмотрения пространственно-временных процессов за границей токопроводящей области.

В дальнейшем такой подход был развит в ряде работ, в которых была установлена взаимосвязь между давлением в канале и осредненной по его сечению электропроводностью плазмы [2]. Эти модели, удовлетворительно описывая ряд интегральных характеристик разряда (ток, напряжение, радиус), тогда еще не позволяли рассчитать гидродинамическое поле в объеме разрядной камеры. Область их применения для оценки давления в межэлектродном промежутке ограничивалась разрядами небольшой мощности, когда скорость расширения канала намного меньше скорости звука.

Отмеченные ограничения обусловили необходимость разработки моделей, в которых остается лишь одно основное допущение из двух, имеющихся в рассмотренных выше моделях, – однородность распределения характеристик по радиусу канала разряда. При этом совместное решение уравнения баланса энергии в канале разряда с уравнениями гидродинамики позволяет избежать второго допущения и таким образом с достаточной точностью описать поле давлений и движение жидкости за пределами токопроводящей области в межэлектродном промежутке. Модели, в которых реализован этот подход, были одномерными или двумерными [19–22]. Первоначально в них использовались экспериментально зарегистрированные зависимости кинематики расширения канала разряда [20] или эмпи-

рически установленный универсальный закон скорости ввода в него энергии [21]. В [23] реализована замкнутая модель, описывающая гидродинамические процессы за границей канала разряда в двумерном приближении, а энерговод в плазму рассчитывался с учетом уравнений электрической цепи разрядного контура. Рассмотренные модели позволили получить целый ряд теоретических результатов, нашедших важное практическое применение в области разрядно-импульсных технологий.

Вместе с тем следует отметить, что область применения всех рассмотренных моделей ограничена рядом условий. Например, их использование затруднено в тех задачах, в которых необходимо изучить процессы теплообмена излучением, взаимодействие плазмы канала с ударными волнами при разрядах в малых объемах. Результаты исследований однозначно свидетельствуют о том, что характеристики плазменного канала распределены неравномерно по его радиусу [19, 20, 24].

Для решения таких задач, очевидно, целесообразно всю область межэлектродного промежутка, включая и канал разряда, рассматривать в приближении сплошной среды с учетом взаимного влияния характерных для электрического разряда электродинамических, гидродинамических и термодинамических процессов, то есть в магнитогиродинамическом приближении. Аналогичный подход для исследования электрических разрядов в плотных газах оказался эффективным [6, 25]. Однако задача моделирования электрического разряда в конденсированной среде в магнитогиродинамическом приближении является более трудной ввиду сложных термодинамических зависимостей и транспортных коэффициентов при изменении фазового состояния вещества. Так, при использовании такого подхода в работе [26] введен ряд подгоночных коэффициентов в упрощенное уравнение состояния воды, зависимости удельной электропроводности и теплопроводности плазмы для удовлетворительного согласия расчетных значений с результатами конкретного эксперимента. В работе [27] при моделировании электрического разряда в приближении магнитной гидродинамики зарегистрировано слишком большое расхождение расчетной и экспериментальной зависимостей тока разряда от времени, что указывает на существенное нарушение энергобаланса в системе.

Решить задачу моделирования электрических разрядов в воде в рассматриваемой постановке удалось с помощью численного метода полностью консервативных разностных схем [28], обеспечивающего сохранение баланса энергии по видам, и широкодиапазонного интерполяци-

онного уравнения состояния воды [14] в разработанной математической модели [29], усовершенствованной в [6, 30]. Ее применению для анализа процессов в малых объемах разрядных камер, заполненных водой, посвящена данная работа.

Таким образом, цель настоящей работы – анализ пространственно-временного распределения давления и температуры в цилиндрической разрядной камере с учетом взаимодействия ударной волны, возбужденной электрическим разрядом в воде и неоднократно отраженной от стенки камеры, с плазмой канала.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ВОДЕ

Поскольку математическая модель была опубликована ранее [6, 30], в настоящей работе для общности изложения материала представлены ее основные уравнения, способствующие анализу процессов в цилиндрической разрядной камере, заполненной водой (рис. 1). Вдоль оси разрядной камеры расположены электроды, подключенные к разрядному контуру с емкостным накопителем энергии. Между ними формируется плазменный канал.

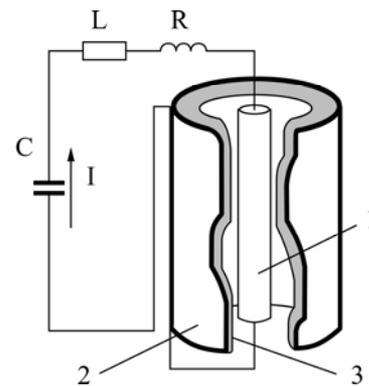


Рис. 1. Схема замещения разрядного контура с емкостным накопителем энергии: C – конденсаторная батарея; L , R – индуктивность и активное сопротивление разрядного контура. 1 – канал разряда; 2 – обратный токопровод; 3 – внутренняя стенка разрядной камеры.

Уравнения математической модели, записанные в одномерном магнитогиродинамическом приближении в лагранжевых массовых координатах, имеют вид

$$i = \rho \frac{\partial(r^\xi H)}{\partial s}, \quad \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{H}{\rho r^\xi} \right) = \frac{\partial E}{\partial s}, \quad (1)$$

$$i = \sigma E, \quad f = \frac{\mu_0 i H}{\rho}, \quad q = \sigma E^2, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial s} (r^\xi v), \quad \frac{\partial v}{\partial t} = -r^\xi \frac{\partial p}{\partial s} + f, \quad v = \frac{\partial r}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -p \frac{\partial(r^\xi v)}{\partial s} + q - \frac{\partial W}{\partial s} - Q_v,$$

$$W = -\chi \rho r^\xi \frac{\partial T}{\partial s}, \quad (4)$$

$$\chi_R = \frac{16}{3} \sigma_B T^3 l_R,$$

$$l_R = 6,8 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{10^4} \right)^{1,33} (10^3 \rho)^{-7/4}, \quad (5)$$

$$p = p(\rho, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(\rho, T), \quad \chi = \chi(\rho, T), \quad \sigma = \sigma(\rho, T), \quad (6)$$

$$R(t) = l / 2\pi \int_0^{r_k} \sigma(r, t) \cdot r dr, \quad Q = \int I(t)^2 \cdot R(t) dt, \quad (7)$$

где i – плотность тока; r – пространственная координата; t – время; ρ – плотность среды; s – лагранжева массовая координата ($ds = \rho r dr$); μ_0 – магнитная постоянная; E, H – напряженность электрического и магнитного полей соответственно; σ – удельная электропроводность; f, q – плотность электромагнитной силы и мощность тепловых источников в пересчете на единицу массы; v – скорость среды; p – давление; ε – внутренняя энергия; W – суммарный тепловой поток; Q_V – объемные потери энергии излучением; χ – удельная теплопроводность, определяемая суммой удельной электронной $\chi_{\text{Э}}$, молекулярной $\chi_{\text{М}}$ и лучистой $\chi_{\text{Р}}$ теплопроводности; σ_B – постоянная Стефана-Больцмана; l_R – средняя длина свободного пробега излучения по Росселанду; l – длина межэлектродного промежутка; R – сопротивление плазменного канала; I – ток плазменного канала разряда; Q – энергия, выделившаяся в плазме разряда; ξ – коэффициент симметрии ($\xi = 1$ для цилиндрической симметрии и $\xi = 2$ в случае сферической симметрии задачи).

Электродинамические процессы в разрядной камере описываются уравнениями электромагнитного поля (1)–(2). Движение среды количественно характеризуется законами сохранения массы и количества движения (3). Закон сохранения энергии (4) представляет собой уравнение баланса энергии по видам: механической, электромагнитной, тепловой, излучения. В рассматриваемом случае высокой оптической плотности плазмы справедливо приближение лучистой теплопроводности [3, 19], которая учитывается как составляющая χ_R полной удельной теплопроводности среды χ в уравнении теплового потока W в (4) вместе с молекулярной теплопроводностью жидкости, определяемой в свою очередь согласно [10]. В конце активной стадии разряда, когда плотность плазмы мала вследствие ее расширения, она начинает излучать из всего объема. В этом случае необходим учет Q_V в (4) согласно [31]. Зависимости (6) характеризуют термодинамические функции и коэффициенты переноса

среды в межэлектродном промежутке. Сопrotivление плазменного канала и энергия, выделившаяся в нем, заданы соотношениями (7).

В разработанной модели уравнения магнитной гидродинамики дополнены соответствующими постановке задачи граничными условиями.

В общем случае пространственно-временные процессы в межэлектродном промежутке рассматриваются в области $0 < r < r_T$, где координата $r = 0$ соответствует положению оси канала и разрядной камеры, а $r = r_T$ – жесткой границе (неподвижной стенке разрядной камеры). В связи с этим краевые условия для уравнений (3) математической модели заданы в виде

$$v(0, t) = 0, \quad v(r_T, t) = 0. \quad (8)$$

Аналогично граничные условия по тепловому потоку определяются выражениями

$$W(0, t) = 0, \quad W(r_T, t) = 0. \quad (9)$$

Краевые условия для уравнений электромагнитного поля (1) на оси и на стенке разрядной камеры (рис. 1) имеют вид

$$H(0, t) = 0, \quad H(r_T, t) = I(t) / (2\pi r_T). \quad (10)$$

Значение разрядного тока в (10) определяется совместным решением уравнений электромагнитного поля с уравнениями внешней электрической цепи [31]. Для замкнутого контура любой схемы замещения в условиях цилиндрической симметрии разрядной камеры справедливо уравнение Максвелла в интегральной форме:

$$\oint Edm = -\frac{\mu_0 i}{2\pi} \frac{d}{dt} \left[I(t) \ln \frac{r_T}{r_k(t)} \right], \quad (11)$$

где m – замкнутый контур интегрирования, проходящий по поверхности плазменного канала, далее по внешней цепи и образующий цилиндрическую поверхность обратного токопровода (рис. 1); r_k – радиус канала.

Интеграл в левой части (11) представляет собой сумму падений напряжений на всех элементах контура:

$$\oint Edm = L \frac{dI}{dt} + IR + E(r_k, t) - U(t), \quad \frac{dU}{dt} = -\frac{I}{C}. \quad (12)$$

Таким образом, система уравнений (1)–(12) является математической моделью электрического разряда в жидкости, учитывающей развитие процессов в плазменном канале в пространстве и во времени.

Решение системы (1)–(11) выполнено конечно-разностным методом раздельных прогонок с

использованием полностью консервативной разностной схемы [28].

АНАЛИЗ СООТВЕТСТВИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ ПРОЦЕССАМ

Разработанная математическая модель представляет сложный инструмент исследования. Поэтому перед использованием необходимо убедиться в ее адекватности реальным физическим процессам. Следует отметить, что правильность алгоритма программы и численного интегрирования ею системы уравнений в частных производных вида (1)–(11), выбора разностной сетки, соблюдения законов сохранения, скорости сходимости итерационных процессов на каждом шаге по времени была решена ранее [6]. Правильность воспроизведения разработанным численным кодом уравнения состояния воды (8) в широком диапазоне термодинамических параметров при изменении состояния вещества от конденсированного до плазменного следует из S - p -диаграммы (рис. 2), практически совпадающей с данными [15].

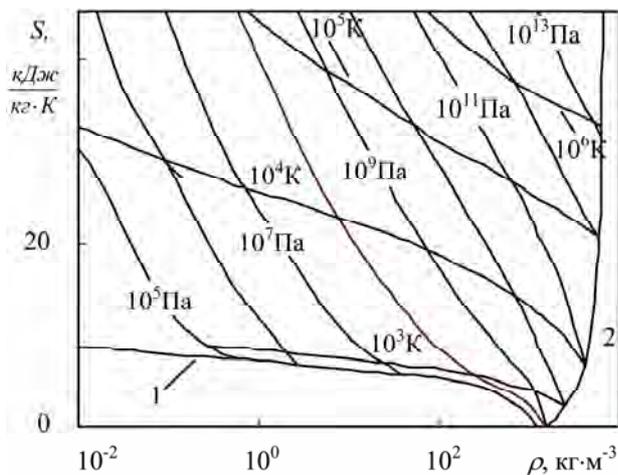


Рис. 2. Результаты тестирования математической модели. Широкодиапазонное уравнение состояния воды: 1 – фазовая граница жидкость-пар; 2 – ударная адиабата.

Здесь представляет интерес тестирование, с одной стороны, электрических характеристик разряда, позволяющих определить мгновенные значения сопротивления, мощности и энергию, введенную в плазму за время переходного процесса, а с другой – гидродинамических, позволяющих судить о точности воспроизведения моделью характеристик движущей среды в условиях взаимодействия ударных волн с плазмой канала разряда.

С этой целью получаемые результаты сравнивались с известными экспериментальными и теоретическими данными. Задаваемые параметры разрядного контура соответствовали параметрам экспериментальной установки [20]: ем-

кость конденсаторной батареи $C = 6 \cdot 10^{-6}$ Ф, начальное напряжение на ней $U_0 = 2 \cdot 10^4$ В, индуктивность контура $L = 1,1 \cdot 10^{-6}$ Гн, длина межэлектродного промежутка $l = 4 \cdot 10^{-2}$ м.

Начальные условия моделируемой задачи рассматривались следующими. Во всей области межэлектродного промежутка, окружающей канал разряда, среда не возмущена, ее давление $p_0 = 10^5$ Па, а температура $T_0 = 293$ К. В области канала разряда, имеющей начальный радиус $r_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ м, параметры среды имели значения: $\rho_0 = 10^3$ кг/м³, $T_0 = 1,2 \cdot 10^4$ К.

На рис. 3а представлено сравнение результатов расчета тока и активной составляющей напряжения на межэлектродном промежутке с экспериментальными данными работы [20]. Результаты расчета гидродинамических характеристик переходных процессов соответствуют задаче о расширении цилиндрического плазменного поршня с заданной скоростью и совпадают с расчетными данными работы [32], выполненными другим методом, с точностью графических построений (рис. 3б).

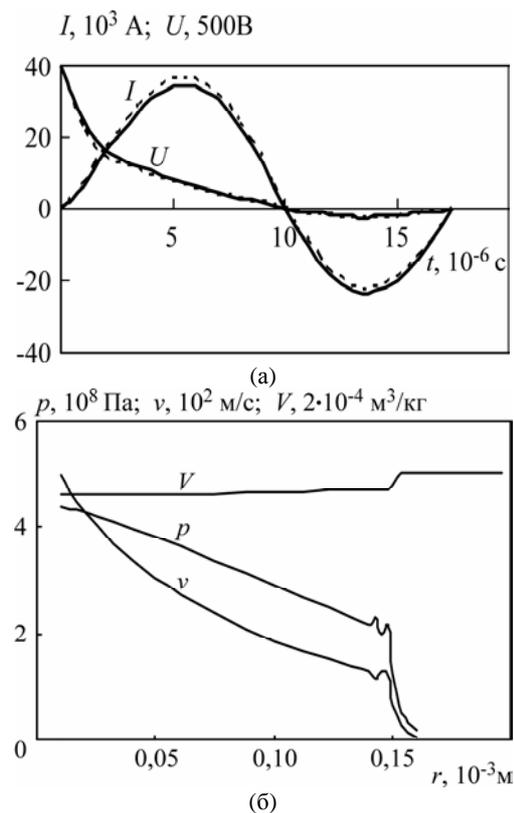


Рис. 3. Характеристики электрического разряда в воде: (а) – сравнение результатов расчета (сплошные кривые) с экспериментальными данными работы [20] (штрих); (б) – сравнение результатов расчета гидродинамических характеристик разряда с данными работы [32], совпадающими между собой с точностью графических построений.

Известно, что на основе анализа явлений электрического разряда и применения теории подобия можно исследовать взрывные процессы

[33]. Этот факт использован для тестирования математической модели с целью проверки адекватного количественного воспроизведения ею гидродинамических процессов, которые происходят с нарушением монофазного состояния конденсированной среды. Тестирование проведено на примере мощного (килотонного) подводного ядерного взрыва [34] с применением уравнений (3)–(6) в сферической симметрии ($\xi = 2$) при начальном радиусе заряда 0,6 м в приближении мгновенного взрыва. Расчеты выполнялись для условий повышенного начального давления среды, равного $6 \cdot 10^6$ Па и соответствующего глубине около 600 м. Согласно приближению мгновенного взрыва начальные условия задачи задавались моделью лопающейся полости, согласно которой в начальный момент времени энергия взрыва $4,18 \cdot 10^{12}$ Дж равномерно распределена в объеме радиусом $r_0 = 0,6$ м.

Плотность вещества в этом объеме и плотность окружающей его среды задавались равными 10^3 кг/м³. Тогда остальные термодинамические параметры для $r < r_0$, найденные с использованием уравнения состояния, составляли: $p_0 = 2,35 \cdot 10^{12}$ Па; $T_0 = 8,23 \cdot 10^5$ К. Характерное поле давлений в расчетной области представлено на рис. 4 (кривые 1, 3, 5). По полученным данным можно судить о профиле ударной волны и его временной трансформации. Эти данные хорошо согласуются с результатами расчетов пространственно-временного распределения давления работы [34] (кривые 2, 4, 6) и огибающей амплитуд давления на фронте ударной волны в различные моменты времени [35] (кривая 7 на том же рисунке).

Такой мощный взрыв приводит к возникновению двухфазной зоны. На рис. 5 представлена пространственно-временная диаграмма для рассматриваемого расчета. На ней указано: 1 – координаты расширяющейся во времени каверны, заполненной продуктами взрыва; 2, 3 – границы расширяющейся двухфазной области, образовавшейся в момент $t = 1,63 \cdot 10^{-2}$ с; 4 – изменение во времени радиуса фронта ударной волны. Полученные результаты расчетов по динамике двухфазной области хорошо согласуются с данными, полученными в работе [34].

Таким образом, результаты тестирования математической модели свидетельствуют о достаточно достоверном количественном воспроизведении ею реальных физических процессов в течение всего интересующего времени разряда как на стадии выделения энергии накопителя в межэлектродном промежутке, так и на пассивной стадии разряда во время расширения канала, трансформирующегося в электроразрядную камеру.

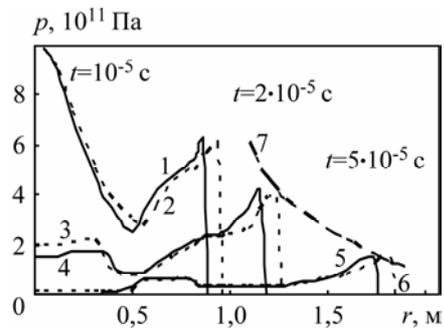


Рис. 4. Пространственно-временное распределение давления при мощном подводном взрыве: 1, 3, 5 – расчет настоящей работы; 2, 4, 6 – расчет [34]; 7 – огибающая амплитуд давления работы [35].

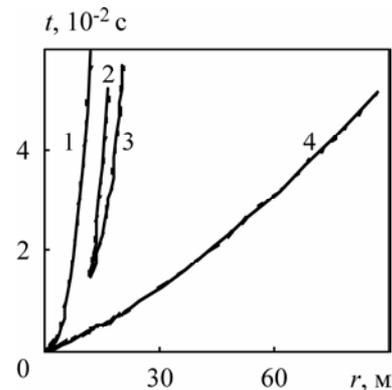


Рис. 5. Расширение продуктов мощного взрыва в жидкости. Сплошные линии – расчет настоящей работы; штрихи – результаты расчета работы [34]: 1 – граница продуктов взрыва; 2, 3 – границы двухфазной парожидкостной зоны; 4 – фронт ударной волны.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Численно моделировались пространственно-временные процессы подводного электрического разряда в межэлектродном промежутке, заполненном водой и ограниченном жесткой стенкой цилиндрической разрядной камеры. Параметры разрядного контура соответствовали параметрам разрядно-импульсной установки [20] и были следующими: емкость батареи конденсаторов – $6 \cdot 10^{-6}$ Ф; начальное напряжение на ней – $2 \cdot 10^4$ В; паразитная индуктивность разрядного контура – $1,1 \cdot 10^{-6}$ Гн; суммарное сопротивление разрядника после пробоя между его электродами и шин кабельно-коллекторного тракта разрядного контура – $2 \cdot 10^{-3}$ Ом; длина межэлектродного промежутка в разрядной камере – $4 \cdot 10^{-2}$ м. Радиус разрядной камеры варьировался. При таких параметрах разрядного контура энергия, запасенная в емкостном накопителе, имеет значение 1200 Дж. Канал разряда цилиндрической симметрии полагался сформированным электрическим взрывом тонкого металлического проводника диаметром менее 10^{-5} м. Энергия электрического взрыва инициирующего проводника пренебрежимо мала в сравнении с полной энергией, выделяющейся в

электродной системе во время разряда, а количество металла настолько незначительно, что не может существенно повлиять на характеристики плазмы в межэлектродном промежутке, заполненном водой. В рассматриваемом случае также соблюдается одномерность переходных процессов в разрядной камере в течение активной стадии разряда, поскольку радиус плазменного канала, расширяясь, не превышает значения нескольких миллиметров, что более чем на порядок меньше его длины.

При заданных параметрах разрядного контура расчетная амплитуда тока составляет $3,4 \cdot 10^4$ А (см. рис. 2). Длительность первого периода разряда равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ с. Энергия, выделившаяся в межэлектродном промежутке в течение периода разряда, имеет значение 900 Дж, что составляет 75 процентов запасенной в конденсаторной батарее. В результате импульсного выделения энергии в канале разряда температура плазмы повышается до 60 тысяч градусов на оси канала, что в свою очередь приводит к увеличению давления плазмы, формированию и распространению в окружающее плазменный канал пространство ударной волны. В работе [30] представлены результаты численного расчета электрического разряда в камере большого радиуса, когда за рассматриваемое время разряда, соответствующее периоду колебаний тока, ударная волна, генерируемая каналом разряда, не успевает достичь стенки разрядной камеры. В этом случае поведение характеристик электрического разряда близко к распределению характеристик при разряде в неограниченном объеме.

Возможность расчета пространственно-временных характеристик электрического разряда в воде в магнитогидродинамическом приближении позволяет получить количественную информацию о характеристиках электрических разрядов не только в свободном пространстве, но и в ограниченных объемах разрядных камер. Характеристики переходного процесса существенно изменяются в разрядных камерах малого объема. Ниже представлены полученные нами результаты расчета характеристик электрического разряда в цилиндрических камерах со значениями внутреннего радиуса $8,2 \cdot 10^{-3}$ и $5,6 \cdot 10^{-3}$ м.

Формирование, движение ударной волны, отражение ее от стенки камеры и приход на границу канала разряда в последовательные моменты времени аналогичны рассмотренным случаям электрического разряда в ограниченном объеме, заполненном газом [25]. Приход отраженной ударной волны на границу канала вызывает его сжатие, а движение от оси к стенке камеры – некоторое расширение. При этом изменение радиуса и температуры канала во времени имеет более

выраженный осциллирующий характер в отличие от разряда в неограниченном объеме.

В рассматриваемом случае увеличению удельной объемной мощности в плазменном канале способствуют два фактора: рост до амплитудного значения тока в каждом полупериоде колебаний и сжатие канала падающей на него ударной волной. Сжатие канала при больших значениях проходящего через него тока приводит к дополнительному существенному нагреву и увеличению давления плазменного столба (кривая 1, рис. 6а). Следует отметить, что уже к концу шестой микросекунды ударная волна подхватывает к стенке камеры (кривая 2, рис. 6а). Давление p на стенке разрядной камеры в момент $t_1 = 5,8 \cdot 10^{-6}$ с прихода на нее ударной волны достигает $3,4 \cdot 10^8$ Па, что более чем вдвое превышает максимальное значение давления на оси плазменного канала для разряда в неограниченном объеме [30].

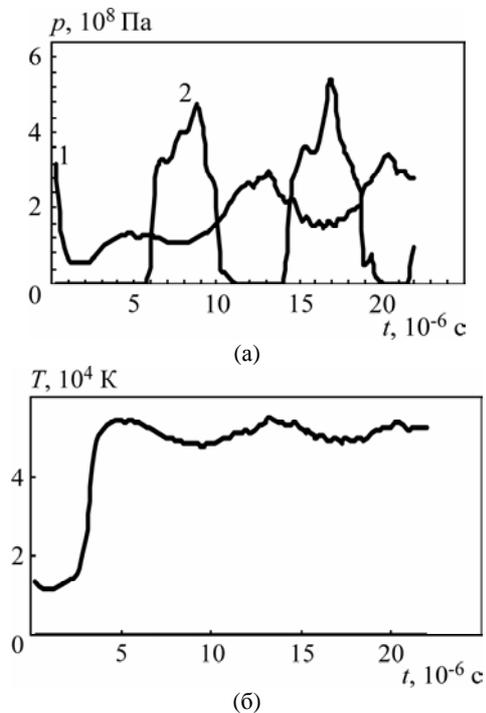


Рис. 6. Временные зависимости давления (а) на оси плазменного канала (1) и стенке разрядной камеры (2), а также температуры на оси канала (б) в цилиндрической камере с внутренним радиусом $8,2 \cdot 10^{-3}$ м.

С течением времени формируется первый импульс давления на стенке разрядной камеры с амплитудой $4,8 \cdot 10^8$ Па (кривая 2 на рис. 6а). После отражения от стенки разрядной камеры ударная волна движется к оси канала. Поджатие канала разряда ударной волной с момента $8 \cdot 10^{-6}$ с после начала разряда вызывает повышение давления плазмы канала до $3,0 \cdot 10^8$ Па в момент $t = 13,5 \cdot 10^{-6}$ с (кривая 1, рис. 6а). При этом происходит процесс перераспределения давления, свя-

занный со «схлопыванием» цилиндрической ударной волны на оси разрядной камеры и с повторным изменением направления ее движения к стенке. Так, к моменту $t_2 = 14 \cdot 10^{-6}$ с ударная волна повторно достигает стенки разрядной камеры, формируя второй импульс давления на стенке (кривая 2, рис. 6а). Амплитуда второго импульса имеет значение $5,4 \cdot 10^8$ Па в момент $t = 17,3 \cdot 10^{-6}$ с. Таким образом, в течение промежутка времени между началом первого и второго импульсов на стенке камеры, равном $\Delta t = t_2 - t_1 = 8,2 \cdot 10^{-6}$ с, ударная волна проходит путь от стенки разрядной камеры и возвращается обратно, то есть преодолевает расстояние, равное удвоенному радиусу разрядной камеры.

Сравнение временных зависимостей температуры на оси плазменного канала в случае разряда в неограниченном объеме [30] и в камере с радиусом $8,2 \cdot 10^{-3}$ м свидетельствует о том, что сжатие канала разряда ударной волной приводит к нагреву плазмы и ее зависимость имеет не ниспадающий характер, а слабо осциллирует вблизи максимального уровня $T = 5,5 \cdot 10^4$ К (рис. 6б). Таким образом, значительную часть пути при своем движении ударная волна проходит по плазме канала высокой температуры, скорость звука в которой отличается от скорости звука в воде, что также влияет и на скорость распространения ударной волны.

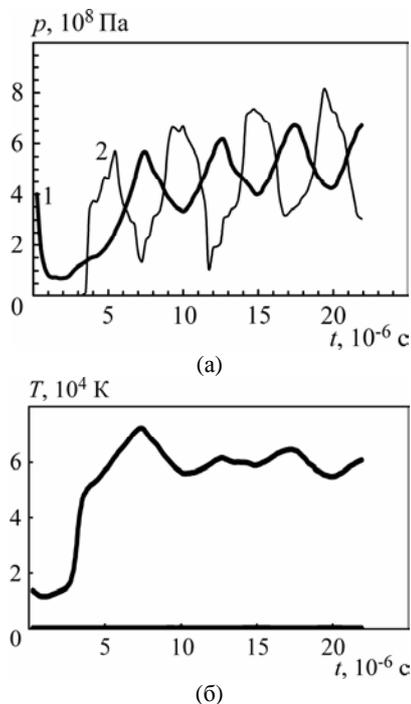


Рис. 7. Временные зависимости давления (а) на оси плазменного канала (1) и стенке разрядной камеры (2), а также температуры на оси канала (б) в цилиндрической камере с внутренним радиусом $5,6 \cdot 10^{-3}$ м.

Процессы разряда, сопровождающиеся отражением ударной волны в разрядной камере мень-

шего радиуса r_r ($5,6 \cdot 10^{-3}$ м), в целом аналогичны предыдущему случаю. Однако важной качественной их особенностью является то, что моменты ($7 \cdot 10^{-6}$ с, $12 \cdot 10^{-6}$ с) прихода отраженной от стенки камеры ударной волны на канал разряда (кривая 1 на рис. 7а) близки моментам максимумов тока электрического разряда (рис. 3а). При этом одновременно действуют два фактора, вызывающие повышение удельной мощности разряда и давления плазмы, – разогрев ее электрическим током и сжатие канала. Кроме того, концентрация энергии разряда происходит в меньшем объеме разрядной камеры. Все это приводит к повышению средних и амплитудных значений температуры и давления среды, сокращению времени пробега ударной волны от канала до стенки камеры и обратно. В результате и температура плазмы на оси канала имеет более высокие значения (рис. 7б).

ВЫВОДЫ

В магнитогидродинамическом приближении выполнено моделирование электрического разряда, сформированного вдоль оси цилиндрической камеры, заполненной водой. Анализ пространственно-временного распределения давления и температуры в разрядной камере с учетом взаимодействия ударных волн, возбужденных электрическим разрядом и отраженных от жесткой стенки камеры, с плазмой канала свидетельствует о получении самосогласованного решения проблемы, учитывающего взаимное влияние электромагнитного, гидродинамического и теплового полей в ограниченном жесткими стенками разрядной камеры объеме и реальные термодинамические функции и коэффициенты переноса заполняющей камеру среды в широком диапазоне изменения термодинамических параметров – от конденсированного состояния до плазменного.

Полученные результаты предназначены для использования в практике проектирования разрядно-импульсных технологических установок, принцип действия которых основан на создании электрических разрядов в жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наукова думка. 1990. 208 с.
2. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 1986. 205 с.
3. Jones H.M., Kunhardt E.E. Development of Pulsed Dielectric Breakdown in Liquids. *Journal of Physics. D: Applied Physics*. 1995, **28**(1), 178–188.
4. Шамко В.В. Исследования газодинамических течений жидкости при замедленных взрывных процессах. *Электрофизические и гидродинамические процессы электрического разряда в*

- конденсированных средах. Киев: Наукова думка, 1987. С. 55–71.
5. Dubovenko K.V., Ivanov A.V. An Overview of the Methods for Numerical Simulation of Electrical Discharges in Liquids. *Abstracts of the 25th Anniversary Conf. on Plasma Science (ICOPS'98. Report IP06)*. Raleigh, North Carolina, US, 1998, 28.
 6. Щерба А.А., Дубовенко К.В. *Высоковольтные электроразрядные компактные системы*. Киев: Наукова думка, 2008. 270 с.
 7. Пасечник Л.Л., Старчик П.Д., Федорович О.А. О составе плазмы и структуре плазменного канала импульсных разрядов в воде. *Теория, эксперимент, практика разрядно-импульсной технологии*. Киев: Наукова думка, 1987. С. 3–6.
 8. Дудко Д.Я., Емец Ю.П., Репа И.И. Термодинамические характеристики водородно-кислородной смеси до 6000 К. *Доклады АН УССР. Сер. А*. 1979, (7), 569–574.
 9. Каклюгин А.С., Норманн Г.Э. Электропроводность недебаевской плазмы. *Теплофизика высоких температур*. 1973, **11**(2), 238–243.
 10. Ривкин С.Л., Александров А.А. *Термодинамические свойства воды и водяного пара*. М.: Энергия, 1975. 106 с.
 11. Кузнецов Н.М. Двухфазная смесь вода-пар. Уравнение состояния, скорость звука, энтропии. *Доклады АН СССР*. 1981, **257**(4), 858–860.
 12. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Квантово-статистическое уравнение состояния. *Физика плазмы*. 1976, **2**(5), 858–868.
 13. Воробьев В.С., Хомкин А.Л. К вопросу о составе равновесной плазмы. *Теплофизика высоких температур*. 1977, **14**(6), 1304–1306.
 14. Зеленер Б.В., Норманн Г.Э., Филинов В.С. Уравнение состояния ионизационного равновесия неидеальной плазмы. *Теплофизика высоких температур*. 1975, **13**(5), 913–919.
 15. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В., Шарипджанов И.И. Построение уравнения состояний химических соединений. *Препринт: АН СССР. Институт прикладной математики*. М., 1976, (43), 63 с.
 16. Сучасні уявлення про властивості речовини у каналі підводного іскрового розряду / Г.П. Гулій, О.І. Вовченко, В.С. Воробйов, Л.Л. Пасічник. *Вісник АН УРСР*, 1986, (4), 13–20.
 17. Царенко П.И., Ризун А.Р., Жирнов М.В., Иванов В.В. *Гидродинамические и теплофизические характеристики мощных подводных искровых разрядов*. Киев: Наукова думка, 1984. 148 с.
 18. Иоффе А.И. К теории начальной стадии разряда в воде. *Журнал прикладной механики и технической физики*. 1966, (6), 69–75.
 19. Куперштох Е.Л., Ершов А.П. О канальной стадии электрического разряда в воде. *Новое в теории и практике электрогидравлического эффекта*. Киев: Наукова думка, 1983. С. 24–29.
 20. Швец И.С. К определению удельной электропроводности плазмы подводного искрового разряда. *Теплофизика высоких температур*. 1980, **18**(1), 1–8.
 21. Шамко В.В., Иванов А.В. Влияние аппроксимации закона ввода энергии на гидродинамическое поле течения мощного подводного искрового разряда. *Новое в разрядно-импульсной технологии*. Киев: Наукова думка, 1979. С. 65–72.
 22. Барбашова Г.А., Косенков В.М. Определение гидродинамической нагрузки на стенку нефтяной скважины, формируемой электрическим разрядом. *Журнал прикладной механики и технической физики*. 2001, **42**(6), 93–97.
 23. Жекул В.Г., Барбашова Г.А., Дубовенко К.В., Смирнов А.Г., Поклонов С.Г. Электрические и гидродинамические характеристики разряда при импульсной обработке водяных скважин. *Вестник национального технического университета "Харьковский политехнический институт"*. Серия: *Электроэнергетика и преобразовательная техника*. 2004, **35**, 197–203.
 24. Иванов В.В., Жирнов М.В. Исследование структуры канала мощных подводных искровых разрядов на ЭВМ. *Электронная обработка материалов*. 1983, (5), 33–36.
 25. Dubovenko K.V., Chemerys V.T. Performance Simulation of Pulsed Power Supply System for Electrothermal Launcher. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1999, **35**(1), Part 1, 328–333.
 26. Robinson I.W. Finite-Difference Simulation of an Electrical Discharge in Water. *Journal of Applied Physics*. 1973, **44**(1), 76–81.
 27. Синкевич О.А., Шевченко А.Л. Динамика электрического разряда в жидкости: *Препринт. Институт высоких температур АН СССР*. М., 1982, 2-094 – 24 с.
 28. Самарский А.А., Попов Ю.П. *Разностные методы решения задач газовой динамики*. М.: Наука, 1980. 352 с.
 29. Дубовенко К.В. Численное моделирование пространственно-временных процессов электрического разряда в жидкости. *Доклады 4-й Международной конференции «Современные проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков»*. М.: ВВВ, 1996. С. 63–73.
 30. Дубовенко К.В. Численное моделирование пространственно-временных характеристик подводного электрического разряда. *Электротехника и электромеханика*. 2010, (1), 36–42.
 31. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. М.: Наука, 1966. 686 с.
 32. Куперштох А.Л. Численный метод расчета давления в канале электрического разряда в воде. *Материалы Всесоюз. научной студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс»*. Физика. Новосибирск: НГУ, 1978. С. 115–125.
 33. Шамко В.В. О тротиловом эквиваленте мощного подводного искрового разряда. *Электронная обработка материалов*. 1972, (5), 16–19.

34. Альтшулер Л.В., Кругликов В.С., Шарипджанов И.И. Расчеты мощного подводного взрыва с учетом испарения по обобщенному уравнению состояния воды. *Журнал прикладной механики и технической физики*. 1980, (1), 128–133.
35. Кот К.А. Мощные подводные взрывы. *Подводные и подземные взрывы*. М.: Мир, 1974. С. 9–43.

Поступила 02.02.12

Summary

Numerical simulation of a spark discharge formed along the axis of a cylindrical chamber filled with water has been carried out in the MHD approximation. Comparison of the simulation results with the data known from literature is shown. Analysis of the spatial and temporal distributions of pressure and temperature in the discharge chamber has been made with due account for the interaction of shock wave, perturbed by the spark discharge and reflected from the chamber wall, with the plasma channel.

“Pop-out” эффект в структурах ITO/Si и SnO₂/Si

Д. З. Грабко, Е. Е. Харя

Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: evg2000@mail.md

Исследован “pop-out” эффект в структурах ITO/Si и SnO₂/Si, а также в кремнии, использованном в качестве подложки. Для всех исследованных материалов (структуры ITO/Si и SnO₂/Si, подложка Si) отмечена следующая закономерность: возникновение “pop-out” эффекта существенно зависит от величины максимальной приложенной нагрузки (P_{\max}) и более слабо – от скорости разгрузки. Причиной появления “pop-out” эффекта следует считать накопление внутренней энергии в объеме под отпечатком. При этом создаются характерные для каждого P_{\max} дефектные структуры в области гидростатического сжатия под отпечатком. Возникшие дефектные структуры определяют характер релаксационного процесса при разгрузке, создавая благоприятные условия для появления “pop-out” эффекта. Показано, что существует определенный интервал нагрузок (40–300) мН для подложки Si и (80–400) мН для структур ITO/Si и SnO₂/Si, в пределах которого “pop-out” эффект проявляется с большей вероятностью.

УДК 538.9:539.2/6:548.1

ВВЕДЕНИЕ

“Pop-out” эффект в кремнии давно известен и представляет собой внезапное выталкивание индентора из материала в течение короткого промежутка времени на стадии разгрузки. Он проявляется в виде скачка на кривой наноиндентирования [1–4].

Возникновение “pop-out” эффекта – следствие фазовых превращений кремния под индентором [5, 6]. Сложный механизм деформирования монокристаллического кремния обусловлен формированием специфической дефектной структуры при индентировании, и в первую очередь фазовыми превращениями в материале под отпечатком. При давлении от 11,3 до 12,5 ГПа плотность исходного кристаллического кремния (Si-I) увеличивается на 22% и переходит в Si-II (тип структуры β -Sn), являющейся металлической фазой [6], что и происходит на стадии нагрузки индентора. Эта фаза – нестабильная и при разгрузке индентора превращается в фазы Si-III (BC8 – гранецентрированная структура) и/или Si-XII (R8 – ромбоэдрическая структура).

Однако в области под отпечатком наряду с вышеназванными кристаллическими фазами формируется также фаза аморфного кремния (a-Si). Доля образования кристаллической или аморфной фазы в зоне деформации под отпечатком в большой степени зависит от величины приложенной максимальной нагрузки [3, 6, 7]. При очень малых нагрузках (~20 мН) формируется преимущественно аморфная фаза, которая на кривой нагрузка/перемещение $P(h)$ проявляется как “elbow” эффект – изгиб кривой в форме “локтя” на этапе разгрузки. Увеличение макси-

мальной нагрузки (~ 30 мН) приводит к образованию смешанной аморфно-нанокристаллической структуры. С дальнейшим ростом нагрузки больший вклад в релаксированную структуру под отпечатком вносят кристаллические фазы Si-III и Si-XII. При этом на кривой $P(h)$ четко проявляется “pop-out” эффект. В случае же смешанной структуры на кривых обнаруживается совместный “elbow/pop-out” эффект.

Окончательная дефектная структура, так же как и финальные фазы, зависят не только от величины приложенной нагрузки, но и от скорости изменения максимального давления на этапе разгрузки. В работах [4, 6, 7–11] установлено, что медленное уменьшение величины приложенной нагрузки (10–120 мН/мин) на этапе разгрузки стимулирует формирование структур Si-III и Si-XII, а высокая скорость уменьшения нагрузки (>120 мН/мин) способствует образованию структуры аморфного кремния (a-Si).

Хотя “pop-out” эффект, наблюдаемый в кремнии при индентировании, интенсивно изучается, механизм его еще далеко не понят, и требуются дальнейшие эксперименты для выяснения физической природы этого явления. Решению данного вопроса могут способствовать и исследования, проводимые на композитных структурах типа “слой/подложка”, в которых кремний выступает в качестве подложки.

В соответствии со сказанным настоящая работа посвящена изучению “pop-out” эффекта в композитных структурах, в которых на подложку кремния наносится тонкая пленка либо In₂O₃:SnO₂ (ITO), либо SnO₂. Изучение фазовых превращений в структурах ITO/Si и SnO₂/Si представляет и отдельный интерес, учитывая,

что эти материалы являются перспективными преобразователями солнечной энергии в электрическую и широко используются для изготовления ячеек солнечных батарей [12–14].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Данные структуры были получены методом пиролитического распыления спиртового раствора хлорида индия и хлорида олова ($\text{InCl}_3\text{:SnCl}_4$) в случае пленок ИТО и спиртового раствора хлорида олова (SnCl_4) в случае пленок SnO_2 на разогретую подложку кремния [14]. В результате на кремнии, покрытом за счет естественного окисления на воздухе тонким слоем окисла SiO_2 порядка 10 нм, образовывалась поликристаллическая пленка $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ (ИТО) или SnO_2 толщиной 350–400 нм. Подложками служили кремниевые пластины, легированные фосфором, с кристаллографической ориентацией (100).

Инденитрование образцов ИТО/Si, SnO_2 / и монокристаллического Si, используемого в качестве подложки, осуществлялось на нанотестере NHT CSM Instruments SA. Максимальные приложенные нагрузки (P_{max}) изменялись от 5 до 500 мН. Для каждой нагрузки было проведено по пять экспериментов. Все измерения на кремниевых пластинах производились в кристаллографической плоскости (100). Скорость нагрузки, равно как и скорость разгрузки индентора, составляла $2 \cdot P_{\text{max}}/\text{мин}$. Индентор нагружался 30 с, выдержка под нагрузкой составляла 20 с, а разгрузка длилась 30 с.

Для изучения влияния скорости разгрузки на глубину возникновения “pop-out” эффекта образцы подвергались тестированию в том же диапазоне максимальных нагрузок. Скорость нагружения индентора составляла $2 \cdot P_{\text{max}}/\text{мин}$, в то время как скорость разгрузки оставалась неизменной для всего спектра приложенных нагрузок и составляла 80 мН/мин для низких скоростей разгрузки и 600 мН/мин для высоких скоростей разгрузки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

В наших экспериментах “pop-out” эффект наблюдался в кремниевых пластинах, легированных фосфором (используемых в качестве подложки), а также при инденитровании структур ИТО/Si и SnO_2 /Si. Феномен имел вероятностный характер и встречался примерно в 80% измерений. Пленки ИТО и SnO_2 оказывали значительное влияние на процесс возникновения и развития эффекта. Глубина возникновения “pop-out” эффекта ($h_{\text{pop-out}}$) в данной работе определена, как показано на рис. 1.

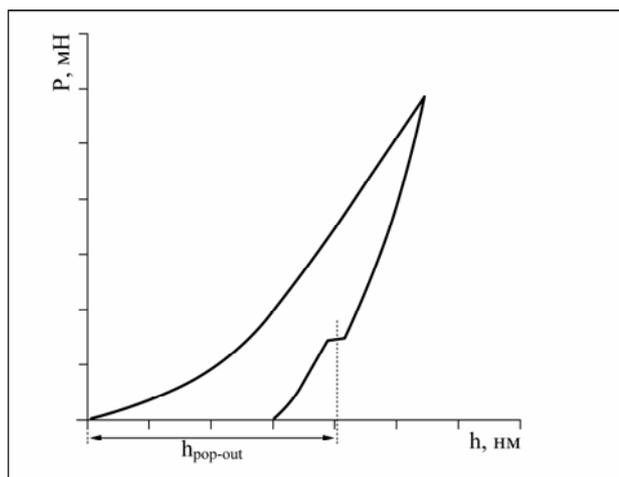


Рис. 1. Графическое обозначение величины $h_{\text{pop-out}}$.

“Pop-out” эффект для структур ИТО/Si начинает появляться при максимальной приложенной нагрузке $P_{\text{max}} = 40$ мН и выше, а в структурах SnO_2 /Si — начиная с $P_{\text{max}} = 60$ мН. Представляется, что этот факт напрямую связан с присутствием на поверхности Si пленок, если учесть, что на кремнии, использованном в качестве подложек, эффект в некоторых случаях возникал уже при нагрузке в 20 мН. Следует отметить, что при $P_{\text{max}} < 20$ мН во всех экспериментах как на Si, так и на структурах ИТО/Si и SnO_2 /Si “pop-out” эффект отсутствовал, вместо него появлялся “elbow” эффект. “Elbow” эффект имел место в структурах ИТО/Si во всех экспериментах при 20 мН и в двух из пяти случаев при 40 мН. В структурах SnO_2 /Si “elbow” эффект наблюдался при 20, 40 и в трех из пяти случаев даже при 60 мН, постепенно уступая место “pop-out” эффекту при более высоких нагрузках. Причиной смещения “pop-out” эффекта в сторону более высоких нагрузок в структурах ИТО/Si и SnO_2 /Si следует считать, по-видимому, влияние пленок ИТО и SnO_2 на степень деформации подложки.

Рассмотрим поведение структуры, состоящей из пленки, нанесенной на подложку. Чтобы деформировать кремниевую подложку до глубины, необходимой для появления “pop-out” эффекта, индентору необходимо преодолеть силу сопротивления пленки. В процессе приложения нагрузки до максимального значения упругая составляющая деформации пленок непрерывно уменьшается, в то время как пластическая соответственно возрастает. Это аналогично тому, что в зависимости от максимально приложенной нагрузки на подложку структуры действует “индентор” переменной формы, что в конечном итоге влияет на максимальную глубину погружения индентора h_m и распределение напряжения, необходимого для фазового перехода в кремнии.

В соответствии с тем, что твердость пленки SnO_2 несколько выше, чем у ИТО, появление

“pop-out” эффекта на SnO_2/Si , как было указано выше, смещено в сторону более высоких нагрузок, чем на ITO/Si .

Результаты многих работ [4, 7, 10, 11, 15] показывают, что возникновение “pop-out” эффекта зависит также и от скорости разгрузки индентора. В наших экспериментах была исследована глубина появления “pop-out” эффекта в случае, когда независимо от величины максимально приложенной нагрузки время нагрузки и разгрузки оставалось постоянным (0,5 мин). Таким образом, скорость разгрузки была прямо пропорциональна величине максимально приложенной нагрузки P_{\max} , увеличиваясь с ростом последней (табл. 1).

Таблица 1. Взаимосвязь величины P_{\max} и скорости разгрузки индентора

P_{\max} , мН	20	40	60	80	100	200	300	400	500
v , мН/мин	40	80	120	160	200	400	600	800	1000

Как следует из таблицы, величина скорости разгрузки при переходе от $P_{\max} = 20$ мН к $P_{\max} = 500$ мН меняется более чем в 20 раз. В соответствии с литературными данными $v = 20\text{--}120$ мН/мин могут считаться медленными. Скорости $v > 120$ мН/мин последовательно возрастают, становясь высокими по мере приближения к $P_{\max} = 500$ мН.

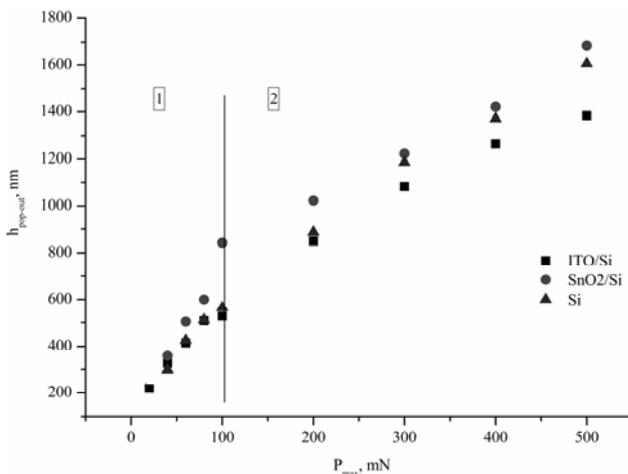


Рис. 2. Зависимость $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ для структур ITO/Si , SnO_2/Si и подложки Si .

На рис. 2 показана зависимость $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ для структур ITO/Si , SnO_2/Si и для кремния, использованного в качестве подложек. На графике просматриваются две области – 1 и 2, точки которых формируют примерно линейные зависимости глубины “pop-out” эффекта от P_{\max} . При этом тангенс угла наклона кривой на участке 1 больше, чем на участке 2. Изменение угла наклона на аналогичной зависимости было отмечено и в работе [16], в которой “pop-out” эффект изучался в монокристаллах кремния при нанопин-

дентировании. Авторами также было обнаружено влияние нагрузки P_{\max} на изменение угла наклона кривой $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$. Однако в [16] зависимость исследовалась в интервале нагрузок 30–100 мН. Перелом на кривой был обнаружен примерно в области 60 мН, причем тангенс угла наклона кривой в интервале $P_{\max} = 30\text{--}60$ мН был меньше, чем в интервале $P_{\max} = 60\text{--}100$ мН, то есть рост нагрузки сопровождался увеличением угла наклона кривой. В нашей работе изучался более широкий интервал нагрузок ($P_{\max} = 5\text{--}500$ мН), при этом, как отмечено выше, “pop-out” эффект был зафиксирован, начиная с нагрузок 20 мН, на подложке Si и 40 мН на структурах ITO/Si , SnO_2/Si . Перелом на кривой был обнаружен при нагрузке примерно 100 мН (рис. 2), но в отличие от данных работы [16] с ростом нагрузки после перелома тангенс угла наклона уменьшается. Базируясь на полученных результатах, можно высказать предположение, что зависимость $h_{\text{pop-out}}$ от величины приложенной нагрузки (в широком интервале нагрузок $P_{\max} = 5\text{--}500$ мН) имеет неоднородный ход. Как следует из работ различных авторов [4, 6, 7, 15, 16], подобный ход может определяться эволюцией дефектной структуры, формируемой в области под отпечатком с ростом P_{\max} .

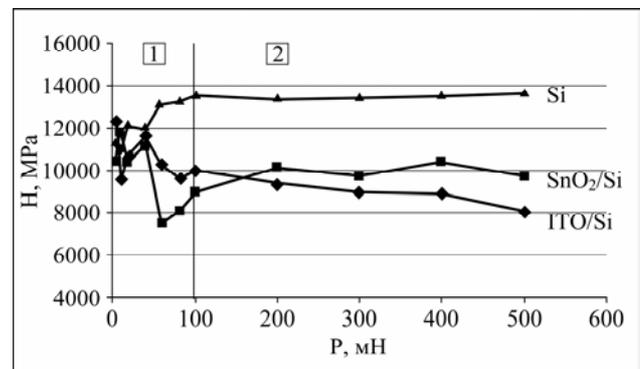


Рис. 3. Зависимость комплексной твердости исследуемых образцов и твердости подложки Si от приложенной нагрузки.

Также было замечено, что проявление “pop-out” эффекта в структурах ITO/Si и SnO_2/Si коррелирует с изменением комплексной твердости этих материалов в зависимости от приложенной нагрузки и, следовательно, реагирует на механизм деформирования при индентировании. В наших предыдущих исследованиях [17] на зависимостях $H(P)$ в интервале нагрузок (10–500) мН было выделено два участка (две стадии), различающихся между собой по характеру изменения твердости с нагрузкой (рис. 3). На стадии 1 наблюдаются более резкие изменения значений твердости по сравнению со стадией 2, на которой значения H относительно стабилизируются.

Вариации твердости на стадиях 1 и 2 объясняются различными механизмами деформирования при индентировании. Как показали исследования микроструктуры отпечатков, на 1-й стадии деформация в структуре пленка/подложка проходит в основном пластически, без разрушений, благодаря протеканию фазового перехода и созданию в подложке под отпечатком более плотной структуры кремния (Si-II). В интервале до 100 мН последовательно накапливаются внутренние напряжения под отпечатком как за счет увеличения размера зоны, охваченной фазовым переходом, так и за счет формирования дислокационной структуры вокруг области фазового перехода [4].

По мере дальнейшего увеличения нагрузки на второй стадии накопление внутренних напряжений достигает критического предела, и наряду с механизмом пластической деформации в процесс включается механизм разрушения, регистрируемый в виде трещин на поверхности вокруг отпечатка и в объеме под ним [4, 7, 10, 11, 16–18]. Возникновение трещин под отпечатком на Si в интервале $P_{\max} = 30\text{--}90$ мН наглядно продемонстрировано в работах [4, 7]. В нашем случае пленки ITO и SnO_2 играют определенную защитную роль, и эффект появления трещин смещается в сторону больших нагрузок. Формирование трещин способствует релаксации внутренних напряжений и тем самым ведет к некоторой стабилизации значений твердости при изменении величины нагрузки.

Как указано выше, в работах различных авторов было констатировано влияние ряда факторов на проявление “pop-out” эффекта, из которых наиболее важными назывались величина максимальной приложенной нагрузки P_{\max} [3, 6, 7, 16] и скорость снятия нагрузки v [4, 7, 10, 11]. В нашей работе менялись оба эти фактора, поэтому представляет интерес сравнить, какой из них оказывает большее влияние на “pop-out” эффект.

Рассмотрим вначале, как соотносится между собой величина максимальной приложенной нагрузки с нагрузками, при которых проявляется “pop-out” эффект (табл. 2). Как можно заметить, на участке от 40 до 100 мН $P_{\text{pop-out}}$ последовательно увеличивается с ростом P_{\max} . Этот факт свидетельствует о постепенном нарастании внутренней энергии в зоне деформации под отпечатком. При переходе к интервалу нагрузок 200–500 мН значения $P_{\text{pop-out}}$ претерпевают меньшие изменения. Данное состояние соответственно сопровождается некоторой стабилизацией значений твердости на участке 2 (рис. 3).

Еще более наглядно эффект проявляется при оценке долевого соотношения величины максимальной приложенной нагрузки и нагрузки, при

которой возникает эффект “pop-out”: $K = P_{\text{pop-out}}/P_{\max}$. Усреднение величины K на участках 1 и 2 выявляет характерную особенность: величина K_m для всех исследованных материалов на 1-й стадии заметно меньше, чем на 2-й. Это подтверждает наличие более высоких внутренних напряжений на стадии 2, что приводит к более резкому увеличению глубины проникновения индентора в материал, активации релаксационных процессов на более ранней стадии разгрузки и соответственно к изменению угла наклона кривых $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ (рис. 2). Таким образом, можно констатировать, что проявление эффекта “pop-out” на структурах ITO/Si, SnO_2/Si и подложке Si существенно зависит от величины максимальной приложенной нагрузки P_{\max} при индентировании.

Как было показано в табл. 1, при изменении нагрузки от 20 до 500 мН скорость разгрузки менялась ~ в 20 раз: чем выше P_{\max} , тем выше скорость разгрузки при одинаковом времени разгрузки ($t_{\text{разгрузки}} = 30$ с), что считается обычным для измерений, проводимых при наноиндентировании. Таким образом, можно проследить, как влияет скорость разгрузки на вероятность возникновения “pop-out” эффекта. Как известно [4, 7, 10, 11], при медленной разгрузке в кремнии преобладает образование кристаллических фаз Si-III и Si-XII (“pop-out” эффект), тогда как увеличение ее скорости сопровождается созданием фазы a-Si (“elbow” эффект). Исходя из этого, при индентировании наших материалов следовало бы ожидать большую вероятность появления “pop-out” эффекта при малых значениях P_{\max} и возрастание вероятности формирования “elbow” эффекта на больших нагрузках. Из табл. 3, однако, просматривается противоположный эффект. Для самой малой нагрузки, представленной в таблице, в кремнии из пяти возможных наблюдались один “pop-out” скачок и четыре “elbow” изгиба на кривой разгрузки, а для ITO/Si и $\text{SnO}_2/\text{Si} - 0$ “pop-out” и 5 “elbow”. Отметим, что для использованных нагрузок < 20 мН (5 и 10 мН) для всех образцов имел место только “elbow” тип кривой. С ростом нагрузки начинают возникать “pop-out” скачки, и их вероятность максимальна в интервале нагрузок 40–300 мН для подложки Si и 80–400 мН для структур ITO/Si и SnO_2/Si .

Для изучения влияния скорости разгрузки индентора на появление “pop-out” эффекта проводились дополнительные эксперименты, в которых время нагружения, как и прежде, было постоянным и равнялось 30 с, а две скорости разгрузки (низкая и высокая) составляли 80 и 600 мН/мин соответственно (рис. 4). Как и в вышеописанном эксперименте (см. рис. 2), отчетливо различимы две области изменения наклона

Таблица 2. Взаимосвязь максимальной приложенной нагрузки и нагрузки, при которой наблюдается “pop-out” эффект

Si				ITO/Si			SnO ₂ /Si		
P_{\max} , мН	$P_{\text{pop-out}}$, мН	K , % ^{*)}	K_m , % ^{**)}	$P_{\text{pop-out}}$, мН	K , %	K_m , %	$P_{\text{pop-out}}$, мН	K , %	K_m , %
40	10	25	32	5,3	12	16	5,5	14	13
60	17	30		11	16		6,3	11	
80	26	32		14	17		12	15	
100	42	40		18	18		14	14	
200	100	50	50	57	29	34	52	26	29
300	157	52		107	36		71	24	
400	205	51		140	35		123	31	
500	240	48		176	35		175	35	

Примечание: ^{*)} $K = P_{\text{pop-out}}/P_{\max}$ (%); ^{**) K_m – среднее значение (%).}

графика функции $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$.

Таблица 3. Вероятность X возникновения “pop-out” эффекта при увеличении P_{\max}

P_{\max} , мН	v , мН/с	$X_{\text{pop-out}}$ Si	$X_{\text{pop-out}}$ ITO/Si	$X_{\text{pop-out}}$ SnO ₂ /Si
20	0,7	1/5	0/5	0/5
40	1,3	5/5	3/5	1/5
60	2,0	4/5	5/5	3/5
80	2,7	3/5	4/5	4/5
100	3,3	4/5	4/5	5/5
200	6,7	4/5	4/5	4/5
300	10,0	4/5	5/5	4/5
400	13,3	2/5	5/5	4/5
500	16,7	3/5	2/5	1/5

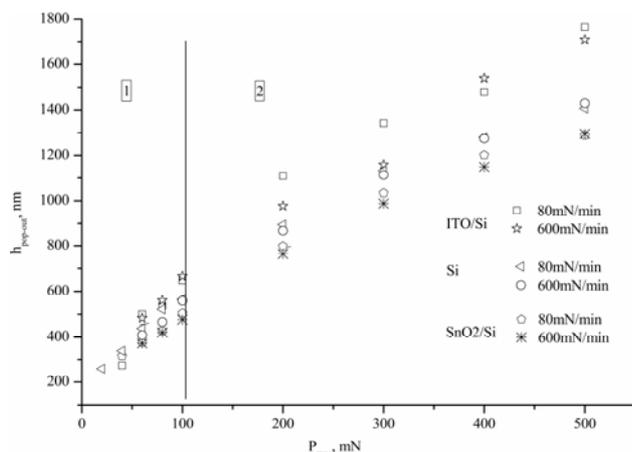


Рис. 4. Зависимость $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ для структур ITO/Si, SnO₂/Si и подложки Si для малой и большой скоростей разгрузки.

На основании полученных результатов можно заключить, что возникновение “pop-out” эффекта не связано строго с изменением скорости разгрузки. В большей мере он вызван накоплением внутренней энергии в объеме под отпечатком, которое определяется величиной максимальной нагрузки и, как следствие, созданием характерной для каждого P_{\max} дефектной структуры в области гидростатического сжатия под отпечатком при приложении нагрузки. Возникшие дефектные структуры предопределяют ха-

рактер релаксационного процесса при разгрузке, создавая благоприятные условия для появления “pop-out” эффекта в определенном интервале нагрузок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате построения зависимостей $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ обнаружены две области линейной зависимости глубины появления “pop-out” эффекта от величины максимальной нагрузки, приложенной к индентору, P_{\max} .

Для всех исследованных материалов (структуры ITO/Si и SnO₂/Si, подложка Si) установлена следующая закономерность: возникновение “pop-out” эффекта существенно зависит от величины P_{\max} и более слабо от скорости разгрузки. Наиболее вероятной причиной появления “pop-out” эффекта следует считать накопление внутренней энергии в объеме под отпечатком. В результате возникают характерные для каждого P_{\max} дефектные структуры в области гидростатического сжатия под отпечатком. Эти дефектные структуры определяют характер релаксационного процесса при разгрузке, создавая благоприятные условия для появления “pop-out” эффекта. Показано, что существует определенный интервал нагрузок P_{\max} (40–300) мН для подложки Si и (80–400) мН для структур ITO/Si и SnO₂/Si при используемой толщине покрытия 350–400 нм, в пределах которого “pop-out” эффект проявляется с большей вероятностью.

Работа выполнена при поддержке гранта ERC, MINATRAN 21116 (Университет им. “Аристотеля”, Греция) и проекта 11.817.05.03A (Институт прикладной физики АНМ, Молдова).

ЛИТЕРАТУРА

1. Stone D., LaFontaine W.R., Alexopoulos P. et al. An Investigation of Hardness and Adhesion of Sputter-deposited Aluminum on Silicon by Utilizing Acon-

- tinuous Indentation Test. *J. Mater. Res.* 1988, **3**, 141–147.
2. Pharr G.M., Oliver W.C., Clarke D.R. The Mechanical Behavior of Silicon During Small-scale Indentation. *Journal of Electronic Materials.* 1990, **19**(9), 881–887.
 3. Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M.V., Munroe P. Transmission Electron Microscopy Observation of Deformation Microstructure under Spherical Indentation in Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2000, **77**, 3749. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1332110>.
 4. Zarudi I., Zhang L.C., Cheong W.C.D., Yu T.X. The Difference of Phase Distributions in Silicon after Indentation with Berkovich and Spherical Indenters. *Acta Materialia.* 2005, **53**, 4795–4800.
 5. Gerk A.P., Tabor D. Indentation Hardness and Semiconductor-metal Transition of Germanium and Silicon. *Nature.* 1978, **271**, 732–733.
 6. Zarudi I., Zou J., Zhang L.C. Microstructures of Phases in Indented Silicon: A High Resolution Characterization. *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**(6), 874–876.
 7. Yan Y., Takahashi H., Gai X., Harada H., Tamaki J., Kuriyagawa T. Load Effects on the Phase Transformation of Single-crystal Silicon During Nanoindentation Tests. *MSEA.* 2006, **423**, 19–23.
 8. Bradby J.E. et al. Mechanical Deformation in Silicon by Micro-indentation. *J. Mater. Res.* 2001, **16**, 1500–1507.
 9. Domnich V., Gogotsi Y., Dub S. Effect of Phase Transformations on the Shape of the Unloading Curve in the Nanoindentation of Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2000, **76**, 2214–2216.
 10. Rao R., Bradby J.E., Williams J.S. Nanoindentation Induced Phase Transformation in Silicon. *Appl. Surf. Sci.* 2007, **254**(5), 1415–1422.
 11. Rao R., Bradby J.E., Williams J.S. Patterning of Silicon by Indentation and Chemical Etching. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 123113.
 12. Simashkevich A.V., Sherban D.A., Bruc L.I., Harea E.E., Usatii Iu. Efficient ITO/nSi Solar Cells with Silicon Textured Surface. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(3), 266–271.
 13. Harea E.E. Changes in the Electric Resistance of Silicon under Cyclic Nanoindentation. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(3), 290–293.
 14. Simashkevich A., Serban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii Iu. Spray Deposited ITO–nSi Solar Cells with Enlarged Area. *Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf.* Barcelona, 2005, p. 980–982.
 15. Ruffell S., Bradby J.E., Williams J.S. High Pressure Crystalline Phase Formation During Nanoindentation: Amorphous Versus Crystalline Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 091919, 3p.
 16. Zarudi I., Zhang L.C. Structure Changes in Monocrystalline Silicon Subjected to Indentation-experimental Findings. *Tribology International.* 1999, **32**, 701–712.
 17. Grabco D., Harea E., Shikimaka O., Sherban D. Elastoplastic Response of TCO/Si Coated Systems to Local Loading. Chapter in book: *Horizons in World Physics.* Volume 277, Nova Science Publisher, Inc., 2012. 20 p.
 18. Grabco D., Shikimaka O., Harea E., Gehm N., Schimmel Th., Koch Thomas. Anomalous Dissolution of Microindentation Deformed Zone of ITO/Si Coated System. *Phys. Stat. Sol. C.* 2009, **6**(5), 1295–1298.

Росмнуня 12.07.12

Summary

In this work the “pop-out” effect was studied in the ITO/Si and SnO₂/Si composite structures, and in the silicon single crystals doped with phosphorus, used as a substrate for the above mentioned structures. The carried out research revealed a characteristic peculiarity: the value of the coefficient $K = P_{\text{pop-out}}/P_{\text{max}}$ at the first stage ($P_{\text{max}} \leq 100$ mN) was less than at the second one for all studied materials. It confirms the existence of higher internal stresses at the second stage, which leads to a sharper increase of the indenter penetration depth in a material, activation of the relaxation processes at the earlier stage of unloading und, accordingly, to the change of the curve slope angle $h_{\text{pop-out}}(P_{\text{max}})$. Thereby, for the investigated materials (ITO/Si and SnO₂/Si structures, Si substrate), the following regularity was detected: the appearance of the “pop-out” effect essentially depends on the P_{max} value and, to a lesser extent, on the unloading velocity. There is a certain loading interval: (40–300) mN for Si substrate and (80–400) mN for the ITO/Si and SnO₂/Si structures where the “pop-out” effect appears with a stronger probability.

Дериватографические исследования нанокomпозиции на основе полипропилена и наногеля D_{K1}

М. А. Рамазанов^{a,b}, Р. Л. Мамедова^b, А. А. Расулова^b

^aБакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика

^bИнститут физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика
e-mail: mamed_r50@mail.ru, nanomaterials@bsu.az

Представлены дериватограммы композита полипропилена (ПП) с объемным содержанием D_{K1} 2, 4, и 10% объема. Независимо от метода кристаллизации термоокислительная деструкция во всех исследованных материалах марки D_{K1} происходит при 305–320⁰С. Увеличение объемного содержания D_{K1} от 4 до 10% приводит к смещению температуры деполимеризации в сторону высоких значений, что скорее всего связано с образованием в материале сшитых структур. Вследствие этого в материале ПП+ D_{K1} 10% объема, кристаллизованным методом быстрого охлаждения, количество твердого остатка после нагрева до 500⁰С доходит до 62%.

УДК 537.226.83

ВВЕДЕНИЕ

Дериватографический анализ может являться экспресс-методом органического синтеза, позволяющим с помощью минимальных навесок проследить поведение веществ в широком диапазоне температур и в случае их внутри- или межмолекулярного взаимодействия определить оптимальный температурный интервал ведения процесса [1]. Известно, что использование различных методов модифицирования полимерных материалов приводит к значительному расширению областей их применения. При этом направленное изменение структуры и свойств полимера осуществляется либо в процессе синтеза, либо введения в готовый продукт, в макромолекулу, фрагментов иной химической природы. В последнее время при создании полимерных материалов с заданными свойствами особое внимание уделяется модификации их поверхности, так как именно структура поверхностного слоя во многом определяет их поведение в условиях эксплуатации [2–4].

Ранее были изучены пленки полипропилена (ПП), наполненного MnO_2 в количестве 0,5 и 1 об.%, подвергнутые действию электротермополяризации. При воздействии электротермополяризации ($E = 7 \cdot 10^6$ В/м) в результате старения происходит аморфизация кристаллической части матрицы ПП, за счет чего уменьшается термоустойчивость на 40⁰С по сравнению с ПП, не подвергнутым действию электротермополяризации. Установлено, что воздействие электрического поля приводит как к полной аморфизации состава ПП + 0,5 об.% MnO_2 , так и полной деполимеризации, сопровождающейся улетучиванием образовавшихся промежуточных продуктов в

количестве 100% [5]. С учетом этого образцы ПП+ D_{K1} не подвергались поляризации.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИЗМЕРЕНИЯ

Были изготовлены смеси порошков ПП, D_{K1} в разных соотношениях компонентов, а затем из этих смесей методом горячего прессования (при температуре плавления полимерной матрицы под давлением 15 МПа в течение 10 минут) изготовили нанокomпозиты ПП+ D_{K1} в виде пленки с дальнейшим охлаждением. Образцы были получены в разных температурно-временных режимах кристаллизации, а именно при медленном охлаждении (МО), когда они охлаждаются до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин, и быстром охлаждении (БО) в смеси лед–вода со скоростью 30 град/мин. Образцы пленок с наполнителем D_{K1} , кристаллизованные при различных режимах, исследовались методом дериватографии. Дериватограммы были сняты на Q-дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Чувствительность по каналам: ДТА-1/5, ДТG-1/15, навеска – 150 мг, mg-20. Нагрев образцов проводился в интервале температур 20–500⁰С, скорость нагрева – 20 град/мин [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дериватограммы композитов ПП с объемными содержаниями D_{K1} 2 и 4% об. соответственно, кристаллизованных методом быстрого охлаждения. Показатели изменения термических характеристик ПП после наполнения 2; 4 и 10% об. D_{K1} приведены в таблице. Согласно этим данным после кристаллизации методом быстрого охлаждения при различных режимах получены образцы введением

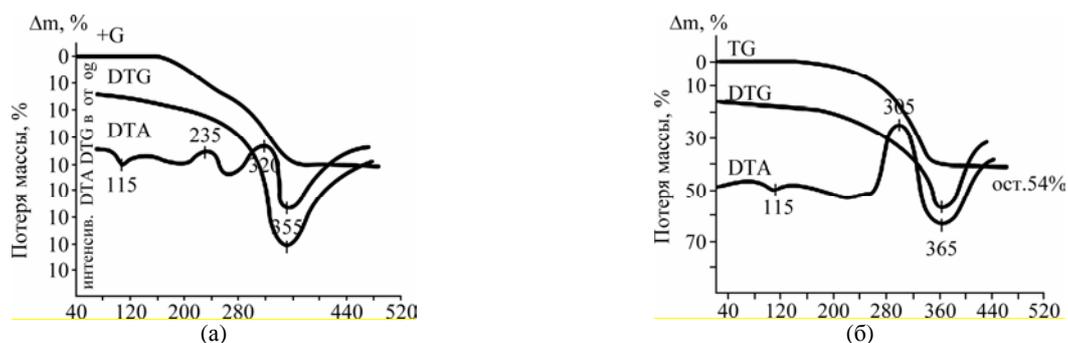


Рис. 1. Дериватограммы нанокompозитов ПП+2% об. D_{K1} (а) и ПП+4% об. D_{K1} (б), полученных в режиме быстрого охлаждения.

Термические показатели композитов ПП с наполнителем наногеля марки D_{K1} при различном режиме кристаллизации

Состав композитов на основе ПП+ D_{K1} , %	Режим кристаллизации	Дифференциально-термический анализ ДТА			Дифференциально-термогравитеский анализ DTG, TG			
		Эндотермический эффект	Экзотермический эффект, $T^{\circ}C$	Эндотермический эффект $T^{\circ}C$, DTG	Температурная область улетучивания газов по TG, $T^{\circ}C/\%$		Остаток, %	
2	Быстрое охлаждение	$T_{пл} = 115$, $T_{депол} = 355$	235; 320-термоокисления	355	170–235/7,2	235–262/7,2	262–355/26,0	59,6
4	Быстрое охлаждение	$T_{пл} = 115$, $T_{депол} = 365$	305-термоокисления	365	175–260/6,0	260–305/5,0	305–365/35,0	54,0
10	Быстрое охлаждение	$T_{депол} = 390$	310-термоокисления	390	170–290/7,7	290–310/4,4	310–390/33,0	55,0
10	В азоте	$T_{пл} = 107$, $T_{депол} = 375$	255; 315-термоокисления	265; 370	165–265/8,0	265–335/7,0	335–375/23,0	62,0
10	Медленное охлаждение	$T_{депол} = 370$	315-термоокисления	370	195–255/5,0	255–315/9,0	315–370/27,0	59,0

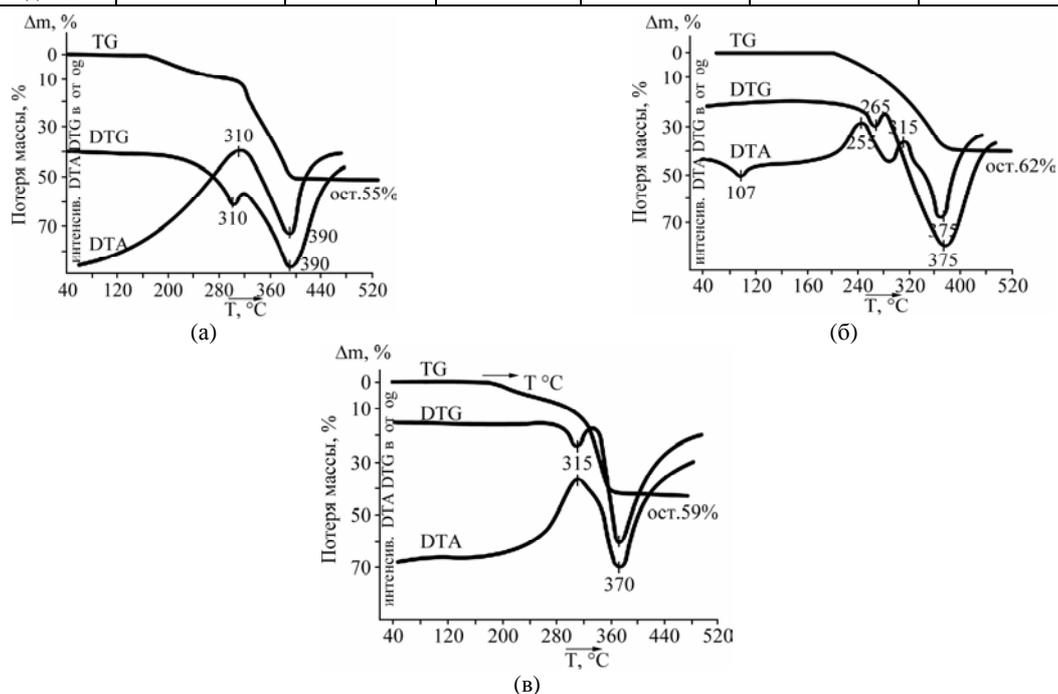


Рис. 2. Дериватограммы композита ПП+10% об. D_{K1} : кристаллизация в азоте (а); быстрое охлаждение (б); медленное охлаждение (в).

в ПП+D_{K1} до 10% об. Для кривых ДТА (рис. 1 и 2) обнаружено, что введение до 2% об. D_{K1} в ПП при методе быстрого охлаждения приводит к уменьшению кристаллической фазы матрицы с $T_{пл} = 115^{\circ}\text{C}$, о чем свидетельствует малый по интенсивности эндотермический эффект на ДТА кривой (рис. 1а), а при увеличении концентрации D_{K1} до 4% об. интенсивность эндотермического эффекта на ДТА кривой (рис. 1б) еще уменьшается. Из этих кривых ДТА (рис. 1 и 2) следует, что происходит аморфизация кристаллической фазы матрицы, в результате чего ее количество уменьшается.

Также из рисунков видно, что с дальнейшим увеличением концентрации наполнителя до 10% об. (рис. 2б) интенсивность температуры плавления кристаллической фазы матрицы немного увеличивается, хотя температура плавления уменьшается до 107°C по сравнению с ПП+2; 4% об. D_{K1}. Анализ данных композитов, кристаллизованных методом быстрого охлаждения с наполнителями 2; 4 и 10% об. D_{K1}, позволяет заключить, что уменьшение количества кристаллической фазы матрицы обусловлено структурными изменениями полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях, произошедшими под влиянием частиц добавок D_{K1}. При кристаллизации ПП+10% об. D_{K1} (рис. 2а и в) в азоте и медленном охлаждении происходит аморфизация композита, о чем свидетельствует отсутствие на кривых ДТА (рис. 2а,в) эндотермических эффектов, соответствующих плавлению кристаллической фазы матрицы.

Из таблицы следует, что температура термоокислительной деструкции в материале ПП+10% об. D_{K1} при кристаллизации методом быстрого охлаждения увеличилась на 20°C по сравнению с материалом ПП+2% об. D_{K1}, что может быть связано с образованием электрически неравновесных фрагментов, являющихся активными центрами, на которых локализуются реакции термоокислительной деструкции макромолекул. Независимо от метода кристаллизации термоокислительная деструкция во всех исследованных материалах происходит при $305\text{--}320^{\circ}\text{C}$. Увеличение объемного содержания D_{K1} от 4 до 10% об. приводит к смещению температуры деполимеризации в сторону высоких значений, что, на наш взгляд, видимо, связано с образованием в материале сшитых структур. Вследствие этого в материале ПП+10% об. D_{K1}, кристаллизованным методом быстрого охлаждения, количество твердого остатка после нагрева до 500°C достигает до 62%. Экзоэффекты на всех кривых ДТА в интервале $235\text{--}320^{\circ}\text{C}$ обусловлены термоокислительной деструкцией, эндоэффекты при $355\text{--}390^{\circ}\text{C}$ являются результатом деполимеризации.

Таким образом, дисперсные частицы наногеля на всех уровнях структуры ПП приводят к полной аморфизации наполненного материала. Наиболее существенное влияние на эти свойства оказывает частица наногеля в количестве 10 об%, что, вероятнее всего, связано с кристаллической частью матрицы ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов А.С., Пирогов С.В., Целинский И.В. *Дериватография в органическом синтезе*. Санкт-Петербург, 1980. С.13.
2. Эюбова Н.А., Магеррамов А.М., Малин В.П., Газарян Ю.Н. Исследование электрического старения пленки полиэтилена дериватографическим методом. *Радиация в физике и химии*. Баку: Элм. 1981, (1), 9–13.
3. Багиров М.А., Эюбова Н.А., Малин В.П., Алиев А.А., Магеррамов А.М. Влияние электрического старения на кристалличность полимерных диэлектриков. *Высокомолек. соед.* 1987, **29А**(5), 917–919.
4. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г. *Дериватографические исследования оксигидратов железа (III), полученных аппликационным методом*. Челябинск, Южно-Уральский государственный университет. 2005, (3), стр. 65–70.
5. Ramazanov M.A., Quseynova A.S., Eyubova N.A. Thermal Properties and Changes in Phase Structure of PP+MnO₂-based Compositions. *Optoelectronics and Advanced Materials-rapid Communications*. 2011, **5**(4), 410–413.
6. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. *Методы физико-химического анализа вязущих веществ*. М.: Высшая школа, 1981. С. 37–42.

Поступила 15.11.11
После доработки 01.12.11

Summary

This paper presents derivatograms of the composite material polypropylene (PP) with the the nanoclay (nanolin D_{K1} series) volumetric content of 2, 4, and 10%. It should be noted that regardless of the method of crystallization, thermal degradation of all of the investigated samples of D_{K1} takes place at $305\text{--}320^{\circ}\text{C}$. The increase of the volumetric content of D_{K1} from 4% to 10% shifts the temperature of depolymerization toward higher temperatures, which is, in our opinion, probably due to the formation of cross-linked chains in the material. As a result, in the PP+10% D_{K1} material, crystallized by rapid cooling, after heating to 500°C , the volume of the solid residue goes up to 62%.

Микроскопическое исследование влияния γ -излучения на эпитаксиальные пленки $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

И. Р. Нуриев^a, Р. М. Мамишова^b, Н. Н. Гаджиева^b, М. А. Рамазанов^c, Р. М. Садыгов^a

^aИнститут физики НАН Азербайджана,

пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика

^bИнститут радиационных проблем НАН Азербайджана,

ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика

^cБакинский государственный университет,

ул. Г. Джавида, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика,

e-mail: asi_mr@mail.ru, rexsane@yandex.ru

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности эпитаксиальных пленок n - и p -типов селенида марганца свинца ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0,01$)) на подложках фторида бария ориентации (111) в исходном состоянии и после воздействия гамма-облучения. Показано, что модификация рельефа поверхности происходит в области поглощенной дозы $5 \leq D_\gamma \leq 35$ кГр. На основе особенностей поверхностных структур установлена инверсия $p \Leftrightarrow n$ переходов при значениях $10 \leq D_\gamma \leq 25$ кГр, что подтверждается электрофизическими измерениями. Выявлено, что выше 35 кГр нарушается радиационная стойкость этих пленок.

УДК 621-315; 548-552; 546-28

ВВЕДЕНИЕ

Поиск радиационно стойких материалов различного типа и разработка новых оптоэлектронных приборов на их основе, предназначенных для инфракрасной области спектра, – важнейшие задачи, стоящие перед современной наукой и техникой. Среди этих материалов особый интерес представляют соединения типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и твердые растворы на их основе. Наличие в кристаллической решетке полупроводников такого типа ионов элементов тяжелых металлов (свинец, олово) обеспечивает высокую радиационную и термическую устойчивость изготовленных на их основе приборов. Указанные полупроводниковые соединения и их твердые растворы в течение долгого времени широко применяются в приборах ИК-техники, работающих в области длин волн 3–5 и 8–14 мкм [1]. Так, за прошедшие годы разработана технология получения эпитаксиальных пленок этих материалов с высокой степенью кристаллического совершенства на различных подложках [2–9]. К ним, в частности, относятся эпитаксиальные пленки твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Ионы марганца в составе этих твердых растворов выявляют в них наличие новых качеств, свойственных полумагнитным полупроводникам, и предоставляют широкие возможности для создания на их основе магнитоуправляемых диодов, работающих в ИК-области длин волн 3–5 мкм [10–11]. Ввиду того, что современные оптоэлектронные приборы изготавливаются в основном на поверхности кристаллов, большое значение приобретает ее диагностика [12]. Отслеживание изменений, происходящих на ней под воздействием гамма-

излучения, и выбор эксплуатационных характеристик диодов, изготовленных с использованием этих твердых растворов, с учетом влияния наблюдаемых изменений на физические свойства последних, позволяют прогнозировать их рабочие режимы. С этой точки зрения исследование изменений, происходящих на поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0,01$), подвергнутых воздействию γ -излучения, в сравнении с исходными образцами представляет особый интерес. В настоящей работе получены трехмерные изображения поверхности и кривые распределения элементов поверхностных изображений по размерам – гистограммы для исходных и подвергнутых воздействию γ -излучения ($D_\gamma = 5\text{--}35$ кГр) эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0,01$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпитаксиальные пленки $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0,01$) были получены на подложках BaF_2 (111) методом конденсации из молекулярного пучка при давлении 10^{-4} Па на стандартной вакуумной установке УВН71-РЗ. Источником служили синтезированные твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0,01$). Совершенство этих пленок исследовалось электронно-графическим, электронно-микроскопическим и рентгенодифрактометрическим методами. Степень кристаллического совершенства, то есть полуширина кривого качания рентгеновского максимума, выраженная в угловых секундах, определена на трехкристальном рентгеновском спектрометре (ТРС) и ДРОН-3. Электронограмма отражения от пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ получена на электронографе (ЭМР-100), и в ре-

зультате ее расшифровки (рис. 1а) установлен параметр ячейки ($a = 6,11\text{\AA}$). В процессе роста по разработанной методике с использованием дополнительного источника Se были получены эпитаксиальные пленки n - и p -типов проводимости с кубической структурой ($a = 6,11\text{\AA}$), толщиной $0,5\text{--}1$ мкм, с высокой степенью кристаллического совершенства ($W_{1/2} = 90\div 100''$) и электрофизическими параметрами ($\mu_{n,p}$ (77 К) = $=(2,5\text{--}3)\cdot 10^4$ см²/(В·с)) (рис. 1). Электрофизические параметры пленок (проводимость, ЭДС Холла), полученные на диэлектрических подложках, измерялись потенциометрическим методом в постоянном магнитном поле напряженностью 2500 Э в откачанном до $2\cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. криостате при температуре кипения жидкого азота (77 К).

Полученные образцы облучались дозой $D_\gamma = 5\text{--}35$ кГр на установке MRX γ -25 с изотопным источником Co^{60} ($E = 1,25$ МэВ). Мощность дозы поглощения источника составляла $dD_\gamma/dt = 0,40$ Гр/с. Поверхности эпитаксиальных пленок до и после гамма-облучения исследовались на атомно-силовом микроскопе СЗМУ-Л15. Получены трехмерные изображения поверхности пленок, их гистограммы, а также Фурье-спектры. Инверсия проводимости в облученных образцах контролировалась микроскопическим и электрофизическим методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На атомно-силовом микроскопе (АСМ) отслежены исходные поверхности эпитаксиальных пленок селенида марганца свинца и изменения, происходящие на поверхности этих образцов после воздействия гамма-облучения. С целью выявления динамики морфологических изменений поверхности и изучения пострадиационных эффектов, то есть эффектов, наблюдаемых после прекращения воздействия γ -квантов на образцы, получены трехмерные (3D) поверхностные изображения и их гистограммы (кривые распределения элементов поверхностных изображений по размерам) эпитаксиальных пленок n - и p -типов, которые представлены на рис. 2–5.

На рис. 2 и 3 показаны трехмерные АСМ-изображения поверхности образцов n - и p -типов до (а) и после γ -облучения при дозах $D_\gamma = 10$ (б) и 25 кГр (с) соответственно. Как видно из трехмерных изображений, поверхности исходных (необлученных) образцов характеризуются наличием равномерно распределенных структурных (биографических) дефектов, обусловленных предысторией получения эпитаксиальных пленок (рис. 4–5а). Основными структурными дефектами являются дислокации, кластеры, комплексы собственных точечных дефектов селенида мар-

ганца свинца и примесей и др. При облучении сравнительно мягкими гамма-квантами ($E = 1,25$ МэВ < 5 МэВ) образуются вторичные электроны, что приводит к ионизации поверхности и изменению ее зарядового состояния. Причем степень дефектности образцов в зависимости от типа проводимости различается, а высота наночастиц (зерен) для p -типа по сравнению с n -типом уменьшается в $\sim 2,5$ раза. Степень дефектности материалов оценивается по величине плотности дислокаций, представляющей собой линейные дефекты структуры кристалла, что определено количеством и размером наночастиц элементов поверхностных изображений в зависимости от типа проводимости.

Как показывают гистограммы АСМ-изображений поверхностей исходных эпитаксиальных пленок селенида марганца свинца n - и p -типов, если в формировании поверхности образцов n -типа в основном участвуют наночастицы одного вида, преимущественно размером 35 нм (число которых составляет 16000 ед.) (рис. 4а), то гистограмма поверхности пленок p -типа характеризуется широкой областью распределения различных видов наночастиц с размерами от 35 до 100 нм, что подтверждается также и их Фурье-спектрами. При этом число основных наночастиц размером 35 нм уменьшается в $\sim 2,5$ раза и составляет около 6000 ед. (рис. 5а).

Облучение сравнительно мягкими γ -квантами ($E < 5$ МэВ) эпитаксиальных пленок селенида марганца свинца и образование вторичных электронов приводят к ионизации поверхности и изменению ее зарядового состояния [13]. При этом в зависимости от типа проводимости исходных образцов происходят перераспределение зарядов, сопровождающееся образованием доменоподобной структуры, накопление зарядов на ее границе вплоть до полной их компенсации [13]. При облучении образцов селенида марганца свинца малыми дозами ($D_\gamma = 5\text{--}35$ кГр) могут образовываться и радиационные дефекты различного типа, в том числе пар Френкеля [14]. По сравнению с другими радиационными дефектами образование пар Френкеля является наиболее вероятным, поскольку сечение электронного взаимодействия проникающего излучения с эпитаксиальной пленкой малой толщины соизмеримо с энергией смещения атома. Радиационно-стимулированная модификация поверхностей сопровождается изменением их трехмерных изображений и гистограмм (рис. 4–5б,в). При этом динамика изменения рельефа поверхности существенно зависит как от поглощенной дозы гамма-облучения, так и типа проводимости эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0,01$).



Рис. 1. Электронограмма (а) и рентгенодифракционная кривая (б) эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$).

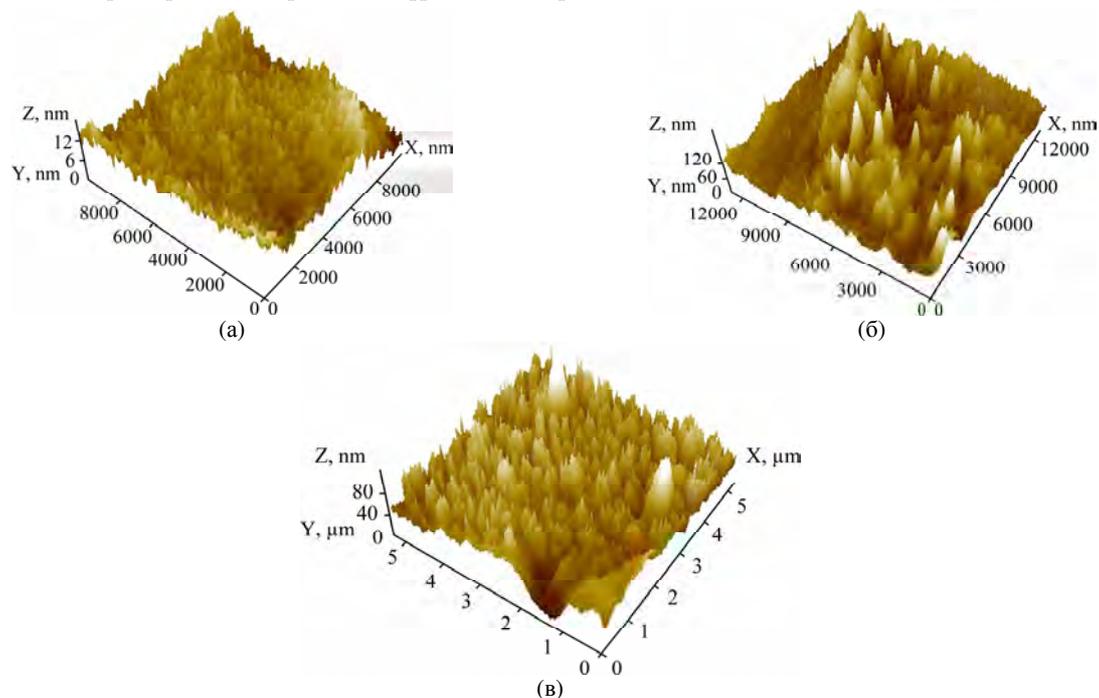


Рис. 2. Трехмерные АСМ-изображения поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) *n*-типа до (а) и после γ -облучения при $D_\gamma = 10$ (б) и 25 кГр (в).

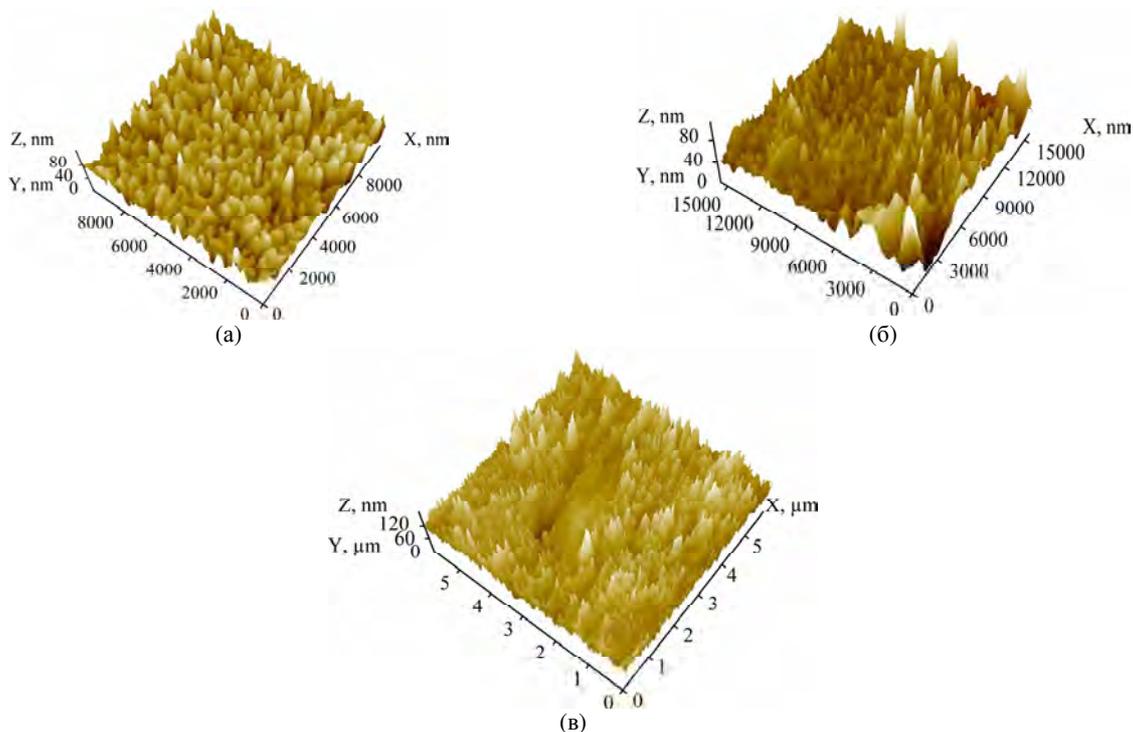


Рис. 3. Трехмерные АСМ-изображения поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) *p*-типа до (а) и после γ -облучения при $D_\gamma = 10$ (б) и 25 кГр (в).

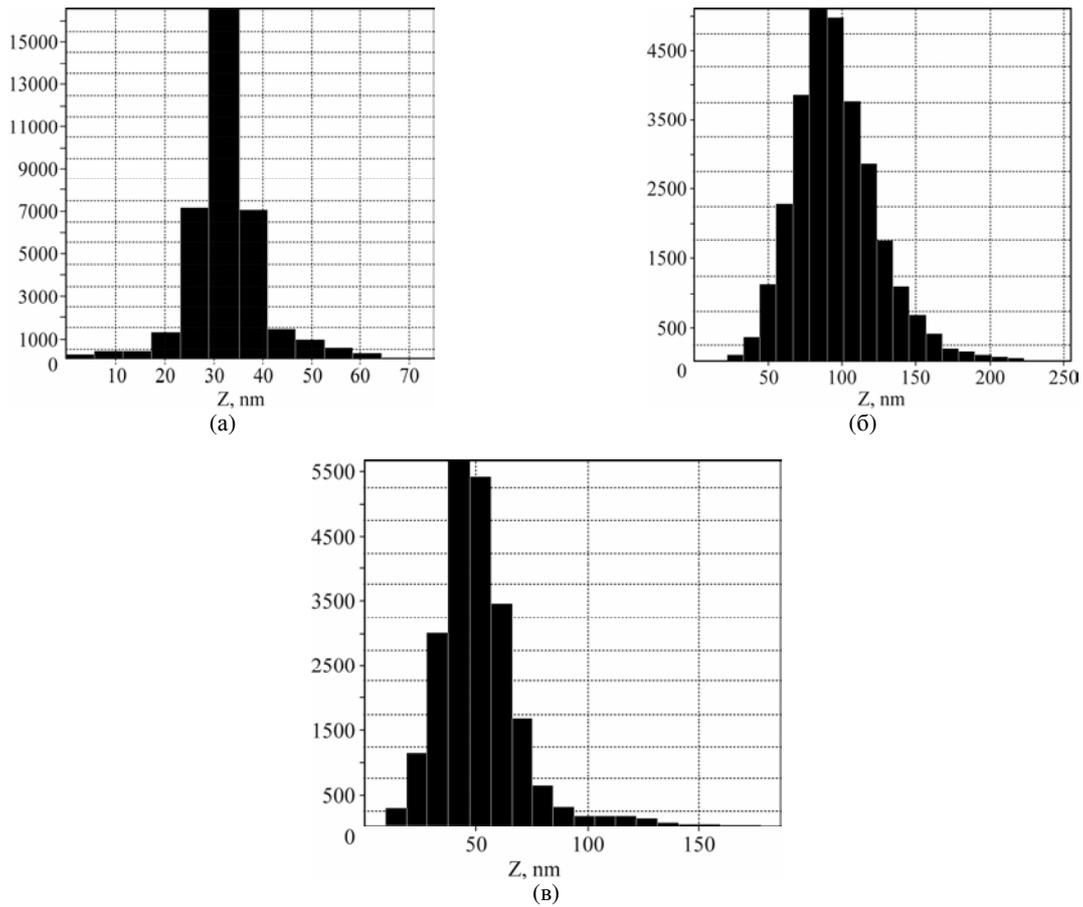


Рис. 4. Гистограммы АСМ-изображения поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) n -типа до (а) и после γ -облучения при $D_\gamma = 10$ (б) и 25 кГр (в).

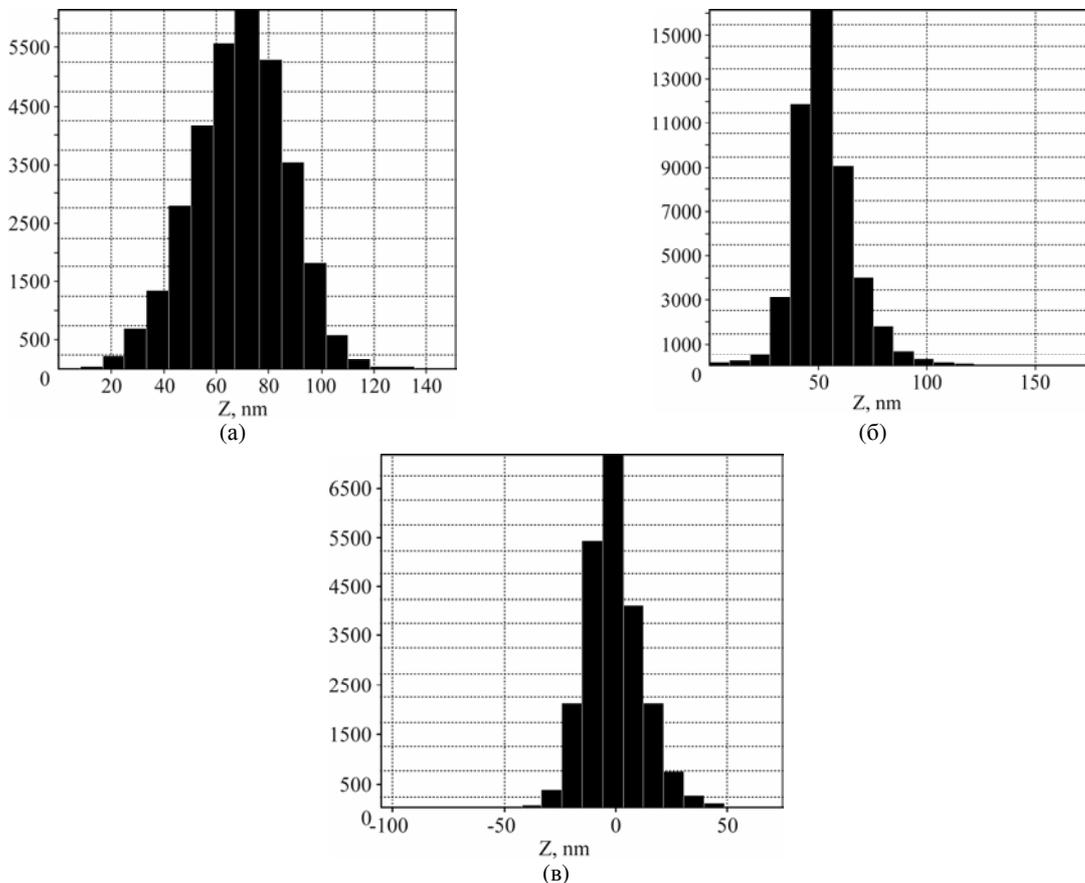


Рис. 5. Гистограммы АСМ-изображения поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) p -типа до (а) и после γ -облучения при $D_\gamma = 10$ (б) и 25 кГр (в).

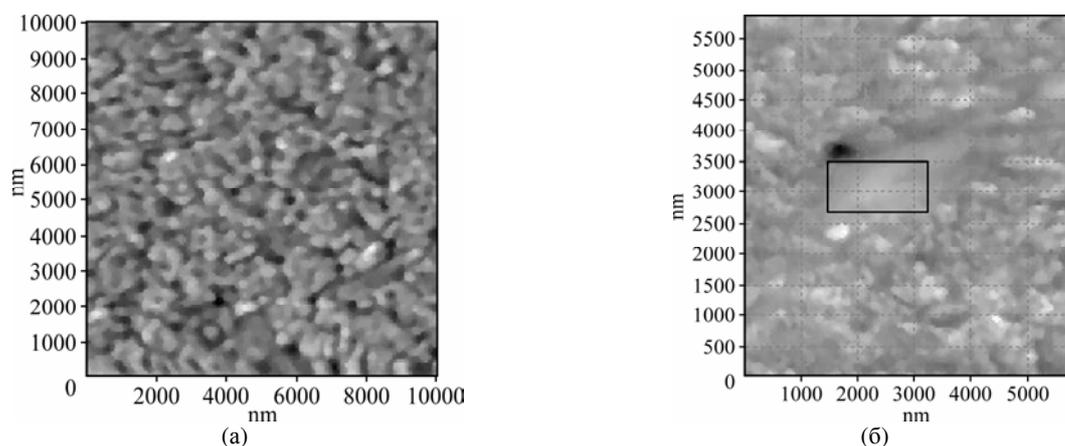


Рис. 6. Фурье-спектры эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) p -типа до (а) и после γ -облучения, 25 кГр (б).

После гамма-облучения эпитаксиальных пленок дозой $D_\gamma = 10$ кГр в образцах n -типа на поверхности образуются нанокластеры, высота которых превышает исходные на порядок и составляет 120 нм (рис. 2б). При этом гистограммы этих пленок характеризуются наличием наночастиц с размерами от 50 до 150 нм. В основном образуются нанокластеры размерами 80–120 нм, эти значения в ~ 3 –4 раза больше размеров наночастиц в исходных образцах (рис. 3б). Наоборот, облучение образцов p -типа гамма-квантами дозой 10 кГр сопровождается образованием сравнительно зернистой структуры, размеры наночастиц которой равны 40–60 нм, а высота составляет 30 нм (в 2,5 раза меньше, чем у необлученных образцов) (рис. 4, 5б). При этом число этих наночастиц по сравнению с исходными образцами увеличивается в $\sim 2,8$ раза и составляет 16000 ед. Сравнение трехмерных (3D) изображений поверхностей и гистограмм (распределение элементов поверхностных изображений по размерам частиц) эпитаксиальных пленок n - и p -типов до и после гамма-облучения дозой 10 кГр показывает, что в них происходит частичная инверсия типа проводимости. Полная инверсия типа проводимости заканчивается при дозе гамма-облучения 25 кГр (рис. 2–5в). При этом следует обратить внимание на необычный вид распределения элементов изображений поверхности по размерам наночастиц (максимальное число частиц наблюдается при нуле) в гамма-облученных дозой 25 кГр образцах селенида марганца свинца p -типа, что, возможно, связано с полной компенсацией зарядов. Как видно из Фурье-спектра (рис. 6) этих пленок, в центре, где выделены прямоугольником области наночастиц, отсутствуют наночастицы с островками. Это отражается и на гистограмме, так как одновременно заметны nanoостровки как слева, так и справа с высотами ≈ 25 –30 нм. Дальнейшее увеличение дозы гамма-облучения до 35 кГр приводит к ухудшению поверхностного состояния образцов и указывает на радиационную неустойчивость эпитаксиальных пленок.

Возможно, при облучении гетероструктуры дозой больше 35 кГр начинаются частичный радиационный подложки фторида бария и проникновение атомов (ионов) бария и фтора в пленку, что и приводит к радиационной неустойчивости вследствие этих примесей.

Прямым подтверждением результатов АСМ-измерений – об изменении типа проводимости (инверсии $n \leftrightarrow p$) в образцах $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) после воздействия γ -облучения – служат также данные электрофизических измерений. Как показывают термоЭДС измерения эпитаксиальных пленок n - и p -типов до и после гамма-облучения, в зависимости от поглощенной дозы в образцах происходит частичное или же полное изменение знака заряда. Это свидетельствует о смешанной ($D_\gamma = 10$ кГр) или полной ($D_\gamma = 25$ кГр) инверсии типов проводимости. Например, значения подвижностей $\mu_{n,p}$, измеренных при температуре $T = 77$ К эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) после гамма-облучения в зависимости от дозы облучения, в образцах n -типа по сравнению с необлученными образцами ($\mu_{n,p}(77\text{ К}) = (2-3) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) увеличиваются в ~ 2 –6 раз, в образцах p -типа, наоборот, уменьшаются в 1,5–2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана возможность применения АСМ-метода при изучении морфологических изменений поверхности и пострадиационных эффектов (подразумеваются эффекты, наблюдаемые после прекращения облучения образцов γ -квантами) в эпитаксиальных пленках селенида марганца свинца. Получены трехмерные (3D) поверхностные изображения и их гистограммы исходных и γ -облученных ($D_\gamma = 5$ –35 кГр) образцов эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,01$) n - и p -типов. На основе АСМ-данных выявлено, что динамика изменения рельефа поверхности этих образцов зависит как от величины поглощенной дозы гамма-облучения, так и от типа проводимости.

Установлено, что облучение эпитаксиальных пленок селенида марганца свинца малыми дозами γ -квантов ($D_\gamma = 5\text{--}35$ кГр) позволит изменить тип проводимости (от смешанных типов до полной их инверсии) в этих образцах. При $D_\gamma \leq 35$ кГр формируется радиационно стойкая стабильная структура эпитаксиальных пленок. Электрофизические данные (термоЭДС измерения и значения подвижностей до и после γ -облучения) подтверждают наблюдаемые в микроскопических измерениях особенности поведения радиационно-структурированных пленок. Варьируя дозу γ -облучения, можно управлять изменением типа проводимости и получать радиационно-структурированные эпитаксиальные пленки с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизов Ф.Ф. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе. *Зарубежная электронная техника*. 1977, **24**, 31–48.
2. Матвеев А.В., Медведев Ю.В., Берченко Н.Н. Термическое вакуумное напыление эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений группы $A^{IV}B^{VI}$. *Зарубежная электронная техника*. 1982, **11**, 54–115.
3. Салаев Э.Ю., Нуриев И.Р., Джалилова Х.Д., Фараджев Н.В. Особенности роста и электрофизические свойства эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe:In$. *Прикладная физика*. 1999, (3), 112–115.
4. Нуриев И.Р., Фарзалиев С.С., Садыгов Р.М. Рост эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xTe(Ga)$ на монокристаллах $PbTe_{1-x}Se_x$. *Поверхность*. 2004, (1), 113–115.
5. Нуриев И.Р., Фарзалиев С.С., Фараджев Н.В., Садыгов Р.М. Фотоэлектрические и оптические свойства эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xTe(Ga)$. *Прикладная физика*. 2006, (4), 106–108.
6. Нуриев И.Р., Гаджиев М.Б., Садыгов Р.М., Назаров А.М. Структура и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$. *Прикладная физика*, 2007, (2), 132–135.
7. Нуриев И.Р., Садыгов Р.М., Назаров А.М. Рост и структура фоточувствительных эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xTe(Ga)$. *Кристаллография*, 2008, (2), 329–331.
8. Нуриев И.Р., Гаджиев М.Б., Садыгов Р.М. Рост и структура эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe(Ga)$. *Кристаллография*. 2009, **54**(2), 331–333.
9. Нуриев И.Р. Структура и особенности морфологии поверхности эпитаксиальных пленок халькогенидов $A^{IV}B^{VI}$. *Кристаллография*. 2009, **54**(7), 1228–1229.
10. Засавицкий И.И., Ковальчик Л.Н., Мационалшвили Б.Н., Сазонов А.В. Фотолюминесценция полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$. *ФТП*. 1988,

2(12), 2118–2123.

11. Акимов Б.А., Львова Н.П., Рябова Л.И. Кинетика фотопроводимости в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ при изменении их состава. *ФТП*. 1996, **30**(9), 1647–1652.
12. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. *Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев*. М.: Наука, 1989. 151 с.
13. Аккерман А.Ф., Грудский М.Я., Смирнов В.В. *Вторичное электронное излучение из твердых тел под действием гамма-квантов*. М.: Энергоатомиздат, 1984. 245 с.
14. Конобеевский С.Т. *Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение*. М.: Атомиздат, 1967. С. 194–206.

Поступила 01.12.11
После доработки 06.04.12

Summary

In the present work the surface morphology of epitaxial $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.01$) films of n - and p -types, obtained on $BaF_2(111)$ substrates by the molecular beam condensation method, have been investigated on the atomic-force microscope (AFM) before and after influence of gamma-irradiation. It is shown that relief modification takes place in the $5 \leq D_\gamma \leq 35$ kGy dose regions. On the base of surface structures it is established that conductivity inversion $p \leftrightarrow n$ occurs after an irradiation with $10 \leq D_\gamma \leq 25$ kGy, which is confirmed by electrophysical measurements. It is established that after an irradiation with dose over 35 kGy epitaxial films lose their radiation resistance.

Experiments on the Advantages and Limits of Using Conventional Friction Welding for Joining Dissimilar and Graded Materials

I. Mitelea, V. Budău, C. Dorohoi, C. M. Crăciunescu

„Politehnica” University of Timisoara,
P-ta Victoriei nr. 2, Timisoara, 300006, Romania, e-mail: ion.mitelea@mec.upt.ro

Investigations concerning opportunities to apply the friction welding technique for joining dissimilar and graded materials are considered, starting from the advantages offered by this process in assembling parts for manufacturing equipments parts and automotive industry components. Experiments have been carried out on friction welding of heat treated 42CrMo4 with C45 steel and with the solution treated X6CrNiTi18–10 steel, as well as on joining copper with Al alloys. Metallographic observations and hardness measurements are performed in order to detail the peculiarities of the process of making joints that are difficult to obtain by conventional electric arc welding.

УДК 621.9.048.4

INTRODUCTION

Friction welding is a technique that relies on thermomechanical processes, known to lead to significant structural changes in steels and other metallic materials [1], located at the interface of the joint. Several currently used types of friction welding are: stir, rotational, linear, and orbital welding. Nowadays friction stir welding (FSW) attracts most attention in the scientific world [2], with its significant opportunities for practical applications extended to a variety of materials, even steels [3]. FSW is a process that can be used to repair surface and near surface defects, and increase material strength. It is based on heating by friction and the subsequent plastic deformation of a workpiece placed between a rotating tool and the mating surfaces of the welded parts. The rotating tool is plunged in the material and then shifts along the joining line with a linear speed. The plasticized material is transferred beyond the tool, thus leading to the welded joint. FSW is a complex process, still under development for joining similar materials, and its complexity is reflected by thermomechanical modeling of phenomena. The following are the most relevant advantages of FSW [4]:

- subsequent machining is not necessary;
- lower energy requirement;
- welds of materials with different geometries can be made;
- long welding seams are possible.

However, the FSW process has also some limitations in contrast to conventional friction welding. They are:

- reduced number – so far – of the couples of materials that can be joined;
- specific requirements for clamping of workpieces;

- significant wear and cost of the rotational tool;
- difficulties in processing of the coated material;
- lower productivity for joints made in a single step.

Thus, rotational friction welding, also known as conventional friction welding, still keeps a significant segment among currently used techniques, while continuously expanding to include both similar and dissimilar materials [5, 6], thus offering substantial advantages compared to resistance and arc-welding techniques. The main characteristics of the joint, from the point of view of its constructive design, are related to the geometry of the weld. Dimensional coaxial or along the length misfits are significantly less than 0.5 mm, depending on the performances of the welding equipment.

Among the main aspects, concerning the friction-welded joints, are [7–9]:

- the expungement of the material initially in contact does not require pre-cleaning of the surfaces to be welded;
- the resulting mechanical strength is equal or higher than the one of the base material;
- the heated and mechanically affected zones are less extended and their mechanical characteristics less degraded;
- the microstructure of the joint plane shows a finer structure than the one of the base materials;
- an adequate forging expunges the overheated austenitic grains in the outer area and generates a grain refinement in the welded joint;
- the strength of the joint for dissimilar materials is at least equal to the lesser strength of the welded materials;
- there is no risk for decarburation of the steel parts to be welded.

The mechanical characteristics of the friction-welded joints are superior to the ones of the base

materials, due to the favorable effects of the thermomechanical treatments during the process. In addition, the heat affected zone (HAZ) is less extended compared to that in other welding techniques, and the presence of segregations and porosities can be avoided in the joining plane.

The present work specifies the opportunities of application of the conventional friction welding process for joining similar, and especially, dissimilar materials. It also is an investigation on the welding behavior of nonferrous metals and alloys, which causes difficulties in making joints using the arc melting process.

A FRICTION WELDING APPROACH FOR INDUSTRIAL PROCESSES

According to the conventional friction welding process requiring rotation of the parts, the geometry of the components should show at least a contact surface with rotational symmetry. In principal, parts with solid and hollow sections can be welded, and depending on the rigidity of the walls, they can also be welded to flat surfaces. Figure 1 presents some of the geometries of the cross-section of the components that can be welded.

Shapes	Examples			
Typical				
Hollow				
Less common				

Fig. 1. Cross-section of weldable geometries.

The implementation of friction welding technology usually arises from a metallurgical need or has an economical justification, allowing the optimization of the technological process and the reduction of cost. Several applications of the conventional friction welding process are highlighted in Table 1.

On the other hand, the friction welding process is sometimes limited or more difficult to implement for materials that show inhomogeneities and compositional gradients, especially in the joining plane [8–11]. Sometimes, depending on the couple of materials to be joined, post-welding treatments may be required. For joining dissimilar materials that are metallurgically incompatible, the formation of intermetallic compounds in the seam can be avoided by using intermediate layers.

The conventional friction welding process parameters (axial pressure, rotational speed, processing time) can be easily adjusted. They determine the initiation and the ending of the welding process,

leading to high quality joints with reproducible properties. Beside those parameters, and in order to avoid cracking and fractures, supplementary precautions can be prescribed, related to preheating, cooling rates and subsequent heat treatments for tempering and stress relief. Compared to other welding techniques, friction welding is a solid-state process that does not require melting and offers relevant advantages related to the quality of the joint, the lack of additional materials, fluxes and protection gases. It is also economical, with such benefits as: lower energy consumption, reduced costs for surface preparation and subsequent machining, short welding times and high productivity, fewer human errors and no ecological risks.

EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

The friction welding experiments were performed using the equipment with the schematic principle and the practical solution depicted in Fig. 2. Structural observations of a dissimilar weld between heat treated 42CrMo4 low-alloyed steel and a C45 carbon steel are shown in Fig. 3.

The interface is an un-deformed plane – suggesting limited thermochemical differences between the steels – that reveals the HAZ in each steel (Fig. 3a).

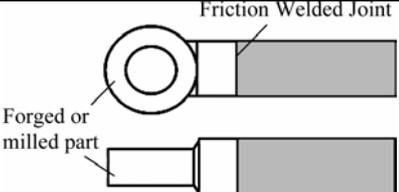
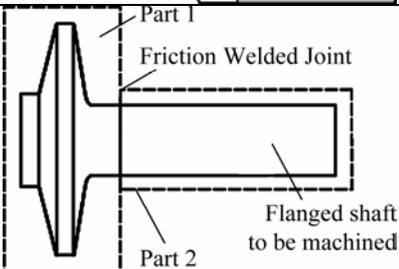
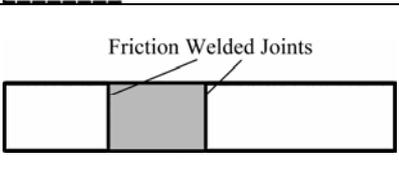
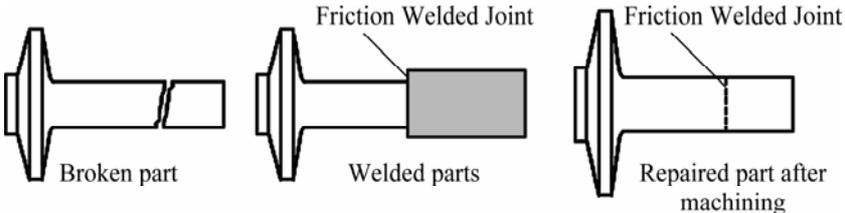
Experiments performed on joining stainless to mild alloyed or unalloyed steels are especially important for recipients operating under pressure. Mild alloys have a ferritic structure, while the Cr–Ni or Cr–Ni–Mo show an austenitic structure. Such joints are named „black-and-white” joints. A joint made out of the quenched–tempered 42CrMo4 and solution treated X6CrNiTi18-10 steels by friction welding was also subject to experiments. The main friction welding parameters for the “black-and-white” joint are: $n = 2900$ turns/min.; friction pressure 40 N/mm^2 ; upsetting pressure 45 N/mm^2 ; friction time 3.5 s ; deceleration time 0.09 s ; upsetting time 3.2 s .

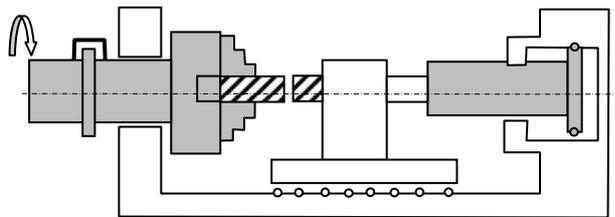
The results of the friction welding process are shown in Fig. 4. The hardness gradient across the joining plane is detailed in Fig. 5.

The difficulties arising in welding processes requiring melting are related to the significant microstructural differences. Thus, mild steels require preheating and cooling with a relatively low cooling rate of the joint and a subsequent tempering or annealing in order to reduce the stresses. On the other hand austenitic stainless steels are welded without preheating, the resulting joint needs to be rapidly cooled and in addition, for large equipments, the post-welding treatments can be performed only locally. Friction welding can be thus a solution to join such materials.

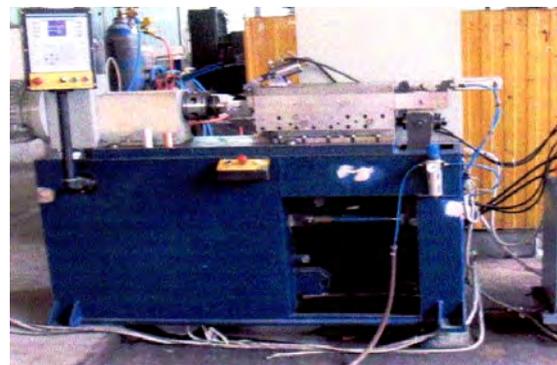
Another solution to join materials that are hard to be welded by melting techniques is the solution

Table 1. Examples of conventional friction welding applications

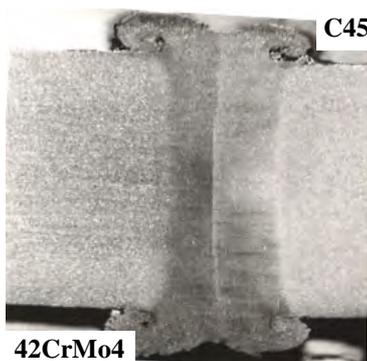
<p>– <i>Joining of forged/milled to laminate parts</i> has the advantage of allowing the welding of complex parts with one axis of symmetry to other parts with a different axis of symmetry.</p>	 <p>Friction Welded Joint Forged or milled part</p>
<p>– <i>Joining of parts with large cross-sectional variations</i> that otherwise would lead to significant loss of materials in conventional machining as well as to high costs related to the tools and productivity. While forging can be a solution for mass production, it also implies additional costs for the molds. In addition, any dimensional shape change requires another mold. Thus, for particular geometry, the friction welding can be a solution, especially if different materials for the parts are preferred due to the in-service requirements.</p>	 <p>Part 1 Friction Welded Joint Part 2 Flanged shaft to be machined</p>
<p>– <i>Manufacturing functionally gradient parts</i>, especially when only one element must provide high properties, are specific for expensive materials or components. The friction welding allows the use of a low-cost material for the parts that do not need special properties. Typical examples are drills and shafts made out of two or more materials.</p>	 <p>Friction Welded Joints</p>
<p>– <i>Repair by welding</i> machine parts that accidentally get out of service, while the supply of replacements is slow or not possible, as is the case for older equipment.</p>  <p>Broken part Friction Welded Joint Welded parts Friction Welded Joint Repaired part after machining</p>	



(a)



(b)

Fig. 2. Details of the experimental process: (a) schematic representation of the process; (b) equipment for the process in (a).

(a)



(b)

Fig. 3. Details of the joining plane for a 42CrMo4 – C45 dissimilar steels joint: (a) macroscopic image, (b) microstructural aspects.

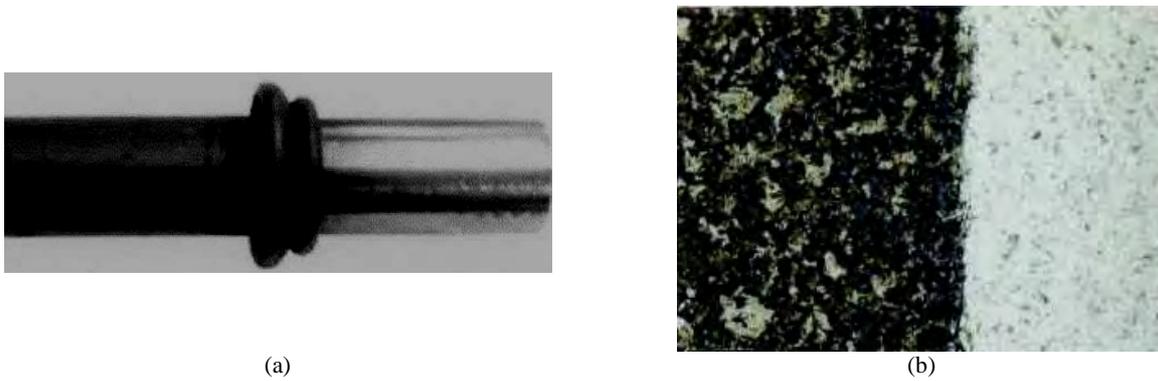


Fig. 4. Macroscopic image of the “black-and-white” joint and microstructure of the joining interface: (a) macroscopic image of the “black-and-white” joint, (b) microstructural details of the interface.

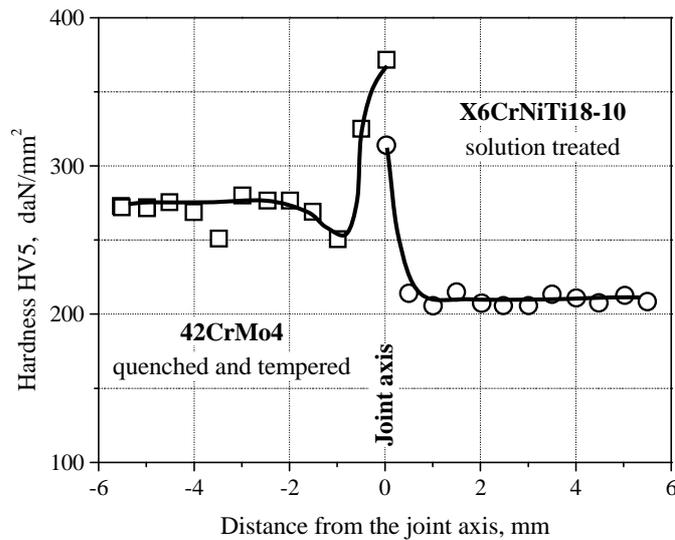


Fig. 5. Hardness gradient across the interface of a “black-and-white” joint.



Fig. 6. Macrographic images of the Al alloy/ Cu friction welded samples.

based on friction [6–8]. Several examples are the combination of materials, such as Al/Al, Al/Cu, Al/steel, Co/high alloyed steel. For materials that are hardened by heat treatments, the elimination of the burr is made immediately after welding, while the material is still hot.

Welding of Al and Cu and their alloys is difficult due to the following features: high oxygen intake, limited expansion coefficient, low fusion temperature, high fusion temperature of the oxides, low specific heat, high thermal conductivity. In welding techniques involving melting, the specific character of the process requires high temperature, low volume of the melt and the rapid formation of the seam,

thus leading to chemical inhomogenities. To facilitate the evacuation of the gases that appear during welding, preheating is needed.

An advantageous solution for joining such materials is friction welding. Figure 6 shows the experimental results obtained on friction welding of aluminum to pure copper.

The following welding parameters have been used during the welding experiments: $n = 2900$ rpm.; friction pressure: 30 N/mm^2 ; upsetting pressure 45 N/mm^2 ; friction time 3 s; deceleration time 0.5 s; upsetting time 1.5 s.

The macroscopic aspect of the Cu/Al friction welded samples is shown in Fig. 7a, with microscop-

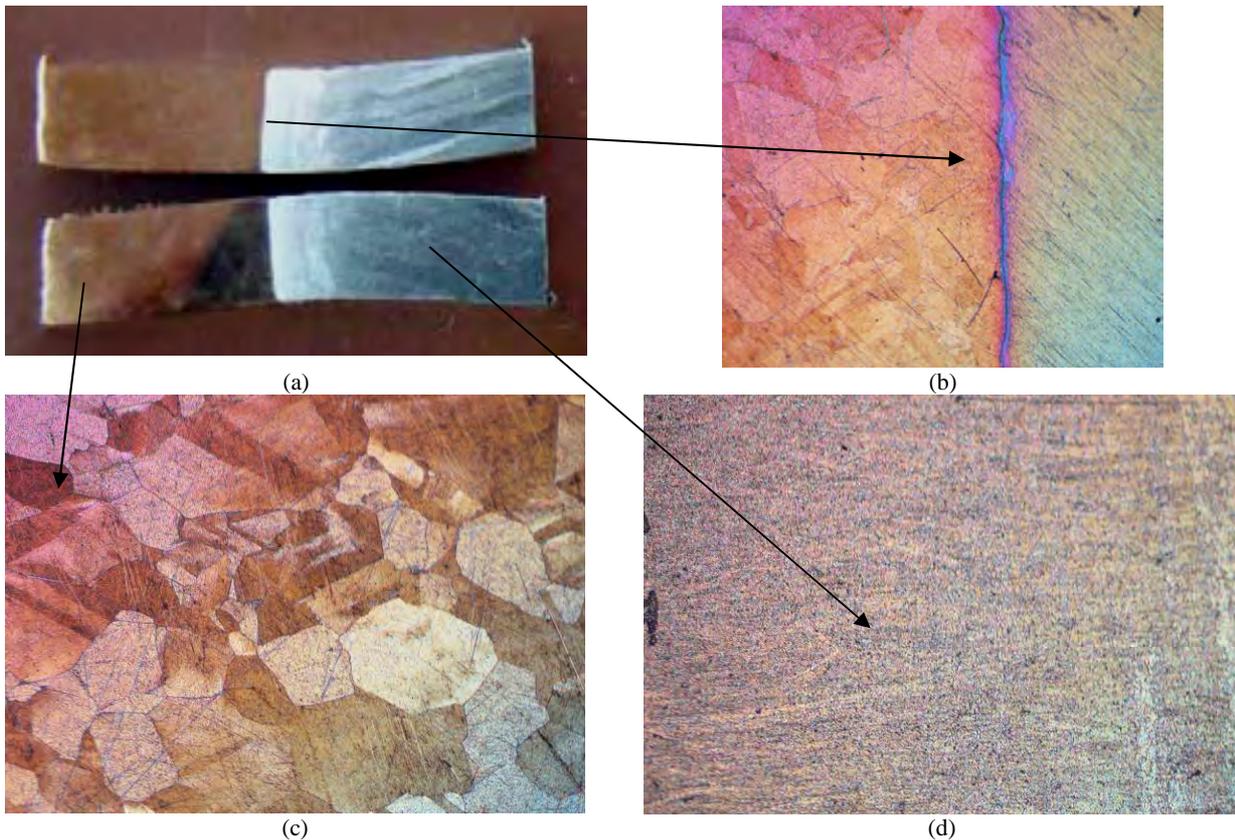


Fig. 7. Macro and microstructural details of the Cu-Al alloy welded joint: (a) macroscopic image of the joint, (b) microscopic image of the joint plane, (c) microstructure of the copper part, (d) microstructure of the Al alloy part.

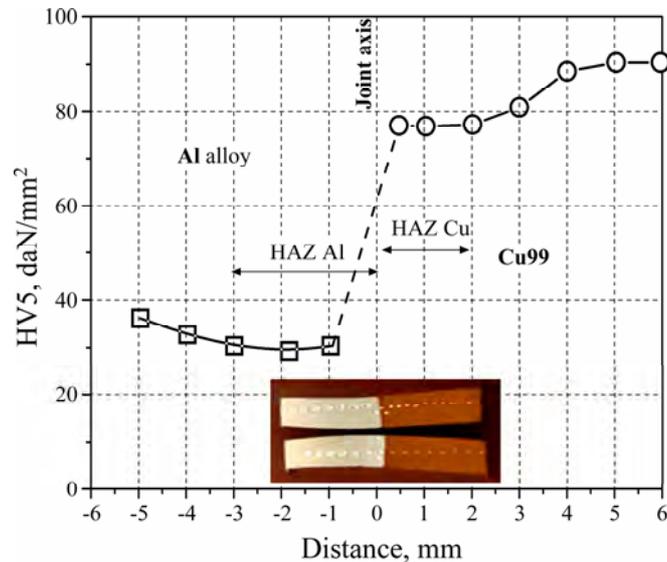


Fig. 8. Hardness gradient across the interface for the Al alloy-Cu friction welded joint.

pic details of the characteristic welded zones detailed in Figs. 7b-d. The microstructure reveals the formation of a free-defect joining zone, with metallic continuity and a microstructure typical for recrystallization with twins in the copper part. A pronounced grain refinement is observed in the Al alloy. Vickers hardness measurements (HV5) on both sides of the joining plane depicted in Fig. 8 reveal a softening of the thermomechanically affected zone, more expanded in the Al alloy as a result of its lower strength to plastic deformation.

CONCLUSIONS

Friction welding can lead to the optimization of the fabrication processes by reducing the costs related to use of materials and labor force. It also allows the fabrication of products with increased in-service performance. One of the advantages is that it allows joining materials dissimilar in terms of composition and/or heat treatment. The experiments carried out showed the possibilities to join 42CrMo4 with C45 steels and with the solution treated

X6CrNiTi18-10 steels, as well as to join copper with aluminum alloys.

The microstructure generated by friction welding across the joint plane favors a reliable assembly that in many cases cannot be obtained using other types of welding.

In addition, such friction welding processes, involving the fabrication of materials with functionally graded interface, are envisaged to be used as a way for developing graded actuators with combined properties of the constituting layers, a subject for further research activities to emerge from the present work.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support of the Romanian National Grant No. 166/05.10.2011, PN-II-ID-PCE-2011-3-0837.

REFERENCES

- Goryany V., Khlyntseva T., Mamuzic I., Radsinsky V. Influence of Cooling Intensity on the Structure Formation in Stripe Steel by Thermomechanical Treatment. *J. Min. Met.* 2004, **40B**(1) 75.
- Mishra, R.S., Mahoney, M.W. (Eds). *Friction Stir Welding and Processing*. ASM International, 2007.
- Aritoshi M., Okita K. Friction Welding of Dissimilar Metals. *Welding International*. 2003, **17**, 271–275.
- Nandan R., DebRoy T., Bhadeshia H.K.D.H. Recent Advances in Friction Stir Welding – Process, Weldment Structure and Properties. *Progress in Materials Science*. 2008, **53**, 980–1023.
- Nicholas E.D. Friction Processing Technologies. *Welding in the world*. 2003, **47**, 2–9.
- Mitelea I., Craciunescu C.M. Friction Welding Structures of Carburized Steels. *Materials Science Forum*. 2010, **638–642**, 3781–3786.
- Ozdemir N., Sarsilmaz F., Hascalik A. Effect of Rotational Speed on the Interface Properties of Friction-welded AISI 304L to 4340 Steel. *Materials & Design*. 2007, **28**(1), 301–307.
- Mitelea I., Craciunescu C.M. Parameter Influence on Friction Welding of Dissimilar Surface-Carburized / Volume – Hardened Alloyed Steels. *Materials & Design*. 2010, **31**(4), 2181–2186.
- Ananthapadmanaban D., Seshagiri Rao V., Abraham Nikhil, Prasad Rao K. A Study of Mechanical Properties of Friction Welded Mild Steel to Stainless Steel Joints. *Materials & Design*. 2009, **30**(7), 2642–2646.
- Sahin M. Joining with Friction Welding of High-speed Steel and Medium-carbon Steel. *J. Mater Process Tech*. 2005, **168**, 202–210.
- Mitelea I., Craciunescu C.M., Gugu R. Interfacial Behavior of Dissimilar Friction Welded Nodular Cast Irons with Low Carbon Steels. *Materials Science Forum*. 2010, **638–642**, 3757–3762.

Received 14.02.12

Реферат

Исследованы возможности применения сварки трением для соединения разнородных и калиброванных материалов, начиная с преимуществ, предоставляемых такой технологией при компоновке комплектующих для обрабатывающего оборудования и использования в автомобильной промышленности. Проведены эксперименты по сварке трением (при высокой температуре) 42CrMo4 со сталью марки C45, и со сталью X6CrNiTi18–10, обработанной раствором, а так же по соединению меди со сплавами Al. Осуществлен металлографический анализ и выполнены измерения твердости для уточнения особенностей процесса создания соединений, которые трудно получить традиционной электродуговой сваркой.

Эволюция тепловых полей однородных проводников при их нестационарном нагреве протекающим током

А. Г. Меркушев, М. А. Павлейно

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-образовательный центр "Электрофизика" физического факультета,
ул. Ульяновская, д. 3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия,
e-mail: alexei.merkushev@gmail.com, pmf@nm.ru

Предлагается аналитическое решение, описывающее нагрев одномерного однородного проводника джоулевым теплом, выделяющимся в результате протекания по нему электрического тока. Проведено сравнение полученного аналитического решения с результатами расчетов с привлечением метода конечных элементов. Полученные результаты могут быть использованы при решении задач расчета нагрева токоведущих систем в рамках подхода, основанного на представлении реальной системы моделью, состоящей из одномерных проводников, соединенных контактными сопротивлениями.

УДК 621.3.066

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации элементы токоведущих систем электроустановок периодически подвергаются воздействию импульсов тока, существенно превосходящего номинальные значения. Такие ситуации возникают, например, при включении мощных электродвигателей, возникновении коротких замыканий и в других случаях. Это приводит к дополнительному нагреву проводников. Предельно допустимые уровни нагрева определяются соответствующими нормативными документами [2]. Важно иметь возможность расчета температурного режима токоведущих систем при их нестационарном нагреве. В общем случае эта задача требует применения численных расчетов в трехмерной постановке, которые могут быть выполнены в среде современных пакетов компьютерного моделирования, таких как Comsol, ANSYS и др. Примеры проведения таких расчетов можно найти в [3–4]. Следует, однако, заметить, что подобные расчеты весьма сложны и ресурсоемки.

В ряде случаев эффективным оказывается упрощенный подход, основанный на представлении реальной системы ее одномерной моделью, состоящей из одномерных проводников, соединенных контактными сопротивлениями. Такой подход для случая нагрева номинальными токами был рассмотрен в [1]. В данной работе проводится обобщение этого подхода на случай нестационарного нагрева. Получено аналитическое решение, описывающее эволюцию тепловых полей в одномерном проводнике, проведено его сравнение с результатами численного моделирования.

Приведем математическую формулировку задачи о нагреве одномерного проводника протекающим током:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_{e0} (1 + \alpha(T - T_{pe0})) j^2 - \sigma(T - T_{ref}), \quad (1)$$

$$\left(-K \frac{\partial T}{\partial x} S \right)_{x=0} = H_l(t), \quad (2)$$

$$\left(K \frac{\partial T}{\partial x} S \right)_{x=L} = H_r(t), \quad (3)$$

$$T_{t=0} = T_{init}. \quad (4)$$

Уравнение (1) – это одномерное уравнение теплопроводности с учетом выделения джоулева тепла и линеаризованных потерь через боковую поверхность. Граничные условия (2) и (3) задают тепловые потоки на обоих концах проводника. Начальное условие (4) предполагает, что до включения тока проводник был равномерно прогрет до некоторой температуры T_{init} .

Здесь T – температура (искомая функция); t – время; x – координата вдоль одномерной системы; ρ – плотность; C – удельная теплоемкость; K – теплопроводность; ρ_{e0} – удельное электрическое сопротивление при температуре T_{pe0} ; α – температурный коэффициент сопротивления; j – плотность тока, протекающего в системе; σ – коэффициент, характеризующий теплообмен проводника с окружающей средой через боковую поверхность; T_{ref} – температура окружающей среды; L – длина проводника; S – площадь поперечного сечения; $H_l(t)$ – входной тепловой поток на левом конце системы; $H_r(t)$ – входной тепловой поток на правом конце системы.

ПОСТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ

Ограничим рассмотрение нагревом, который не превышает температуру размягчения материала проводника, что позволяет считать такие

физические параметры, как плотность, теплоемкость и теплопроводность, постоянными. При этом температурной зависимостью удельного электрического сопротивления пренебрегать нельзя, поскольку при указанных нагревах его величина меняется значительно. Все это в совокупности с предположением линейных тепловых потерь через боковую поверхность проводника позволяет переписать (1) в следующем виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + w_1 T + w_0. \quad (5)$$

В (5) использованы следующие обозначения: $\chi = K/(\rho C)$ – температуропроводность,

$$w_0 = (\rho_{e0}(1 - \alpha T_{\rho_{e0}})j^2 + \sigma T_{ref})/(\rho C),$$

$$w_1 = (\rho_{e0}j^2\alpha - \sigma)/(\rho C).$$

Получим из (5) уравнение в безразмерных переменных. Для этого введем безразмерную координату $\xi = x/L$ и безразмерное время $\tau = t/t_{\max}$, где t_{\max} – верхняя граница конечного временного интервала рассматриваемого процесса. Кроме того, удобно произвести замену искомой функции (изменение начала отсчета шкалы температур) $T = \hat{T} - w_0/w_1$, что сделает уравнение однородным. В итоге (5) примет вид

$$\frac{\partial \hat{T}}{\partial \tau} = \theta_1 \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial \xi^2} + \theta_2 \hat{T}. \quad (6)$$

В (6) использованы обозначения: $\theta_1 = \chi t_{\max}/L^2$ и $\theta_2 = t_{\max}w_1$. Эти два безразмерных параметра вобрали в себя информацию о свойствах системы.

Используя безразмерную координату, граничные условия (2) и (3) можно переписать так:

$$-\left(\frac{\partial \hat{T}}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = R_l H_l(t), \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \hat{T}}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} = R_r H_r(t). \quad (8)$$

В (7) и (8) использовано обозначение $R_t = L/(KS)$, по размерности эта величина является тепловым сопротивлением. Можно еще упростить записи (7) и (8), если положить $T_l(t) = R_l H_l(t)$ и $T_r(t) = R_r H_r(t)$.

С учетом замены искомой функции начальное условие (4) примет вид

$$\hat{T}_{\tau=0} = T_{init} + w_0/w_1. \quad (9)$$

Итак, теперь мы имеем задачу (6)–(9), сформулированную в безразмерных переменных. Для решения полученной начально-краевой задачи с

неоднородными граничными условиями применим редукцию граничных условий. Для этого сделаем еще одну вспомогательную замену искомой функции:

$$\hat{T} = \tilde{T} + f(\xi),$$

$$f(\xi) = \theta(\xi_l - \xi)(\xi_l - \xi)T_l + \theta(\xi - \xi_r)(\xi - \xi_r)T_r, \quad (10)$$

где $f(\xi)$ специально подобрана так, чтобы \tilde{T} удовлетворяла однородным граничным условиям. В (10) $\theta(\xi)$ – это функция Хевисайда, точки ξ_l и ξ_r принадлежат интервалу (0; 1) и удовлетворяют неравенству $\xi_l \leq \xi_r$. Чтобы дать более ясное представление о свойствах функции $f(\xi)$, на рис. 1 приведем ее схематичный график.

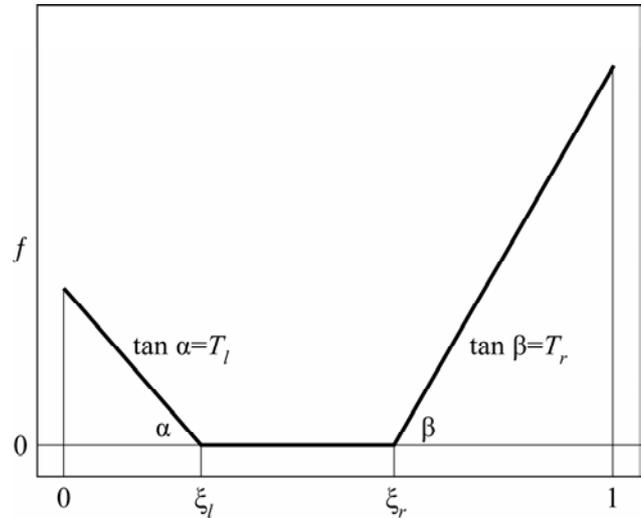


Рис. 1. Схематичный график функции f .

После такой замены уравнение (6) примет вид

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = \theta_1 \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \xi^2} + \theta_2 \tilde{T} + g(\xi) + h(\xi). \quad (11)$$

В (11) использованы обозначения:

$$g(\xi) = \theta(\xi_l - \xi)(\xi_l - \xi) \left(\theta_2 T_l - \frac{dT_l}{d\xi} \right) +$$

$$+ \theta(\xi - \xi_r)(\xi - \xi_r) \left(\theta_2 T_r - \frac{dT_r}{d\xi} \right), \quad (12)$$

$$h(\xi) = \theta_1 (\delta(\xi_l - \xi)T_l + \delta(\xi - \xi_r)T_r). \quad (13)$$

В (13) $\delta(\xi)$ – дельта/функция Дирака.

Граничные условия после замены искомой функции окажутся однородными:

$$\left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} = 0. \quad (14)$$

Начальное условие примет вид

$$\tilde{T}_{\tau=0} = T_{init} + w_0/w_1 - f_{\tau=0}. \quad (15)$$

Для решения задач (11), (14), (15) восполь-

уемся методом разделения переменных. При этом решение строится в виде ряда:

$$\tilde{T} = \sum_{k=0}^{\infty} \Psi_k(\tau) \Xi_k(\xi). \quad (16)$$

Базисные функции $\Xi_k(\xi)$ можно построить, рассматривая уравнение (11), отбросив в нем неоднородность. Подстановка в это уравнение $\tilde{T} = \Psi(\tau)\Xi(\xi)$ приводит к задаче Штурма-Лиувилля, решением которой является класс базисных функций $\Xi_k(\xi)$ следующего вида:

$$\Xi_k(\xi) = \cos(\pi k \xi), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (17)$$

Теперь, чтобы получить уравнения для функций $\Psi_k(\tau)$, нужно взять коэффициент Фурье-разложения по базису (17) от обеих частей уравнения (11) (уже с учетом неоднородности):

$$\frac{d\Psi_k}{d\tau} = (\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2) \Psi_k + g_k + h_k. \quad (18)$$

В (18) g_k и h_k – коэффициенты Фурье функций $g(\xi)$ и $h(\xi)$ соответственно. Начальные условия для набора уравнений (18) можно получить, взяв коэффициент Фурье от начальных условий (15) краевой задачи:

$$(\Psi_k)_{\tau=0} = (T_{init} + w_0/w_1)\delta_{k,0} - (f_k)_{\tau=0}. \quad (19)$$

Решения начальных задач (18), (19) в общем случае примут вид

$$\Psi_k(\tau) = \exp[(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2)\tau] \times \left(\int_0^\tau d\tau' \exp[-(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2)\tau'] (g_k + h_k) + (T_{init} + w_0/w_1)\delta_{k,0} - (f_k)_{\tau=0} \right). \quad (20)$$

Можно заметить, что последовательности g_k , h_k и $(f_k)_{\tau=0}$ ограничены равномерно по параметрам ξ_l и ξ_r . Этого достаточно для того, чтобы утверждать, что часть выражения (20), связанная с внеинтегральным выражением во второй строке, убывает быстрее экспоненты с ростом k , а часть, связанная с интегралом при больших k , ведет себя как $1/k^2$ при всех $\tau > 0$, причем равномерно по этим параметрам. Это означает, что ряд для \tilde{T} будет сходиться равномерно по параметрам ξ_l и ξ_r при $\tau > 0$. Поэтому предельные переходы по данным параметрам можно внести под знак суммы.

Из (10) легко видеть, что если устремить $\xi_l \rightarrow 0$, а $\xi_r \rightarrow 1$, то $f \rightarrow 0$, а значит, $\tilde{T} \rightarrow \hat{T}$. С другой стороны, в силу указанной равномерной непрерывности имеем:

$$\lim_{\substack{\xi_l \rightarrow 0 \\ \xi_r \rightarrow 1}} \tilde{T} = \sum_{k=0}^{\infty} \Xi_k(\xi) \lim_{\substack{\xi_l \rightarrow 0 \\ \xi_r \rightarrow 1}} \Psi_k. \quad (21)$$

Чтобы раскрыть предел в (21), обратимся к (20). Очевидно, что при $\xi_l \rightarrow 0$ и $\xi_r \rightarrow 1$, $(f_k)_{\tau=0} \rightarrow 0$ (так как f ограничена, а при таком предельном переходе ее носитель стремится к нулю). Рассматривая часть (20), связанную с интегралом, можно заметить, что интегрирование коммутирует с предельным переходом ввиду структуры подынтегрального выражения. При этом $g_k \rightarrow 0$ по тем же самым причинам, что и $(f_k)_{\tau=0}$, а h_k будет иметь конечный предел, который нетрудно вычислить:

$$h_k = \theta_1 [(2\cos(\pi k \xi_l) - \delta_{k,0})T_l + (2\cos(\pi k \xi_r) - \delta_{k,0})T_r], \quad (22)$$

$$h_k \rightarrow \theta_1 [(2 - \delta_{k,0})T_l + (2(-1)^k - \delta_{k,0})T_r]. \quad (23)$$

Итак, получается решение:

$$\hat{T} = \theta_1 \sum_{k=0}^{\infty} [(2 - \delta_{k,0})I_l^k(\tau) + (2(-1)^k - \delta_{k,0})I_r^k(\tau)] \cos(\pi k \xi) + I_0(\tau). \quad (24)$$

В (24) использованы обозначения:

$$I_l^k(\tau) = \exp[(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2)\tau] \int_0^\tau d\tau' \exp[-(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2)\tau'] T_l(\tau'), \quad (25)$$

$$I_r^k(\tau) = \exp[(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2)\tau] \int_0^\tau d\tau' \exp[-(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2)\tau'] T_r(\tau'), \quad (26)$$

$$I_0(\tau) = \exp[\theta_2 \tau] (T_{init} + w_0/w_1). \quad (27)$$

Построив \hat{T} , легко найти T , совершив обратный сдвиг шкалы температур. Для конечного момента времени можно записать следующие выражения для T :

$$T = \theta_1 \left(2 \sum_{k=1}^{\infty} [I_l^k + (-1)^k I_r^k] \cos(\pi k \xi) + I_l^0 + I_r^0 \right) + I_0 - w_0/w_1, \quad (28)$$

$$I_l^k = I_l^k(1), \quad I_r^k = I_r^k(1), \quad I_0 = I_0(1). \quad (29)$$

Рассмотрим частный случай решения. Пусть входные потоки на концах системы постоянны, это соответствует постоянству T_l и T_r . При этом если θ_2 отлична от нуля, то:

$$I_l^k = I^k T_l, \quad I_r^k = I^k T_r, \quad I^k = \frac{\exp(\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2) - 1}{\theta_2 - \theta_1(\pi k)^2}. \quad (30)$$

Тогда (28) примет вид

$$T = \theta_1 \left(2 \sum_{k=1}^{\infty} I^k [T_l + (-1)^k T_r] \cos(\pi k \xi) + I^0 (T_l + T_r) \right) + I_0 - w_0/w_1. \quad (31)$$

Если же $\theta_2 = 0$, то выражение для I^k в (30) несколько модифицируется:

$$I^k = \frac{1 - \exp(-\theta_1(\pi k)^2)}{\theta_1(\pi k)^2}. \quad (32)$$

В (32) при $k = 0$ возникает неопределенность, раскрыв которую, получим $I^0 = 1$.

Решение примет вид

$$T = \theta_1 \left(2 \sum_{k=1}^{\infty} I^k \left[T_l + (-1)^k T_r \right] \cos(\pi k \xi) + T_l + T_r \right) + T_{init}. \quad (33)$$

СРАВНЕНИЕ С ЧИСЛЕННЫМ МОДЕЛИРОВАНИЕМ

Приведем результаты сравнения выполненного аналитического решения с результатами численного моделирования, полученными методом конечных элементов.

Рассмотрим одномерный медный проводник с эффективным сечением $8e-5 \text{ м}^2$ и длиной 0,4 м с протекающим в нем током 1,5 кА, который задан постоянным потоком тепла на левой границе 100 Вт и адиабатическим условием на правой границе. Начальная температура устанавливалась равной комнатной (293,15 К).

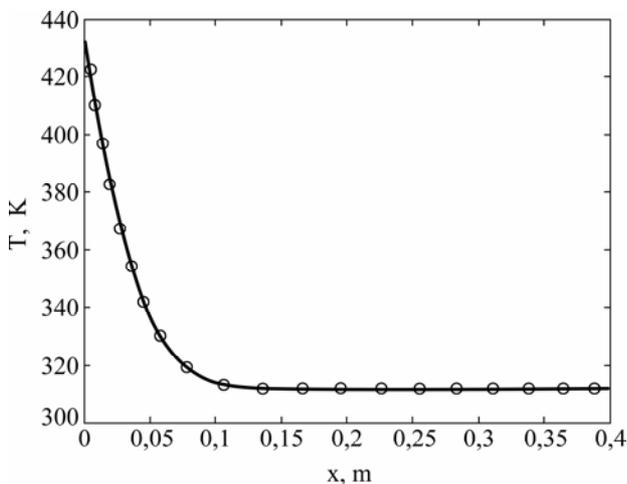


Рис. 2. Распределение температуры в одномерном проводнике, результаты численного расчета (круглый маркер) и аналитической модели (сплошная линия).

На рис. 2 приведены графики распределения температуры в одномерном проводнике спустя 10 с после включения тока. Набором круглых маркеров представлен график, который отвечает численному решению, полученному методом конечных элементов, сплошной график — аналитическому решению (использовалось 20 первых членов ряда (33)). Предложенное аналитическое решение обладает хорошей сходимостью, то есть для получения качественного описания распре-

деления температуры в одномерном проводнике достаточно рассматривать небольшой набор первых членов ряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено аналитическое решение, описывающее нагрев одномерного проводника, по которому протекает электрический ток. Проведено его сравнение с результатами численного моделирования. Предложенное решение обладает хорошей сходимостью и позволяет адекватно описывать нестационарный нагрев одномерного проводника, что дает возможность использовать его для приближенного расчета нагрева токоведущих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев П.О., Павлейно М.А., Чалый А.М. Численное моделирование стационарных тепловых полей в токонесущих конструкциях. *Труды 3-й Всероссийской научной конференции «Проектирование инженерных и научных приложений в среде Matlab»*, СПб, октябрь, 2007 г. С. 308–319.
2. ГОСТ Р 52736-2007. Короткие замыкания в электроустановках. Методы расчета электродинамического и термического действия тока короткого замыкания. Москва. Стандартинформ, 2007.
3. Istardi Didi, Triwinarko Andy. Induction Heating Process Design Using Comsol&Reg Multiphysics Software. *Telkommika*. 2011, **9**(2), 327–334.
4. Je-Hyoung Park, Sung-Mo Kang, Yan Zhang, Kazuhiko Fukutani, and Ali Shakouri. Three-dimensional Electro-thermal Modeling of thin Film Micro-refrigerators for Site-specific Cooling of VLSI ICs. *IMAPS 39th Int. Symp. on Microelectronics*. pp. 883–890, San Diego, Oct. 8–12, 2006.

Поступила 28.02.12

Summary

The paper offers an analytical solution to the temperature distribution problem in one-dimensional current-carrying conductor. The proposed solution is compared with the numerical solution obtained via finite elements method. When considering temperature distribution evolution problem in current-carrying systems, a real system has been replaced with the system of one-dimensional current-carrying conductors and concentrated contact resistances.

О возможности применения аморфных микро- и нанопроводов с эффектом Баркгаузена

С. А. Баранов^{a,b,c}

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: baranov@phys.asm.md

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^cDépartement de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal,
C.P. 6079, succ. Centre-ville, Montréal H3C 3A7, (Québec) Canada

Исследуется возможность применения эффекта Баркгаузена, возникающего при использовании магнитных микро- и нанопроводов. Эти провода характеризуются прямоугольной петлей гистерезиса и могут быть использованы в измерительной и идентификационной технике, а также в медицине.

УДК 621.318: 538

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что литой аморфный микропровод в стеклянной оболочке (ЛАМСО) с положительной магнитострикцией обладает прямоугольной петлей гистерезиса и перемагничивается с помощью большого скачка Баркгаузена (БСБ), коэрцитивную силу которого можно регулировать как остаточными, так и внешними механическими напряжениями (см., например, [1–3]). Увеличение остаточных или внешнеприложенных продольных напряжений приводит к увеличению коэрцитивной силы. Это служит, на наш взгляд, еще одним доказательством существования продольной магнитной структуры в ЛАМСО с положительной магнитострикцией, предложенной в [3]. И хотя это экспериментально и теоретически доказано в работах [4–10], но до сих пор ряд моментов обсуждается и является спорным (см., например, [1, 2]). Данная работа является продолжением дискуссии, начатой в [3], относительно возможных магнитных структур в аморфных микро- и нанопроводах и их влияния на магнитные характеристики.

Свойством перемагничивания с помощью БСБ обладают различные провода (включая микро- и нанопровода), и магнитная структура их может отличаться от магнитной структуры ЛАМСО. При этом и возможность длительного существования их в определенном (одном из двух) намагниченном состоянии, и скачкообразный переход из одного намагниченного состояния в другое называют эффектом магнитной бистабильности (по аналогии с подобными эффектами в других разделах физики). Но конкретная доменная структура этих микро- и нанопроводов, как уже отмечено [3], может отличаться друг от друга. Поэтому имеет смысл более широкого теоретического изучения явления бистабильно-

сти в магнитных материалах, которое не будет зависеть от конкретной магнитной структуры.

Обычно технология получения бистабильного ферромагнетика (БФ) сводится к формированию в материале резко выраженного градиента магнитного потенциального рельефа, возможно, например, как в ЛАМСО, при наличии квазиодноосной магнитной анизотропии. Тогда оба бистабильных состояния абстрактно можно представить как энергетические уровни системы, разнесенные энергетическим барьером. Ранее БФ получали посредством термической и механической обработки. Так, в частности, была получена широко известная викаллоевая проволока Виганда [11–15]. В отличие от проволоки Виганда ЛАМСО с положительной магнитострикцией с момента производства является БФ.

Кроме технологии получения ЛАМСО существует технология фирмы «Унитика» (“Unitika Ltd”). Провода, сделанные по технологии «Унитика» (технология называется еще “in rotating water quenching”), обладают другой магнитной структурой [3] и отличными от ЛАМСО магнитными характеристиками, хотя они также относятся к БФ. Кроме этого, существуют химические и электрохимические методы осаждения нанопроводов и получения наночастиц электроискровым способом [16, 17]. Ряд материалов, полученных по этим технологиям, также могут быть БФ.

В данной работе обсуждаются в основном свойства ЛАМСО, но многие наши результаты можно отнести к любому БФ. Начнем с обсуждения механизмов перемагничивания, которые были открыты, в частности, при изучении перемагничивания материалов из викаллоевой проволоки Виганда [12–15], а также ранее при исследовании многоскачковых материалов [18] и теоретически подробно исследованы в [19]. На

наш взгляд, с этой позиции необходим теоретический анализ экспериментальных результатов, полученных в [1, 20].

ДВЕ ФОРМЫ ИМПУЛЬСА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ

Изучение двух форм скачков Баркгаузена как двух самостоятельных механизмов перемагничивания началось, насколько нам известно, с работы [18], в которой, в частности, изучалась структура одиночных импульсов в многоскачковых магнетиках. При исследовании многоскачковых форм перемагничивания магнетиков анализировать единичные скачки очень сложно (экспериментальные проблемы обсуждаются в [18]). Из результатов [18] следовало, что наряду с простым движением 180° и 90° доменных границ, которые тормозятся дефектами, существуют формы перемагничивания за счет взаимодействия этих границ, что приводит к аномальному скачку намагниченности, а физически – к скачкообразной доменной перестройке. Именно такое перемагничивание впоследствии было названо релаксационным (термин связан с тем, что в [18] обсуждалась возможность подобной релаксации к более стабильной доменной структуре).

Если изучать структуру одиночных импульсов в БФ, таком как ЛАМСО, то можно обнаружить [3, 4], что перемагничивание БФ осуществляется также двумя механизмами, которые по аналогии с [18] (и [13–15]) были названы релаксационным и акселеративным. Релаксационный механизм характеризуется импульсом с крутым фронтом нарастания и пологим спадом, а акселеративный – плавным нарастанием и резким спадом по второму фронту импульса (см. рис. 1).

Анализ исследований показывает, что эксплуатационные характеристики БФ, в которых проявляются эти механизмы, неоднозначны. Поэтому полезность первого или второго типа импульсов (или даже их комбинации) необходимо подробно изучать. Одним из первых исследований, в котором обратили внимание на необходимость подобного анализа двух форм скачка Баркгаузена (СБ), была работа [13]. При этом отмечалось, что в деформированной проволоке Виганда (именно она исследовалась в [13]) вторая форма импульса перемагничивания была более стабильна (флуктуации параметров, согласно [13], не превышали 4%). К тому же акселеративная форма движения характеризовалась также достаточно высокой длительностью импульса (~ 50 мкс.) и относительно малым полем старта (по сравнению с релаксационной формой движения).

В ЛАМСО было установлено [3, 4], что более стабильная форма перемагничивания относится

как раз к релаксационной форме (в отличие от проволоки Виганда). При этом механизм перемагничивания (согласно [3]) осуществлялся в определенной последовательности. Перемагничивание начиналось внутри микропровода, где магнитная анизотропия ниже и образованная там доменная стенка распространялась, вероятно, акселеративным способом. Этот процесс соответствовал возникновению зародыша перемагничивания, и при определенных режимах перемагничивания он мог не проявляться (например, из-за малого поля старта и малого относительного объема перемагничиваемого материала). Затем происходит релаксационный скачек импульса перемагничивания через потенциальный барьер, который заканчивается также возможным акселеративным способом движения доменной стенки. Если создать замыкающие домены на концах исследуемого отрезка ЛАМСО [3, 4], то, при определенных их размерах, акселеративную форму движения доменной стенки удавалось подавить. Тогда главную роль в процессе перемагничивания играла релаксационная форма движения, которая в случае ЛАМСО более стабильна. Можно сделать правомочное предположение, что релаксационная форма перемагничивания будет играть еще большую роль при уменьшении размеров диаметра микропровода (при переходе его к нанопроводу).

Так как, по нашему предположению, релаксационная форма движения перемагничивания может быть реально не связана с движением доменной стенки, которое всегда сопровождается присутствием вихревых токов, то возможно более простое описание процесса перемагничивания диполя из микро- и нанопровода, которое рассмотрим далее.

ПОЛЕ МАГНИТНОГО ДИПОЛЯ, ПЕРЕМАГНИЧИВАЮЩЕГОСЯ РЕЛАКСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

Независимо от механизмов перемагничивания, рассмотренных выше, важной проблемой является увеличение расстояния срабатывания, то есть расстояния от магнитного диполя из БФ, излучающего сигнал, до датчика, снимающего сигнал, который возникает при перемагничивании БФ с помощью БСБ. Датчики магнитных величин обладают достаточно высокой чувствительностью к постоянным и переменным магнитным полям. Наиболее просты и чувствительны к переменным полям индукционные катушки, которые для эффективности можно снабжать ферритовыми стержнями (подобное устройство часто называется *магнитная антенна*), а к постоянным полям – магнитомодуляционный преобразователь (феррозонд) либо датчик, основанный на магнитоимпедансном (или магниторези-



(а)

(б)

Рис. 1. Релаксационная (а) и акселеративная (б) формы импульсов [3, 4]. По осям (в относительных единицах) представлены: X – время в момент скачка Баркгаузена (когда напряженность внешнего поля медленно нарастает со временем по линейному закону и достигает поля старта); Y – отклик магнитной индукции, возникающий при перемагничивании БФ.

стивном) эффекте. Ниже не будем подробно анализировать все вопросы, связанные с регистрирующей аппаратурой (которые рассмотрим в другом сообщении), а здесь остановимся на вопросе – что можно ожидать от магнитного диполя.

Рассмотрим БФ материалы с одним БСБ и определим напряженность магнитного поля (следуем [15]). Введем вектор Герца – $\vec{\Pi}_m$ для магнитного диполя, который при гармоническом временном законе изменения дипольного момента имеет вид

$$\vec{\Pi}_m(t, r) = \vec{m}_0 \frac{e^{-i\omega(t-r/c)}}{4\pi\mu_0 r}, \quad (1)$$

где $\vec{m}_0 = \vec{B}_s V$ – магнитный момент (орт вектора направлен вдоль оси провода, то есть оси Z), $\omega = 2\pi f$ (f – частота поля), \vec{B}_s – индукция насыщения материала диполя, V – объем диполя, c – скорость света, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость вакуума в системе единиц СИ, r – расстояние от точки наблюдения поля до центра диполя ($i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица). Предполагается, что размер диполя меньше, чем расстояние до точки наблюдения r .

На основании модели релаксационного способа движения доменной стенки (см. предыдущий параграф и [3, 4]) опишем математическую модель перемагничивания диполя. Предполагаем, что по всей длине диполя внутри БФ существует бесконечно тонкий зародыш перемагничивания, который за достаточно маленький промежуток времени релаксационным скачком перемагничивает диполь в обратном направлении. Будем считать, что частота внешнего поля, которое инициирует это перемагничивание, меньше обратного времени скачка перемагничивания. Так как перемагничивание – нелинейный процесс [12–15], то возникает задача, связанная, во-первых, с представлением описания данного пе-

ремагничивания и, во-вторых, с измерением возникающих магнитных полей квазигармоническими приемными устройствами.

Будем считать, что измерительное устройство выделяет из полученного спектра частот наиболее характерную (по величине амплитуды поля) гармонику. Пусть при произвольном законе изменения дипольного момента по аналогии можно использовать выражение

$$\vec{\Pi}_m(t, r) = \vec{m}_0 \frac{f\left(t - \frac{r}{c}\right)}{4\pi\mu_0 r}, \quad (2)$$

где $f(t)$ – квазипериодическая функция.

Если задать временной закон изменения магнитного момента в течение одного периода частоты ω , считая, что импульс перемагничивания релаксационный, можно найти Фурье компоненту вектора Герца, которая проявляется при измерениях (как линейный отклик). Данный вопрос достаточно сложный (см. [19] и [2]), поэтому подробнее рассмотрим его в другом сообщении.

Предположим, что преобразование Фурье, характеризующее гармонику от вектора Герца $\vec{\Pi}_m(t, r)$, можно представить в виде

$$\vec{\Pi}_m(\omega) = \frac{\vec{m}_0}{4\pi\mu_0 r} G(\omega, \alpha) e^{i\omega \frac{r}{c}}, \quad (3)$$

где α – коэффициент, характеризующий скорость переключения диполя, а $G(\omega)$ – некоторая функция распространения, отличная от нуля в области частот, характерных для собственных частот БСБ. Некоторые вопросы моделирования подобной функции рассмотрены в [2].

Известно, что напряженность магнитного поля (а именно она нас в дальнейшем интересует) связана с вектором Герца уравнением

$$\vec{H}(\omega) = \text{rot rot } \vec{\Pi}_m(\omega). \quad (4)$$

Вычислим $\vec{H}(\omega)$ в точке наблюдения. Вектор Герца $\vec{P}_m(\omega)$ направлен вдоль оси Z (так как векторы $\vec{m}_0 = \vec{B}_3 V$ направлены вдоль оси Z) и представляется $\vec{P}_m(\omega) = (0, 0, \Pi_z(\omega))$ (в декартовых координатах в окрестностях точки 0), а в сферических координатах в точке наблюдения может быть записан как

$$\left. \begin{aligned} \Pi_r(\omega) &= \Pi_z(\omega) \cos\theta; \\ \Pi_\theta(\omega) &= \Pi_z(\omega) \sin\theta; \\ \Pi_\varphi &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Тогда составляющие напряженности магнитного поля имеют вид

$$\left. \begin{aligned} H_r &= 2[M_d(\omega)] \left(\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^3} \right) \cos\theta e^{i\frac{\omega r}{c}}; \\ H_\theta &= [M_d(\omega)] \left[-\left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{r} + \frac{2\pi i}{\lambda} \cdot \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^3} \right] \sin\theta e^{i\frac{\omega r}{c}}; \\ H_\varphi &= 0 \\ [M_d(\omega)] &= \frac{[m_0]G(\omega)}{4\pi\mu_0}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$, а λ – длина волны излучения (приведены абсолютные значения проекций векторов без учета знаков).

Далее нас будет интересовать только зависимость напряженности магнитного поля от расстояния до диполя. Формулы (6) отражают динамические и квазистатические процессы. Функция распространения $G(\omega)$ должна отражать реальное движение доменной стенки, но в оценках можно использовать только простейший вид дельтообразного импульса, не отражающий реально процесс перемагничивания. Усложнение задачи для целей данной работы не принципиально, и рассмотрим его в другом сообщении. Отметим, что влияние вихревых токов и реальных параметров цилиндрического образца (диаметра, проводимости, обратимой магнитной проницаемости и др.) рассмотрено в [19], из результатов которой следует, что для образцов с диаметром менее 50 μm эффектом влияния вихревых токов на динамику перемагничивания в первом приближении можно пренебречь. На наш взгляд, это можно сделать также и потому, что изучается релаксационный процесс перемагничивания.

Полученные здесь формулы широко известны, но так как далее будем анализировать экспериментальный результат [1, 20], то обсудим их подробнее.

1. **Дальняя зона излучения.** Безразмерным параметром, по которому можно проанализировать вклады членов в (6), является величина r/λ . Если эта величина достаточно большая, то превалирует член, пропорциональный $1/r$, отвечающий за излучение радиоволн (для простоты будем считать их монохроматическими), которые остаются единственным источником сигнала на больших расстояниях от диполя. Именно в дальней зоне магнитные и электрические поля, описывающие радиоволны, определяются формулами (знаки амплитуды проекций, как и ранее, не учитываются):

$$\left. \begin{aligned} H_\theta &\sim \left[\left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{r} \right] \sin\theta e^{-i(\omega r - \frac{2\pi r}{\lambda})}; \\ E_\varphi &\sim \left[\left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{r} \right] \sin\theta e^{-i(\omega r - \frac{2\pi r}{\lambda})}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Как и следует из (7), эти волны поперечны, и векторы магнитного и электрического полей перпендикулярны друг другу. Следовательно, они распространяются по радиусу от источника с конечной скоростью (то есть являются запаздывающими), но интенсивность их определяется диаграммой направленности, которая задается функцией $\sin\theta$. Электромагнитная волна, как известно, реально переносит электромагнитную энергию, которая убывает, как у любого точечного источника электромагнитной энергии по закону $1/r^2$ (сферическая волна). Кроме того, индексация электрической компоненты поля измерительным устройством может быть в данном случае более предпочтительной.

2. **Ближняя зона излучения.** Рассмотрим обратный предельный случай, когда $r/\lambda < 1$. Этот случай соответствует низким частотам, которыми характеризуется БСБ, и для них существен вклад члена, пропорционального $1/r^3$. Известно, что электрическое и магнитное поля этих членов сдвинуты по фазе на $\pi/2$, следовательно, усредненный поток энергии ближнего поля равен нулю.

В данном случае можно ограничиться квазистатическим пределом, и тогда (при $\omega \rightarrow 0$) компоненты магнитного поля имеют известный вид (в статическом пределе исчезает часть ближнего поля, которая пропорциональна $1/r^2$):

$$\left. \begin{aligned} H_r &\sim 2[M_d] \frac{1}{r^3} \cos\theta; \\ H_\theta &\sim [M_d] \frac{1}{r^3} \sin\theta; \\ H_\varphi &= 0; \\ [M_d] &\approx \frac{[m_0]}{4\pi\mu_0} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

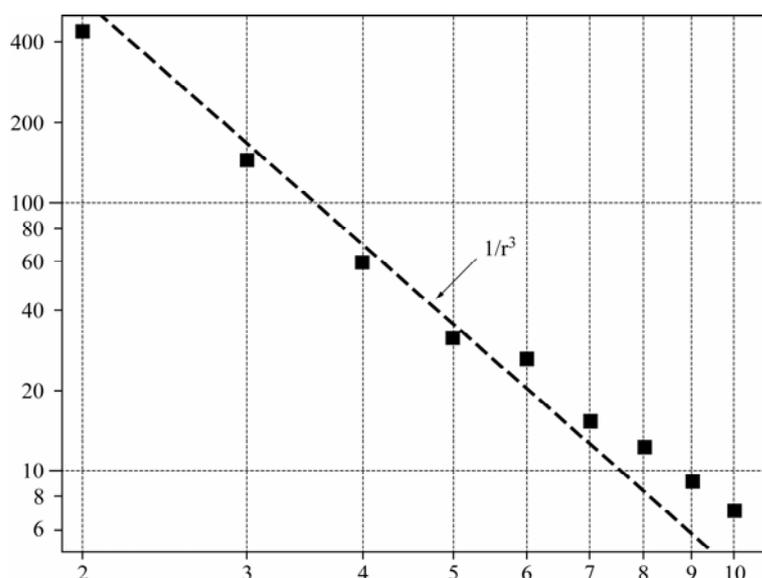


Рис. 2. Зависимость ЭДС на измерительной катушке, отложенная по оси Y (в мВ), от расстояния между центром диполя и торцом измерительной катушки – по оси X (в см) [20]. Вектор \mathbf{r} (расстояние от диполя до катушки) перпендикулярен к центру диполя и торцу измерительной катушки.

(здесь приведены абсолютные значения проекций векторов без учета знаков).

Последняя система уравнений может быть получена также с использованием понятия магнитного потенциала. Уравнения (8) дают возможность теоретически оценить дальность регистрации СБ. Отметим особенности регистрации данных магнитных импульсов:

а) сигнал компоненты H_r в два раза больше компоненты H_θ , делает его предпочтительным, это использовано, например, в [20]. В этой конфигурации радиосигнала нет. Но он есть, например, при измерении по схеме работы [1];

б) для диполя из ЛАМСО при величине индукции насыщения $B_S \approx 1$ Т (для микропровода на основе Fe) и при объеме микропровода $V \leq 10^{-11}$ м³ (для микропровода с диаметром жилы ~ 40 μm и длиной $\sim 10^{-2}$ м) вблизи диполя ($r < 1$ м) аппаратура, фиксирующая данное поле излучения диполя, должна быть чувствительна к магнитным полям $\sim 10^{-7}$ А/м. Малость данной величины (ниже уровня магнитного шума) определяется малостью объема диполя. При измерении индукционной катушкой очень важна скорость перемагничивания, которая позволяет регистрировать сигнал даже такой малости, но этот вопрос обсудим в другом сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе [20] с помощью индукционной измерительной катушки проверялась возможность регистрации БСБ в ближней зоне сигнала. Регистрировался сигнал изменения магнитного потока за счет компоненты H_r . Измерительная катушка была направлена торцом – перпендикулярно к вектору r , перпендикулярному к середи-

не диполя. Внешнее магнитное поле, которое инициировало перемагничивание диполя, не создавало ЭДС индукции в измерительной катушке. Поэтому компенсирующая катушка в данной схеме не нужна. В этом случае компонента дальнего поля отсутствует, а измерительная катушка принимает ближнее поле диполя микропровода (длиной ~ 3 см и диаметром жилы ~ 50 μm [20]).

В [1] проводились исследования с использованием ЛАМСО на основе Fe и Co, где измерительная катушка была расположена по оси диполя (торцом – перпендикулярно к диполю) на расстоянии от него. (В этом случае нужна компенсирующая катушка.) Максимальное расстояние для приема сигнала от ЛАМСО на основе Fe достигало ~ 20 см (согласно [1] при диаметре жилы ~ 20 μm и длине диполя ~ 3 см), но в этой геометрии значительного увеличения расстояния приема сигнала можно ожидать при больших скоростях переключения, когда может быть существенно радиоизлучение от диполя.

Как уже отмечалось, в [20] наблюдался лишь сигнал, соответствующий ближней зоне. Поэтому индуцированная электродвижущая сила (ЭДС) принятого сигнала излучения изменялась по закону $1/r^3$ (рис. 2). Угловая зависимость, полученная в [20], также соответствует формулам (6)–(8). Результаты [1] отличаются от [20], так как закон $1/r^3$ для них не выполняется, вероятно, потому, что измерялось излучение не только ближней зоны (по крайней мере, другого объяснения у нас нет).

Из результатов [1, 20] следует, что применение магнитных меток из микропроводов сильно ограничено из-за малого расстояния приема сиг-

нала. Однако это не мешает использованию подобных меток из микропроводов для медицинских целей, как это предложено в [20] (см. также [21]).

Известно, что средний поток энергии от излучающего диполя пропорционален частоте излучения в четвертой степени [15]. Повышение частоты излучения позволяет существенно увеличивать мощность радиосигнала (возможное техническое решение см. в [19]).

Отметим, что существуют среды, в которых радиоволны сильно поглощаются. Однако излучение ближней зоны в этих средах может обнаруживаться, что делает актуальным именно сигнал ближнего поля.

ВЫВОДЫ

Критическая длина отрезков ЛАМСО, на которой сохраняется эффект БФ с БСБ, составляет величину порядка миллиметра, что по крайней мере в 10 (или более) раз меньше, чем у бистабильных лент и проводов, полученных другими способами. Скорость перемагничивания ЛАМСО также выше, чем у аналогов. Можно надеяться, что для микропроводов, которые могут быть получены из ЛАМСО перетяжкой с утонением (аналогично [22]), эти параметры будут лучше.

Общепринято, что широкое практическое применение БФ с БСБ началось с 1975 года благодаря американскому исследователю Джону Ричарду Виганду, создавшему простейший датчик Виганда на основе викаллоевой проволоки (см. подробнее в [11–14]).

В настоящее время бистабильные микро- и нанопровода могут быть предназначены для использования в код-метках товаров, деталей машин, ценностей, документов, ценных бумаг, денег и создания файлов информации, а также для дистанционного управления исполнительными механизмами и создания чувствительных элементов (сенсоров) в измерительной технике. Они находят применение и в медицине – для разграничения больных органов [20] или наблюдения за процессом транспорта лекарственных препаратов (с магнитной меткой) в организме. Отметим, что этим процессом транспорта можно было бы управлять внешним магнитным полем [21].

Полученные экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о том, что метки из магнитных микро- и нанопроводов можно использовать только на небольших расстояниях от регистрирующих устройств (на расстояниях $\sim 0,1 \div 1$ м) в зависимости от диаметра микро- и нанопровода. В этом аспекте они не представляют конкуренции для известной системы меток RFID (Radio-frequency identification). Однако если необходима локальность в расположении метки (как, например, в [20]), а также

использование метки в средах, поглощающих радиоволны, или приоритетом в использовании метки является не расстояние считывания, а, например, конфиденциальность, то использование магнитной метки из микро- и нанопроводов может стать предпочтительным. Кроме эффекта Баркгаузена метки из ЛАМСО обладают еще естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР) [3–10], который также можно использовать как дополнительное свойство для идентификации.

Так как важно увеличение объема магнитного материала, исследовалось перемагничивание различных комбинаций из отрезков различных микропроводов. Эксперименты показали, что если использовать не один микропровод, а систему из ЛАМСО, то за счет их взаимодействия, а также изменяя их длину, толщину стеклянного покрытия и др., можно получать петли гистерезиса с определенным количеством и амплитудой скачков Баркгаузена. Можно искусственно создавать трехскачковые и более магнитные материалы с управляемыми параметрами скачков. При этом спектр ЕФМР также приобретает дополнительные особенности. Если кратко подытожить эти исследования, то можно отметить, что для системы невзаимодействующих микропроводов, расположенных на большом расстоянии друг от друга, суммарная петля является суперпозицией петель от каждого провода по отдельности. Для микропроводов, расположенных рядом друг с другом, эффективная петля гистерезиса определяется их взаимным влиянием, что требует дополнительного теоретического изучения.

В заключение отметим, что, несмотря на обширную литературу по исследованию дипольного излучения (см., например, [15] и приведенные там библиографические ссылки), к этим задачам в настоящее время часто возвращаются. Для примера приведем [23, 24], где более подробно (чем изложено выше) освещены данная тематика и ее современные приложения.

Автор благодарен Г.В. Ломаеву, А. Елону (A. Yelon), Д. Менарду (D. Menard), А.И. Дикусару и П.И. Хаджи за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gudoshnikov S.A., Usov N.A., Zhukov A.P., Zhukova V., Palvanov P. S., Ljubimov B.Ya., Serebryakova O., Gorbunov S. Evaluation of Use of Magnetically Bistable Microwires for Magnetic Labels. *Phys. Stat. Sol. A*. 2011, **208(3)**, 526–529.
2. Makhnovskiy D., Fry N., Zhukov A.P. On Different Tag Reader Architectures for Bistable Microwires. *Sensors & Actuators, A (phys.)*. 2011, **166(1)**, 133–140.

3. Baranov S.A. Magnetic Models of Cast Amorphous Microwires. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47(4)**, 316–330.
4. Baranov S.A., Karimova G.V., Lomaev G.V. Domain Wall Movement in the Cast Amorphous Microwire. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2006, **42(2)**, 73–78. (См. также Каримова Г.В. *Бистабильный литой аморфный микропровод из Fe, Fe Co-сплавов в стеклянной оболочке и его применение в магнитометрии*. Автореферат кандидатской диссертации (физико-математические науки). Ижевск, 2006. 20 с.).
5. Baranov S.A. Estimation of Distribution of Residual Stresses in Core Amorphous Microwires. *Metal Science & Heat Treatment*. 2001, **43(3–4)**, 167–168.
6. Baranov S.A. Residual Stresses in the Core of an Amorphous Microwire. *Metal Science & Heat Treatment*. 2003, **45(7–8)**, 280–282.
7. Baranov S.A., Vazquez M., Garcia K.L., Usenco V.P. Magnetic Properties of Amorphous Microwires. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2004, **40(6)**, 79–86.
8. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. Domain Structure of Fe-based Microwires. *Physica B*. 2006, **372**, 324–327.
9. Baranov S.A. Residual Stress in Amorphous Microwire. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2006, **42(6)**, 44–46.
10. Baranov S.A., Keloglu O.Yu. Temperature Effect on Reversible Phase Transitions by the Example of Studying Magnetic Properties of Cast Amorphous Microwire. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43(2)**, 107–109.
11. Нуралиева Р.Д., Вербицкий О.Г., Бормотов Ю.Л., Полякова С.П. Композиционные магнитные материалы со сложной формой петли гистерезиса. *Обзоры по электронной технике*. 1983, серия **6** (Материалы), вып. **3(953)**, 45 с.
12. Ломаев Г.В. О влиянии формы потенциального рельефа на динамику необратимого движения доменной границы. *Эффект Баркгаузена и его использование в технике*. Ижевск, 1989, с. 74–79.
13. Ломаев Г.В., Ахизина С.П., Глушкова Т.Е. Моделирование больших скачков Баркгаузена. *ФММ*. 1997, **5**, 461–465.
14. Ломаев Г.В., Ахизина С.П., Водеников С.К. О двух формах импульса ЭДС от скачка намагниченности в ферромагнетике. *Дефектоскопия*. 1996, **12**, 54–59.
15. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики*. М.: Наука, 1970, с. 108–110. (Born M., Wolf E. *Principles of Optics; Electromagnetic theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. 4th ed. Oxford – New York: Pergamon press. 1969). (См. также: Ломаев Г.В. *Исследование метода эффекта Баркгаузена и его применение в измерениях, автоматике и контроле материалов и окружающей среды*: Автореферат докторской диссертации (технические науки). Ижевск, 1998. 40 с.).
16. Martin C.R. Nanomaterials: a Membrane-based Synthetic Approach. *Science*. 1994, **266(23)**, 1961–1965. (См. также: Baranov S.A., Globa P.G., Yushenko S.P., Dikusar A.I. About Electrodeposition for Manufacturing of Mezzo – and Nanomaterials by Template Synthesis Method at Variable Diameter of Pores template. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46(2)**, 87–90 и приведенные там библиографические ссылки).
17. Iurschenko V.I., Iurschenko E.V., Fomitchev V.M., Baranov S.A., Dikusar A.I. Obtaining of Nanowires in Conditions of Electrodischarge Treatment with an Al – Sn alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45(4)**, 259–264.
18. Рудяк В.М., Харитонов Ю.Н. О наличии двух самостоятельных механизмов скачка Баркгаузена в ферромагнетиках. *Докл. АН СССР*. 1968, **178(2)**, 331–334.
19. Ломаев Г.В., Мерзляков Ю.М. *Эффект Баркгаузена*. Ижевск, «Иж. ГТУ», 2004. 164 с.
20. von Gutfeld R.J., Dicello J.F., McAllister S.J., Ziegler J.F. Amorphous Magnetic Wires for Medical Locator Applications. *Appl. Phys. Lett*. 2002, **81(10)**, 1913–1915.
21. Varyukhin V.N., Khizhenkov P.K., Sirotkin V.V., Khizhenkov V.P. Nano- and Microparticles of Iron with Modified Surface and Prospects of their Application. Part 3. Ferroparticles in the Composition of Magnetocontrolled Sorbents. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, **48(2)**, 122–129.
22. Ioisher A., Badinter E., Monaico E., Postolache V., Hartnagel H.L. Integration of Ge Nanowire Arrays in Glass Micro Fiber. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47(2)**, 103–106. (См. также: Хандогина Е.Н., Петелин А.Л., Бирман Ю.А., Фролова И.В. Сверхпластичность аморфного микропровода. *Металлофизика*. 1989, **11(2)**, 106–108.)
23. Низьев В.Г. Дипольно-волновая теория дифракции электромагнитного излучения. *УФН*. 2002, **172(5)**, 602–607.
24. Осадько В.Г. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц. *УФН*. 2010, **180(1)**, 83–87.

Поступила 28.02.12

Summary

A possibility of application of the Barkhausen effect arising in magnetic micro- and nanowires is examined. These wires are characterized by a rectangular hysteresis loop, and they can be used in measuring and identification technologies as well as in medicine.

Электродный материал для суперконденсаторов на основе наноструктурного углерода

С. Л. Рево^а, И. М. Будзуляк^б, Б. И. Рачий^б, М. М. Кузишин^б

^аКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64, г. Киев, 01601, ГСП, Украина, e-mail: revo@univ.kiev.ua

^бПрикарпатский национальный университет имени Василя Стефаныка,
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, 76025, Украина

Приведены результаты исследований композиционных материалов на основе нанопористого углерода на пригодность их использования в качестве электродного материала для создания суперконденсаторов с водным раствором электролита КОИ. На основе исследований энергоемкостных характеристик изготовленных образцов таких конденсаторов установлено оптимальное концентрационное соотношение компонент композиции для электродного материала.

УДК 538.971

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается стремительное развитие электронных портативных устройств, гибридных транспортных средств и источников резервного питания, которые требуют новых источников питания с улучшенными удельными характеристиками, большим сроком службы, повышенной надежностью. Такие источники питания должны быть дешевыми, легкими и доступными. С точки зрения срока службы, количества рабочих циклов заряда-разряда, а также максимальной удельной мощности наиболее перспективными источниками являются электрохимические конденсаторы.

Согласно Конвею [1] электрохимические конденсаторы, или суперконденсаторы (СК), – это электрохимические приборы, в которых происходят квазиобратные электрохимические зарядно-разрядные процессы. Форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых этих процессов близка к линейной, то есть к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов. СК состоит из электродов, изготовленных на основе материалов с развитой внутренней поверхностью, разделенных сепаратором и помещенных в герметичный корпус. Внутренняя среда СК заполнена электролитом. Таким образом, суперконденсатор – это последовательно соединенные через сопротивление электролита два конденсатора-электрода. Основные факторы, влияющие на параметры СК, следующие: во-первых, физико-химические свойства активного материала электрода, во-вторых, состав электролита, сепаратора, коллектора тока. Кроме того, немалую роль играют конструктивные элементы электродов, корпуса, способы герметизации и т.д.

Тип используемого электролита определяет характеристики СК. От него в основном зависит внутреннее сопротивление, а рабочее напряже-

ние не может превышать потенциал разложения растворителя. Поэтому системы с водным раствором электролита обладают низким внутренним сопротивлением, но при этом рабочее напряжение не может превышать 1,2 В (потенциал разложения воды без учета перенапряжения).

Емкость электрохимического конденсатора (ЭК), или конденсатора с двойным электрическим слоем (ДЭС), описывается классической формулой для плоского конденсатора:

$$C = \frac{\epsilon S}{d}, \quad (1)$$

где C – емкость СК; ϵ – диэлектрическая проницаемость; S – площадь электрода; d – толщина ДЭС. Отличие состоит в том, что электрохимический конденсатор в случае идентичных электродов (симметричный конденсатор) представляет собой два последовательно соединенных конденсатора, поэтому его общая емкость описывается как

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (2)$$

и если $C_1 = C_2$, то

$$C = \frac{C_1}{2}. \quad (3)$$

Согласно формуле (1) увеличение удельной площади электродов приводит к увеличению удельной емкости. Поэтому большое внимание разработчики СК уделяют выбору активного материала электрода [2]. Можно выделить следующие основные критерии, которым должен соответствовать активный материал электродов:

- должен быть «идеально поляризованным» в области потенциалов, ограниченных потенциалами электрохимического разложения растворителя;

- иметь большую площадь поверхности активного материала для получения большой удельной емкости;

– иметь высокую проводимость по электронной составляющей для обеспечения больших значений удельной мощности электрохимических конденсаторов;

– быть индифферентным относительно раствора электролита.

Этим критериям лучше всего отвечает нанопористый углеродный материал (НУМ), однако он имеет низкую удельную электрическую проводимость. Для преодоления этой проблемы был разработан наноконпозиционный материал (НКМ). Компонентами такого материала являются активированный углерод с высокоразвитой поверхностью ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и модифицированный терморасширенный графит (ТРГ), электропроводность которого составляет примерно $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при плотности $0,5 \text{ г}/\text{см}^3$ [3].

Цель работы – установление зависимости электрохимических параметров СК на основе смеси нанопористого углерода и термически расширенного графита от концентрации компонентов указанной смеси.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наноконпозиционный материал, характеристики которого были исследованы в данной работе, изготавливали из нанопористого углерода и терморасширенного графита. Нанопористый углерод получали из растительного сырья методом его гидротермальной карбонизации при давлении водяного пара $(12 \div 15) \cdot 10^5 \text{ Па}$ с последующей термической активацией при температуре $673 \pm 3 \text{ К}$. ТРГ – путем термического разложения электрохимически окисленного графита. Электролитом служил 30% водный раствор КОН.

Из композиционного материала (КМ) формировали электроды в никелевой сетке в форме ламелей, после чего проводили их прессование при давлении 5 МПа. Два одинаковых электрода разделяли сепаратором из асбестовой бумаги, заливали раствором электролита и герметично закрывали в корпусе.

Для исследования зависимости удельной емкости от скорости процесса заряда-разряда ДЭС использовался метод вольтамперометрии при скоростях сканирования от 1 до 100 мВ/с. Скорость изменения напряжения электрохимического конденсатора

$$s = \pm \frac{dU}{dt}, \quad (4)$$

тогда соответствующий ток конденсатора связан с емкостью уравнением $I = C \frac{dU}{dt}$ или $I = Cs$.

Удельную емкость НУМ рассчитывали по формуле

$$C_{num} = \frac{2I}{sm}, \quad (5)$$

где I – ток анодной или катодной ветки вольтамперограммы; m – активная масса электрода. С помощью гальваностатического метода вычисляли удельную емкость углеродного материала в зависимости от разрядного тока, который находился в пределах от 1 до 100 мА. Удельную емкость ЭК – по формуле

$$C_{num} = \frac{I_p \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}, \quad (6)$$

где I_p – разрядный ток; t_p – время разряда; $U - \Delta U$ – разница потенциалов в крайних точках разрядной кривой; m – масса НУМ.

Внутреннее сопротивление определяли по прыжку потенциала после десяти циклов заряда-разряда:

$$\Delta U = 2I_p R. \quad (7)$$

Потенциодинамические кривые и вольтфарадные характеристики суперконденсаторов исследовали с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT100. Кроме того, изучали зависимости их удельной емкости и внутреннего сопротивления от концентрационного соотношения НУМ:ТРГ, на основе которых они сформированы. При исследованиях использовали активированный углерод, полученный из фруктовых косточек абрикосов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная емкость СК на основе наноконпозиционных материалов НУМ-ТРГ с различным содержанием терморасширенного графита показана на рис. 1а. При увеличении содержания ТРГ от 5 до 15% наблюдается рост их удельной емкости от 150 до 164 Ф/г (ток сканирования – 10 мА). Это связано с увеличением электропроводности НКМ, что облегчает перенос электронов во время заряда-разряда. Поскольку удельная электрическая емкость ТРГ существенно меньше удельной емкости нанопористого углеродного материала, то она может быть обусловлена главным образом изменением тока [4]. Дальнейшее увеличение содержания ТРГ уменьшает величину емкости. Возможно, заполнение микропор ведет к уменьшению площади активной поверхности, что вызывает уменьшение количества транспортных пор. Таким образом, емкость уменьшается, когда концентрация ТРГ n является достаточно большой ($n > 15\%$). Максимальное значение емкости получили при содержании ТРГ $n = 15\%$.

Поведение спада напряжения СК от содержания ТРГ показано на рис. 1б. Спад напряжения на образцах, изготовленных из НКМ, уменьшается с увеличением содержания ТРГ до 15%, что обусловлено ростом числа электронов, уча-

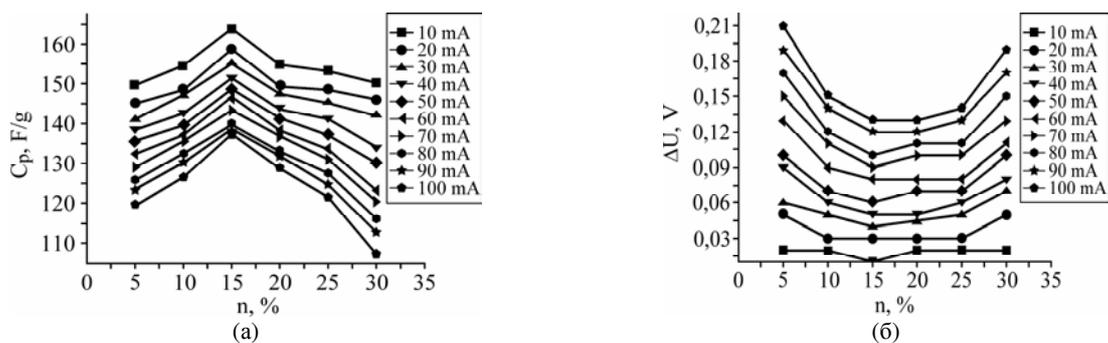


Рис. 1. Зависимость удельной емкости (а) и внутреннего сопротивления (б) электрохимического конденсатора от процентного содержания ТРГ.

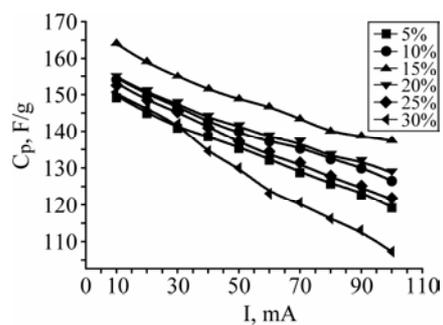


Рис. 2. Зависимость удельной емкости СК от тока разряда при различном процентном содержании ТРГ в НКМ.

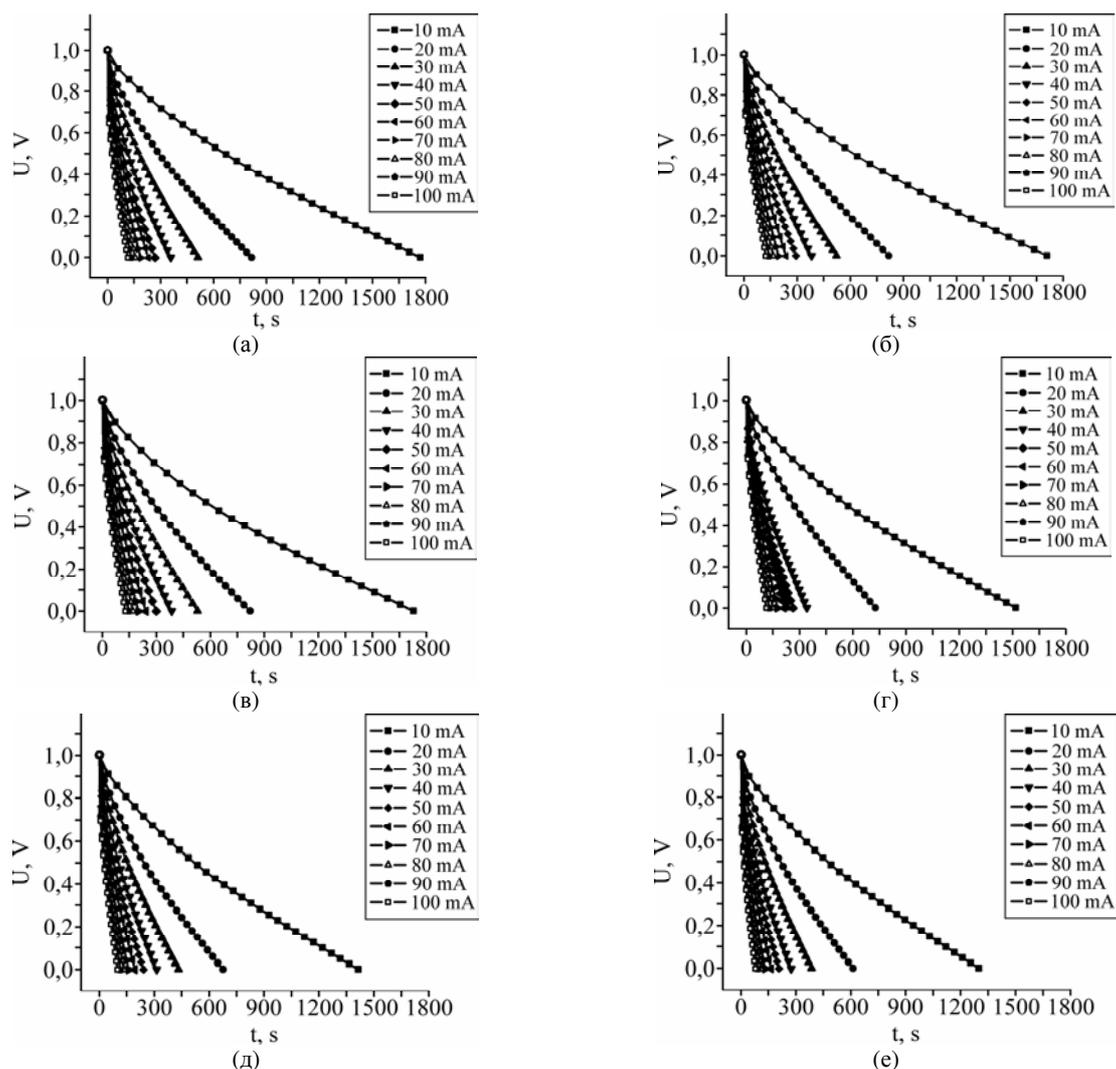


Рис. 3. Вид разрядных кривых, характеризующих поведение СК с двумя электродами на основе композиции НУМ и ТРГ с массовой долей последнего, %: 5 (а); 10 (б); 15 (в); 20 (г); 25 (д); 30 (е).

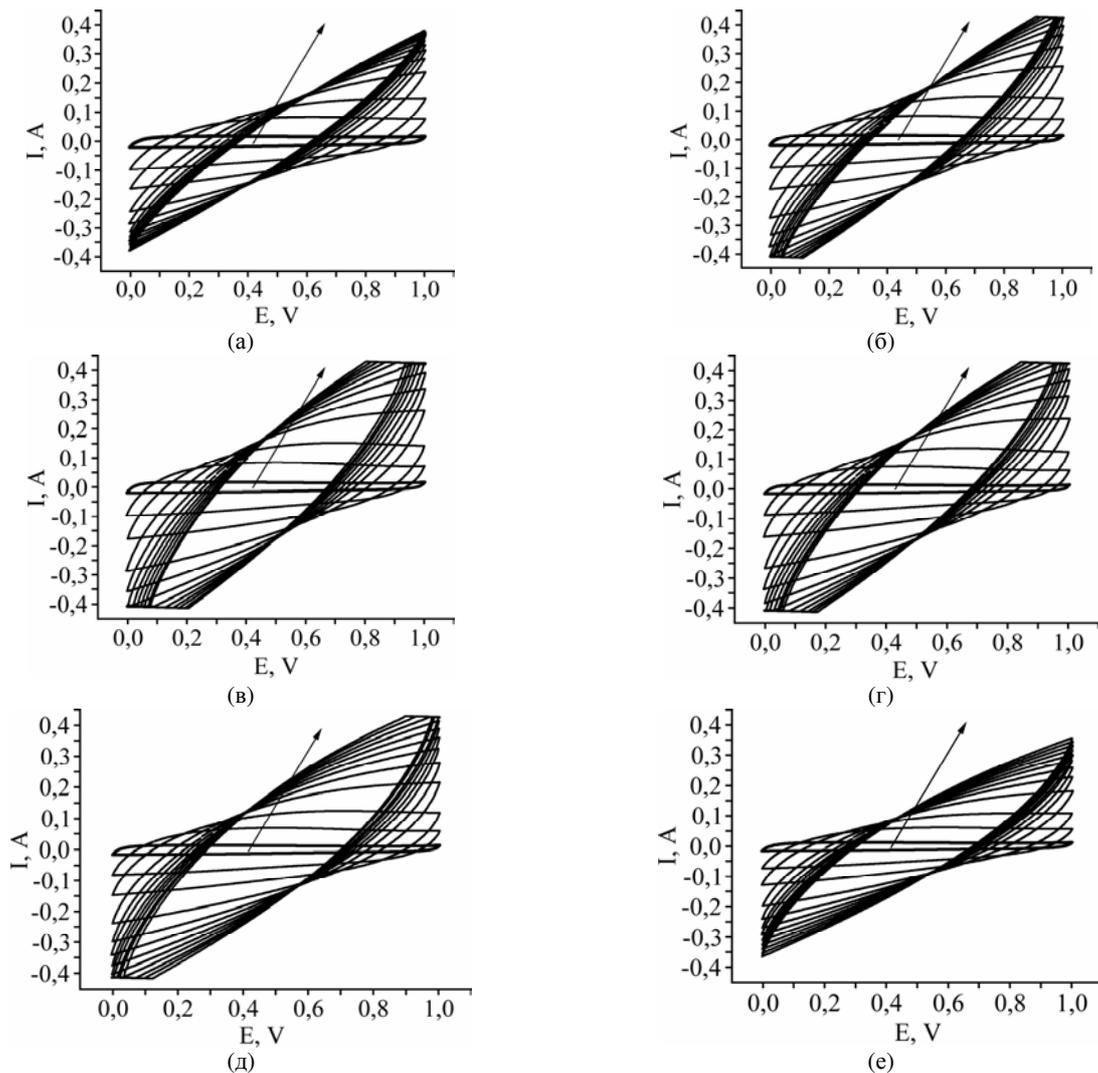


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы СК на основе КМ с различным содержанием ТРГ, %: 5 (а); 10 (б); 15 (в); 20 (г), 25 (д); 30 (е). Скорость сканирования соответственно составляла 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с; стрелка показывает направление увеличения скорости сканирования s .

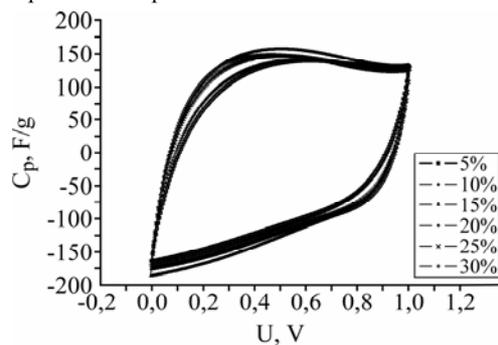


Рис. 5. Вольтфарадные зависимости суперконденсаторов на основе НКМ с различным содержанием ТРГ. Скорость сканирования составляла 5 мВ/с.

ствующих в формировании ДЭС. При увеличении его концентрации в КМ спад напряжения растет, что объясняется уменьшением величины контактной поверхности активного материала и электролита. Резкий спад напряжения для всех СК на основе композиции НУМ-ТРГ не превышает 20% при максимальном рабочем разрядном токе 100 мА.

Емкостные характеристики СК при различных токах разряда представлены на рис. 2. На

основе экспериментальных данных относительно гальваностатического режима разряда электрохимического конденсатора получены зависимости емкости от тока разряда. Как видно из рисунка, для всех образцов СК, имеющих различную концентрацию ТРГ в материале электродов, емкость монотонно падает с ростом тока разряда. Это, вероятно, связано с тем, что при больших токах разряда ионы электролита не успевают сформировать ДЭС в микропорах, вследствие диффузии

онных ограничений и вклад микропор в величину емкости является незначительным. Максимальный разрядный ток в этом случае составлял 100 мА, поскольку при дальнейшем его увеличении спад напряжения при разряде превышает 20%.

На рис. 3 представлены разрядные кривые, полученные при постоянных значениях тока разряда. Как видно из приведенных зависимостей, емкость электрохимических конденсаторов, электроды которых изготовлены из разработанного НКМ с разным процентным содержанием ТРГ, почти не меняется. Максимальную емкость (164 Ф/г) наблюдали для образцов с содержанием ТРГ 15%.

С целью анализа процессов протекания возможных химических реакций, влияющих на емкость ДЭС и емкость, вызванную окислительно-восстановительными реакциями, были проведены электрохимические исследования в области потенциалов 0–1 В КМ с различным содержанием ТРГ в 30% водном растворе КОН. Циклические вольтамперограммы СК на основе композиции НУМ-ТРГ представлены на рис. 4.

Все кривые, снятые для образцов шести электрохимических конденсаторов (при скоростях сканирования 1, 5, 10 мВ/с), имеют почти прямоугольную форму без наличия пиков, отвечающих за протекание окислительно-восстановительных процессов в данной системе. Данная форма кривых типична для емкостного поведения СК [5–7]. При увеличении скорости сканирования происходит отклонение от идеальной прямоугольной формы, что обусловлено временем релаксации для перемещения сольватированных ионов вдоль рабочих пор.

На рис. 5 показаны вольтфарадные характеристики СК, сформированных на основе разработанных композиций. Данные характеристики почти одинаковы, что свидетельствует о наличии одинакового механизма накопления электрического заряда [7].

ВЫВОДЫ

- Использование нанокomпозиций, компонентами которых являются нанопористый углеродный материал и термически расширенный графит, добавленный в электрод суперконденсатора (СК) в качестве токопроводящего компонента, позволяет не только снизить внутреннее сопротивление конденсаторов, но и несколько повысить их удельную емкость.

- В электрохимических конденсаторах, сформированных на основе нанокomпозиционного материала НУМ-ТРГ, практически отсутствуют фарадеевские процессы в широкой области потенциалов (0–1 В), то есть они хорошо цикли-

руются более чем 10^5 раз без изменения кулоновской эффективности.

- Оптимальное концентрационное соотношение компонент НКМ для получения максимальной емкости СК между нанопористым углеродным материалом и терморасширенным графитом в водном растворе электролита КОН составляет соответственно 85:15. Это обеспечивает удельную емкость СК в пределах (140–160) Ф/г при разрядных токах (10–100) мА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N.Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ., 1999. 698 p.
2. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2007, (21), 25–28.
3. Рево С.Л., Лозовий Ф.В., Іваненко К.О., Авраменко Т.Г. Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010, **11**(4), 1029–1033.
4. Ковалюк З.Д., Боднарашек В.М., Микитюк І.П., Юрценюк Н.С., Юрценюк С.П. Електродний компонент суперконденсаторів – пористий вуглецевий матеріал з органічної сировини рослинного походження. *Фізична інженерія поверхні*. 2011, **9**(2), 176–181.
5. Остафійчук Б.К., Беркешук М.В., Будзуляк І.М., Магомета О.Д. Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості активованого вуглецевого матеріалу, легованого Mn. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008, **9**(1), 64–71.
6. Бахматюк Б.П., Курепа А.С. Ємнісні і кінетичні властивості суперконденсатора на основі нанопористого вуглецевого матеріалу в середовищі апротонного електроліту. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Електроніка. 2010, (681), 52–61.
7. Guihua Yu, Liangbing Hu, Nian Liu, Huiliang Wang, Michael Vosgueritchian, Yuan Yang, Yi Cui, and Zhenan Bao. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO(2) Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping. *Nano Lett.* 2011, **11**(10), 4438–4442.

Поступила 06.03.12

После доработки 22.03.12

Summary

The paper provides the results of our studies of composite materials on the base of nanoporous carbon for its applicability as electrode material to be used for making supercapacitors with the water solution of KOH electrolyte. Our studies of energy capacity properties of the samples of such capacitors have established the optimal concentration ratio of the composition components for electrode material.

Comparison of Early Stages of Copper Corrosion in Sulfate, Chloride, Humic and Soil Media

N. Souissi

Tunis El Manar University, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs,
El Manar-B.P.244 El Manar II- 2092 Tunis, Tunisia,
e-mail: nebilsouissi@gmail.com

Early stages of copper corrosion behavior in NaCl, Na₂SO₄, humic acid and Tunisian soil have been examined using surface analysis (OM and AFM) as well as polarization curves. For different media, ranking has been established using R_q , E_{corr} , β_a , β_c , I_{corr} , B , R_p and E_b . The results reveal that patina formed at the Cu/Tunisian soil interface is the most protective covering.

УДК 620.193.23

INTRODUCTION

Understanding copper-based alloys corrosion behavior in soil is a great challenge. This is important not only to secure lifetime and reliability of containers used for underground nuclear waste storage, but also to provide valuable inputs concerning the mechanisms of alterations in cultural heritage artifacts.

Numerous studies have been conducted to understand copper-based alloys corrosion in soil environments [1–5]. However, to the best of our knowledge, the contribution of each single soil fraction (humic and inorganic) has not been exhaustively investigated so far. The present work is an attempt to compare the early stages of copper corrosion behavior in the Tunisian soil with those exhibited in chloride, sulfate, and humic electrolytes.

EXPERIMENTAL

Corrosion tests were conducted at room temperature in aerated solutions prepared from analytical grade reagents. Aqueous sulfate and chloride solutions (0.1 mol L⁻¹) were used to simulate burying media. Humic acid (20 g L⁻¹) was also investigated as a corrosive electrolyte. Soil environments were obtained by mixing soil with distilled water until the concentration of 1 kg L⁻¹ was achieved. Soil composition was reported in previous works [6].

In the present investigation pure copper (99.999%) was used. The specimens were dried and hand-polished with emery paper up to the grade of 2500, then degreased with acetone, rubbed with cotton wool soaked in ethanol, dried at room temperature and immersed immediately into different media. After a four-hour immersion, the specimens were analyzed, without further treatments, under transmitting light, using a polarizing Nikon ECLIPSE ME 600 microscope equipped with a digital camera. The atomic force microscopy (AFM) was performed in air with a Nanoscope IIIa Digital Instruments microscope equipped with an optical

deflection system in combination with silicon cantilevers and tips working in tapping mode.

Electrochemical experiments were conducted at room temperature. A classical three-electrode cell was used with a saturated calomel electrode as reference and a platinum wire as a counter electrode. The electrochemical set-up consisted of an autoLab PGSTAT 30 potentiostat (Netherland). The Software GPES was used for voltammetric investigations and the scan rate was fixed at 10 mV s⁻¹. All experiments were replicated minimum three times.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of the electrolyte nature on the electrochemical interface response

After four hours of immersion, the interfaces copper-electrolytes were submitted to linear polarization in the overpotential range of 1 V to 0.1 V. The scan rate was fixed at 10 mV s⁻¹. Such polarization speed is comparable with that used in previous works [6 and references therein]. The polarization curves are given in Fig. 1.

Irrespective of the electrolyte, four sections were evidenced on the polarization curves. The first (I) one, corresponding to the cathodic region, reflects the overpotential domain where the reduction reaction takes place. The second (II) is generally attributed to the plateau of oxygen diffusion. An “apparent Tafel” behavior was detected in the third interval. Mixed charge transfer and mass transport are usually assumed to control the reaction kinetics. Finally, the fourth overpotential interval corresponds to the anodic domain.

Extrapolation of the linear line to the corrosion potential gives a straight line, the slope gives both β_a , β_c , and the intercept gives the corrosion current. We also calculated the linear polarization resistance (R_p) by means of the Stern–Geary relationship:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{I_{\text{corr}}} = \frac{B}{I_{\text{corr}}} \quad (1)$$

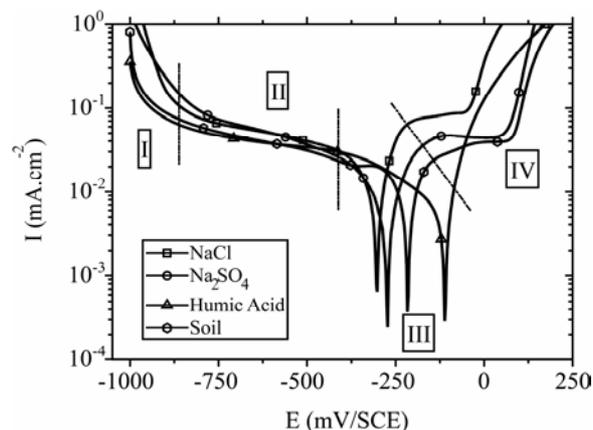


Fig. 1. Polarization curves of copper surfaces obtained after four hour immersion in various electrolytes. The potential was swept from -1V to 0.25V at a scan rate 10 mV s^{-1} .

In Fig. 2, we present E_{corr} (a), β_a (b), β_c (c), I_{corr} (d), B (e), and R_p (f) evolutions for various environments.

After four hours of immersion in the humic medium, copper corrosion potential was the most anodic as it tended towards -0.111 V/SCE . Cathodic values for E_{corr} were measured for the material when submitted into inorganic media: -301 mV/SCE and -272 mV/SCE , chloride and sulfate, respectively. The intermediate value of E_{corr} , about -0.216 V/SCE , was delivered by copper when buried in the Tunisian soil, (Fig. 1a).

The apparent anodic Tafel slope was found to be close to 0.06 V^{-1} for the humic electrolyte (Fig. 2b). This value is equal to that generally observed for a pure material freshly immersed in aerated aqueous chloride electrolytes [7]. In spite of the existence of some patina layer at the surface, the rate of the copper anodic dissolution in humic medium, close to the corrosion potential, was under the influence of both charge transfer and mass transport.

For other media, β_a ranged from 0.08 V^{-1} to 0.11 V^{-1} . These values were higher than those reported in literature [7]. It is assumed that for filmed surfaces the measured anodic Tafel slope changes to values corresponding to an activated step determining electron transfer rate. That is, where the transfer coefficient α_A is approximately equal to 0.5 (rather than zero for a freshly polished copper surface), it produces a β_a value of 0.11 V^{-1} . Hence, the kinetics of the charge transfer decreased to a level where mass transport no longer influenced the electrodisolution rate. This phenomenon is medium-dependent, as follows: $\beta_a(\text{NaCl}) < \beta_a(\text{Na}_2\text{SO}_4) < \beta_a(\text{Soil})$.

We measured an apparent cathodic slope of -0.264 V^{-1} for copper immersed in aqueous chloride medium for four hours (Fig. 2c). This is consistent with the earlier published Tafel slopes for oxygen reduction [7]. For other environments, the following ranking was established: $\beta_c(\text{Na}_2\text{SO}_4) < \beta_c(\text{soil}) < \beta_c(\text{Humic acid})$.

The proportionality constant B was 26.4 mV for the chloride electrolyte. For the same medium, a review of the respective literature showed that B is ranging from 5 mV to 31 mV [7]. The soil gave the most important constant value of 65 mV (Fig. 2d). The deviation in this value is probably not only due to experimental characteristics but also to varying states of the surface condition [7].

For the corrosion current, the humic acid electrolyte exhibited the lowest value of $0.92 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, whereas inorganic electrolytes delivered the highest ones (Fig. 2e). The corrosion current for the Tunisian soil environment was quite similar to that measured for the humic medium. The linear polarization resistance was also medium-dependent as evidenced in Fig. 2f, where: $R_p(\text{NaCl}) < R_p(\text{Na}_2\text{SO}_4) < R_p(\text{Humic Acid}) < R_p(\text{soil})$.

It was also observed that copper anodic behavior (domain IV detected in Fig. 1) is strongly affected by environments. In fact, for chloride, sulfate and soil media a passive-like reaction occurred whereas for the humic electrolyte the current increased with the raise of the applied potential, indicating surface alteration.

In order to evaluate the effectiveness of the patina layer as a means of the material surface protection, the breakdown potential (E_b) was plotted vs. the media (Fig. 3).

It was shown that E_b varied when the electrolyte changed. Indeed, patina formed at the copper-Tunisian soil interface exhibited the most pronounced protecting effect.

Effect of the electrolyte nature on copper surface

After four hours of immersion in various electrolytes the material surfaces were examined by optic microscopy (Fig. 4).

Sulfate medium was confirmed to be the most damaging, as a thick corrosion layer was detected at most of the specimens surfaces. For the humic electrolyte, the pseudoprotection behavior could be due to the medium organic matter adsorption.

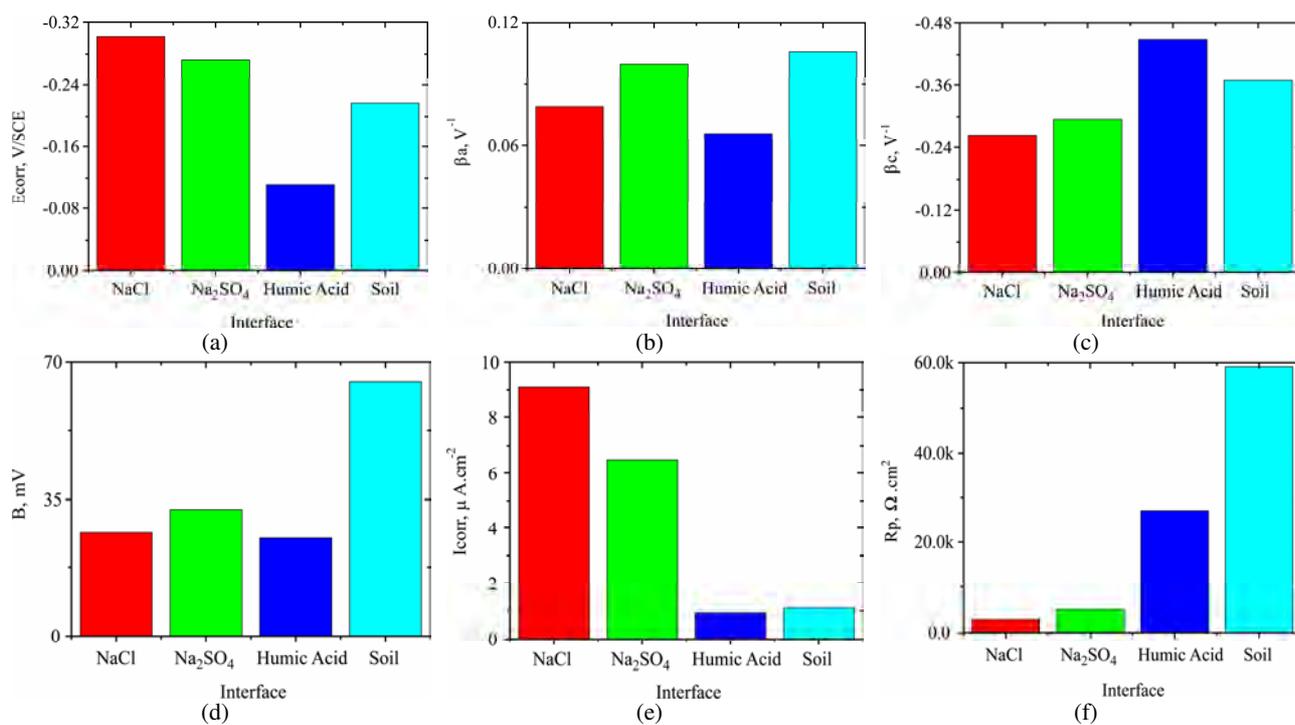


Fig. 2. Evolution of electrochemical parameters E_{corr} (a), β_a (b), β_c (c), B (d), I_{corr} (e) and R_p (f) for copper immersed in various environments.

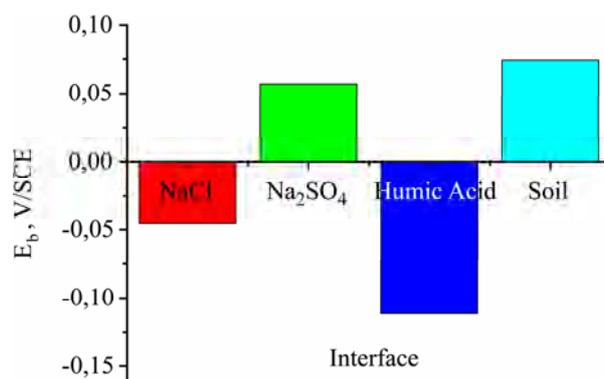


Fig. 3. Breakdown potential evolution for various environments.

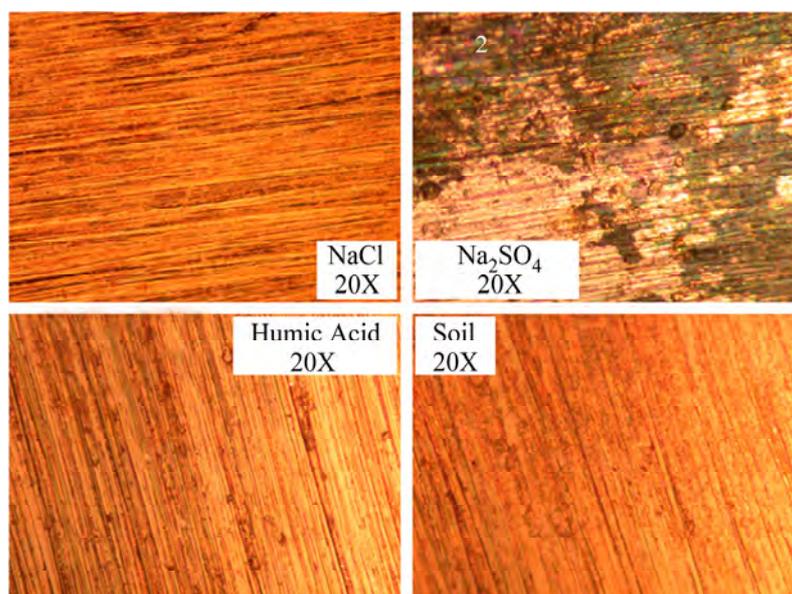


Fig. 4. Comparison of copper surface morphology after four hour immersion in various environments.

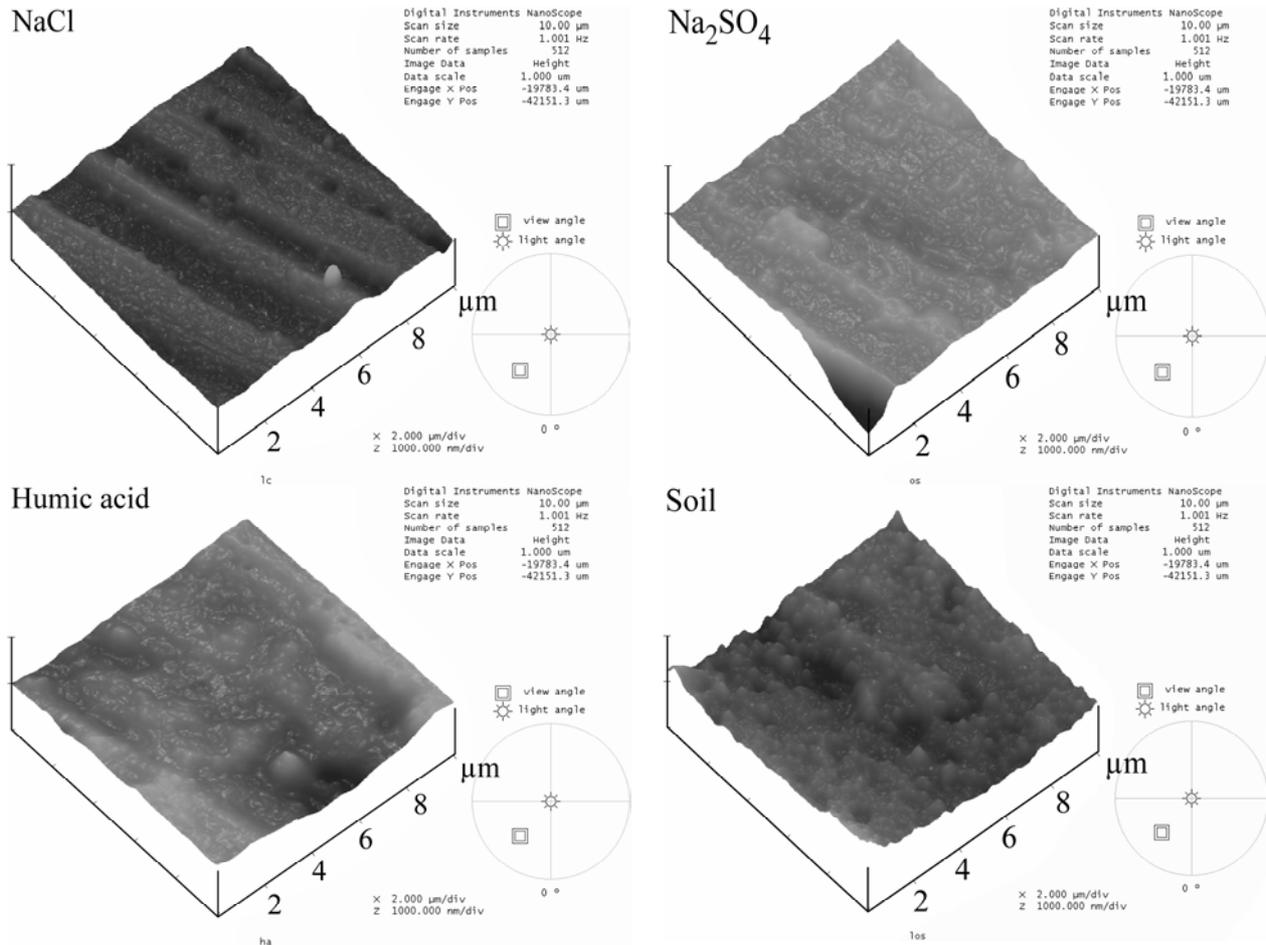


Fig. 5. AFM analysis of copper surface immersed for four hours in various environments.

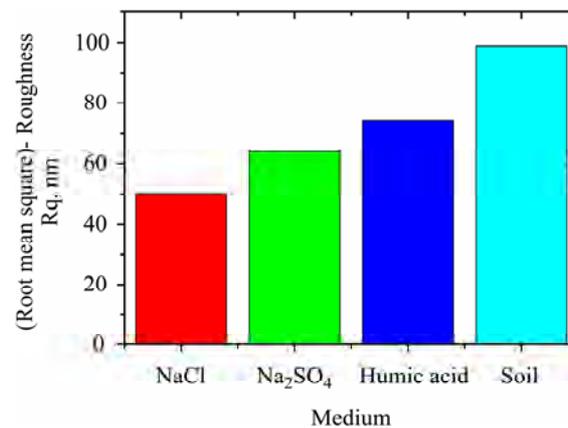


Fig. 6. (Root mean square) – Roughness evolution for copper surface.

Material surfaces were also analyzed using the AFM (Fig. 5).

Drastic changes in the material surface topography were detected when the environments varied. In fact, in the presence of the soil electrolyte, a heavily deteriorated metal surface was observed, whereas pits density decreased for inorganic media (sulfate and chloride).

The smoothness/roughness of metal surfaces, after four hours of immersion in various electrolytes, was quantitatively analyzed by measuring the (root mean) – roughness ($\text{RMS} = R_q$). Fig. 6 shows R_q

trend of the investigated copper surfaces vs the environment nature.

The Tunisian soil electrolyte was found to reduce copper smoothness as the surface material roughness obeyed the ranking: $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{humic acid} < \text{soil}$.

CONCLUSIONS

The main aim of the present research was to study early stages of copper corrosion in various environments such as: sulfate, chloride, humic acid, and the Tunisian soil. After four hours of immersion,

the soil electrolyte was found to increase the copper surface roughness. The apparent Tafel slope indicated that an activated step determining the electron transfer rate is controlling the electrodisolution reaction. The linear polarization resistance and the breakdown potential were also medium-dependent. However, the patina layer formed at the interface Cu/soil exhibited the most pronounced preservation effect, as R_p and E_b for the soil medium were the most important.

REFERENCES

1. Rosborg B., Pan J., Leygraf C. Tafel Slopes Used in Monitoring of Copper Corrosion in a Bentonite/Groundwater Environment. *Corrosion Science*. 2005, **47**(12), 3267–3279.
2. Srivastava A., Balasubramaniam R. Microstructural Characterization of Copper Corrosion in Aqueous and Soil Environments. *Materials Characterization*. 2005, **55**(2), 127–135.
3. Rosborg B., Werme L. The Swedish Nuclear Waste Program and the Long Term Corrosion Behavior of Copper. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, **379**(1–3), 142–153.
4. Rosborg B., Pan J. An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Copper in a Bentonite/Saline

Groundwater Environment. *Electrochimica Acta*. 2008, **53**(25), 7556–7564.

5. Afonso F.S., Neto M.M.M., Mendonça M.H., Pimenta G., Proença L., Fonseca I.T.E. Copper Corrosion in Soil: Influence of Chloride Contents, Aeration and Humidity. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009, **13**(11), 1757–1765.
6. Souissi N., Triki E. Early Stages of Copper Corrosion Behaviour in a Tunisian Soil. *Materials and Corrosion*. 2010, **61**(8), 695–701.
7. Kear G., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—a Critical Review. *Corrosion Science*. 2004, **46**(1), 109–135.

Received 11.03.12

Реферат

Исследованы начальные стадии коррозии меди в NaCl, Na₂SO₄, в гуминовой кислоте и почве Туниса, используя анализ поверхности (оптическая и атомно-силовая микроскопия), а так же поляризационные измерения. Для различных сред было установлено ранжирование, используя R_q , $E_{согг}$, β_a , β_c , $I_{согг}$, B , R_p и E_b . Результаты показывают, что патина, образующаяся на границе раздела медь/почва Туниса, является покрытием с высокими защитными свойствами.

Theoretical Analysis of Silicon Surface Roughness Induced by Plasma Etching

R. K. Tyagi

*Department of Mechanical Engineering, Amity School of Engineering and Technology,
Amity University Uttar Pradesh, Noida, India, e-mail: tyagi_rk1@rediffmail.com*

A theoretical study of single-crystal silicon surface roughness induced by SF₆ plasma has been carried out by means of atomic force microscopy. Plasma which contains the velocity shear instability has been used to study the relation between the plasma parameters and subsequent surface roughness. The surface roughness has been examined in the dependence on experimental parameters. The results obtained by theoretical calculations are identical to the experimental ones. The present paper has quantified the influence of a DC electric field values on plasma parameters such as the ratio of ion flux to the neutral reactant flux (J^+/J_F), exposure time, DC electric field, magnetic field and inhomogeneity. Theoretical investigation shows that the roughness of silicon surface increases with the increase of the values of J^+/J_F , exposure time, of magnetic field, of inhomogeneity in a DC electric field and decreases through increasing the value of a DC electric field.

УДК 533.9

INTRODUCTION

The understanding of the contact mechanism between surfaces is important for the study of both electrical and mechanical properties of bonded interfaces. Such mechanical and electrical properties include the true contact area, bond strength, contact resistance, i.e. conductivity and reliability. Surface roughness plays a crucial role in the contact and friction of surfaces. In order to describe the roughness of a surface, statistical parameters for the distribution function of the roughness height such as the root mean square (*rms*) height, slope and radius curvature of asperity, have been used in several works. Those parameters can be directly related to the density of asperity, forms of asperity, and the standard deviation of the roughness height [1].

According to P. Verdonck [2], in general, plasma etching is a chemical etching, not a physical etching. This means that a chemical reaction takes place between a solid atom (from the film to be etched) and gas atoms to form a molecule, which is removed from the substrate. Because of the existing DC bias, there is always some sputtering, which is insignificant and in most cases should not be taken into account. Nevertheless, the importance of other physical aspects of the etching is emphasized in the studies of other authors [Verdonck, 2006, and Flamm 1986]. As is noted in [2], the main steps in the etching process commented in more detail on the example of the etching of silicon using sulphur hexafluoride (SF₆) are:

- i) Formation of the reactive particle;
- ii) Arrival of the reactive particle at the surface to be etched;
- iii) Adsorption of the reactive particle at the surface;

iv) Chemisorption of the reactive particle at the surface, i.e. a chemical bond is formed;

v) Formation of the product molecule;

vi) Desorption of the product molecule;

vii) Removal of the product molecule from the reactor.

For the similar idea regarding etching, see also [3].

As outlined in [4], the problem of interface roughness has received particular attention, especially the development of its theoretical base. This is due to its practical connection to the thin-film growth. However, rather little effort has been made so far to interpret experimental data in terms of kinetic roughening as can be done for the interaction of plasma with different materials. In this regard, it is worth noting here that an independent varying of plasma parameters is an advantage over conventional machining process. As a major result from [4], an empirical analytical form describing the surface roughness as a function of plasma parameters has been established.

As is known, for the integrated circuits with a decrease of their dimensions the roughness of compound material layers deposited on silicon at different steps of a device fabrication becomes so critical that it needs to be carefully assessed before and after etching. Thereby, it is evident that at such tiny dimensions the plasma etching of the surface cannot be considered being uniform. Thus, it is necessary to take into account roughness, which is closely connected with such plasma parameters as ion energy, ion current density, and the flow of the reacting species. As indicated in [5], the investigated range of roughness values is not amenable to conventional surface metrology techniques such as the scanning electron microscopy (SEM), profilometry,

etc. The transmission electron microscopy (TEM) is quite a cumbersome technique to be routinely used since sample preparation takes up too much time. Moreover, a nondestructive sample analysis is not possible by the latter technique. The scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) have now become the up-to-date tools to carry out such measurements. The AFM provides a unique opportunity to study the extent of the silicon roughness produced at the SF₆ plasma etched silicon surfaces [5].

The central goal of patterning by plasma processing is to obtain any high rate, while preserving anisotropy, uniformity, and selectivity at the obtained rate. Significant advances in fundamental understanding of plasma-assisted processes have been reported in the recent past, although engineering development of a new system continues to rely heavily upon trial and error procedures [6]. Using a one-dimensional radial dispersion model, the authors [6] examine the role of physical factors such as etchant convection and diffusion, which are determined by the concentration of the etchant, and also present a detailed study of the etch rate of a polymer in an oxygen plasma as a function of pressure, power, and flow rate.

Further, mathematical model by Tyagi et al [7, 8] for the plasma containing velocity shear instability is presented and it is considered that the surface roughness is formed by impacts of ions. To analyse the obtained results the phenomenological power law for the heights of surface roughness from [4] is used.

MATHEMATICAL MODEL AND PLASMA GENERATION WHICH CONTAINS VELOCITY SHEAR INSTABILITY

Plasma generated in laboratory conditions contains both positive K⁺ ions and negative SF₆⁻ ions. Potassium ions are produced by spraying potassium atoms onto a tungsten plate and SF₆⁻ ions are produced from the electrons released from another tungsten plate. The generation and control of the parallel velocity shear are achieved by individual biasing of each segment of the segmented ion source, i.e. a difference between voltages applied between two conjunctive segments. The generation of a parallel velocity shear instability can be achieved with an electrostatic energy analyzer and through the laser-induced fluorescence diagnostic technique. Negative ions are produced by introducing SF₆ gas into the potassium plasma. An SF₆ molecule has a great electron attachment cross-section for the electron energies less than 1 eV. This is why both negative and positive ions are formed in

different layers, that have shear of velocity and density gradient in a respective layer. The detailed description of generation of velocity shear instability is described by the author of the present paper and his colleagues in [8].

Since ions are electrical charges, their trajectories and velocities are influenced by electric and magnetic fields. Using our earlier results [8], it is easy to obtain the expression for the group velocity of an electrostatic ion-cyclotron wave by assuming small perturbations of the electric field E_1 , magnetic field B_1 , and distribution function f_{s1} . For the perturbed values of the electric and magnetic fields the harmonic dependences as $\exp i(kr - \omega t)$ are assumed. Considering the ion velocity v to be equal to the group velocity of the wave, i.e. to $\partial\omega/\partial k$, and using the expression for the real frequency ω_r of the wave incident on the workpiece surface, equation (15) from our earlier work [8] can be written as:

$$\frac{\bar{\omega}'}{\Omega_i} = -\frac{b_1}{2a_1} \left[1 \pm \sqrt{\left(1 - \frac{4a_1c_1}{b_1^2}\right)} \right] \quad (1)$$

where:

$$a_2 = a_2 \left(\frac{\Omega_i}{k_{||}\alpha_{||i}} \right)^2, \quad b_1 = \frac{\Omega_i}{k_{||}\alpha_{||i}} b_2 - \frac{2k_{\perp}\Delta'}{k_{||}^2\alpha_{||i}^2} a_2\Omega_i,$$

$$a_2 = \frac{\eta_e T_{\perp i}}{\eta_i T_{||i}} + \frac{T_{\perp i}}{T_{||i}} - \Gamma_n(\mu_i) \frac{T_{\perp i}}{T_{||i}},$$

$$b_2 = \frac{\Gamma_n(\mu_i)k_{\perp}}{2k_{||}} \varepsilon_n \rho_i \frac{\alpha_{\perp i}}{\alpha_{||i}} - \frac{\Gamma_n(\mu_i)k_{\perp}}{2k_{||}} - \frac{\Gamma_n(\mu_i)k_{\perp}n\Omega_i}{2k_{||}^2\alpha_{||i}},$$

$$c_1 = \frac{\Gamma_n(\mu_i)T_{\perp i}}{2T_{||i}} \left(1 - \frac{k_{\perp}}{k_{||}} A_i \right) - \frac{b_2 k_{\perp} \Delta'}{k_{||}\alpha_{||i}} + \frac{k_{\perp}^2 \Delta'^2}{k_{||}^2 \alpha_{||i}^2},$$

$$\eta_i = 1 - \frac{\bar{E}'_i(x)}{4\Omega_i^2}, \quad \eta_e = 1 - \frac{\bar{E}'_e(x)}{4\Omega_e^2}, \quad \bar{\omega}' = \bar{\omega} - n\Omega_i,$$

$$E(x) = E_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2} \right), \quad \bar{E}(x) = \frac{e_s E(x)}{m_s},$$

$$\Omega_s = \frac{e_s B_0}{m_s}, \quad \alpha_{\perp s} = \left(\frac{2k_B T_{\perp s}}{m_s} \right)^{1/2}, \quad \alpha_{||s} = \left(\frac{2k_B T_{||s}}{m_s} \right)^{1/2},$$

$$\xi = \frac{\bar{\omega} - (n+p)\Omega_s - k_{\perp}\Delta'}{k_{||}\alpha_{||s}}, \quad \Delta' = \frac{\partial\Delta}{\partial t},$$

$$\Delta = \frac{\bar{E}(x)t}{\Omega_s} \left[1 + \frac{E''(x)}{E(x)} \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{v_{\perp}}{\Omega_s} \right)^2 \dots \dots \dots \right],$$

$$A_s = \frac{1}{\Omega_s} \frac{\delta v_{oz}(x)}{\delta x}, \quad \varepsilon_n = \frac{\delta \ln n_0(x)}{\delta x}, \quad A_r = \frac{\alpha_{\perp s}^2}{\alpha_{\parallel s}^2} - 1,$$

$$\bar{\omega} = \omega - k_{\parallel} v_{oz}(x),$$

$$\Gamma_n(\mu_s) = \exp(-\mu_s) I_n(\mu_s), \quad \mu_s = \frac{k_{\perp}^2 \rho_i^2}{2}, \quad (s = i, e).$$

Here $\mathbf{E}(x)$ is the inhomogeneous DC electric field that is perpendicular to the external magnetic field B_0 , which is parallel to ion flow. The detailed description of all variables, used in the given model, is considered in [8].

The dimensionless real frequency and ion velocity have been calculated by computer technique with the help of equation (1) for an inhomogeneous DC electric field. For an inhomogeneous DC electric field, the condition $x/a \leq 1$ has been taken.

The kinetic energy of the charged particle under the action of voltage U is determined as:

$$E = eU = \frac{mv^2}{2} \quad (2)$$

Evidently, the metal removal rate is dependent upon the generated voltage U , which defines the depth of the ion penetration in the workpiece. The thickness of its surface layer (for the free penetration of electrons) is defined by the Shenland's relation [9]

$$\delta \approx 2.2 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{U^2}{\rho} \quad [\text{cm}] \quad (3)$$

where ρ is the workpiece material density, in g/cm^3 and U is the acceleration voltage, in V.

The detailed description of ion penetration and effect of plasma factors on ions penetration is described by the author of the present paper and his colleagues in [7].

Using an atomic force microscope, the topographical maps of the surface have been recorded. The root mean square value of the roughness height was found to obey a power law. The empirical law for surface roughness (rms) was found to obey the following phenomenological power law, in which $\beta = 1$ and $\eta = 0.45$ [5]:

$$rms \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \left(\frac{J^+}{J_F} \right)^{\eta} t^{\beta} \quad (4)$$

where J^+ is the ion flux impinging on the substrate, E – the kinetic energy of the ion and J_F – the SF_6 atom flux and t – the exposure time.

RESULTS AND DISCUSSION

Numerical investigation with the help of mathematical formulation and computer technique by using the experimental data from [5] has been performed on the base of equations (1), (2), and (4).

The generated plasma contains the SF_6^- ions are in majority. The mathematical model has the plasma factors from [5, 7].

Figure 1 shows the variations of surface roughness (nm) versus $k_{\perp} \rho_i$ for different values of the ratio of the ion flux to the neutral reactant flux (J^+/J_F), with other fixed parameters listed in the Fig. 1 caption. The surface roughness increases with the increase of the ratio of the ion flux to the neutral reactant flux (J^+/J_F). The maximum value of the surface roughness is 2.47 nm when the value of the ratio of the ion flux to the neutral reactant flux (J^+/J_F) is 60 and the minimum value is 1.32 nm for 20, with other fixed parameters listed in the Fig. 1 caption.

Figure 2 shows the variations of surface roughness (nm) versus $k_{\perp} \rho_i$ for different values of the exposure time, with other fixed parameters listed in the Fig. 2 caption, the value of surface roughness increases with the increase of the exposure time. The maximum value of surface roughness is 4.03 nm when the value of the exposure time is 8 minutes and the minimum value is 1.87 nm for 4 minutes, with other fixed parameters listed in the Fig. 2 caption.

Figure 3 shows the variations of surface roughness (nm) versus $k_{\perp} \rho_i$ for different values of the inhomogeneous DC electric field, with the value of surface roughness decreasing with the increase of the inhomogeneous DC electric field. The maximum value of surface roughness is 2.52 nm when the value of the inhomogeneous DC electric field is 16 V and the minimum value is 1.59 nm for 20 V, with other fixed parameters listed in the Fig. 3 caption.

Figure 4 shows the variations of surface roughness (nm) versus $k_{\perp} \rho_i$ for different values of the magnetic field, with the value of surface roughness increasing with the increase of the value of the magnetic field. The maximum value of surface roughness is 3.63 nm when the value of the magnetic field is 0.18 T and the minimum value is 1.87 nm for 0.10 T, with other fixed parameters listed in the Fig. 4 caption.

Figure 5 shows the variations of surface roughness (nm) versus $k_{\perp} \rho_i$ for different values of the inhomogeneity (x/a) in a DC electric field, with the value of surface roughness increasing with the increase of the value of inhomogeneity (x/a). The maximum value of surface roughness is 3.24 nm when the value of inhomogeneity (x/a) is 0.9 and the minimum value is 1.87 nm for 0.3, with other fixed parameters listed in the Fig. 5 caption.

The value of surface roughness was experimentally found out in [5]: the ratio of the ion flux to the neutral reactant flux (J^+/J_F) varied from 20 to 80, the exposure time varied from 2 minutes to 12 minutes,

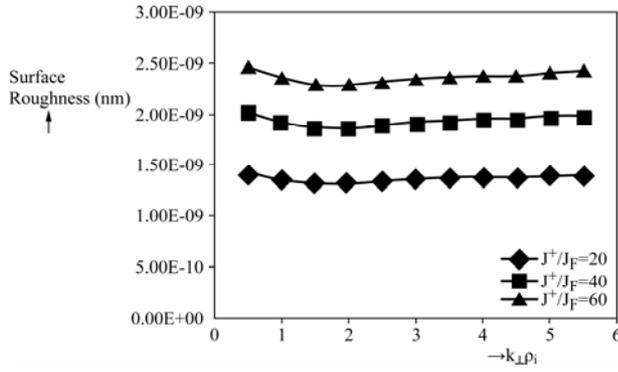


Fig. 1. Variations of surface roughness versus $k_{\perp}\rho_i$ for different values of J^+/J_F and other parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i = 1$, $E_0 = 20$ V/m, $\theta_1 = 88.5^\circ$, $A_T = 1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0$, $B_0 = 0.10$ T, time = 4 min, $x/a = 0.3$.

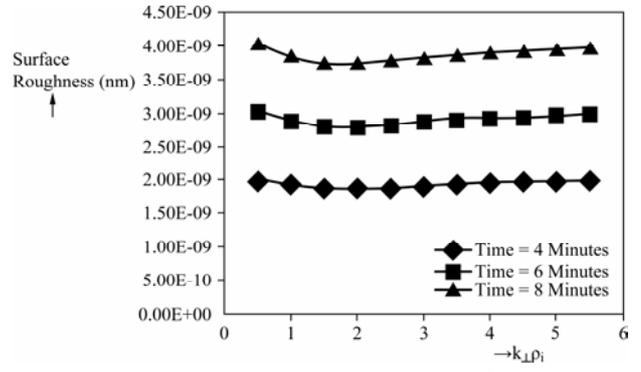


Fig. 2. Variations of surface roughness versus $k_{\perp}\rho_i$ for different values of time and other parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i = 1$, $E_0 = 20$ V/m, $\theta_1 = 88.5^\circ$, $A_T = 1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0$, $B_0 = 0.10$ T, $x/a = 0.3$, $J^+/J_F = 40$.

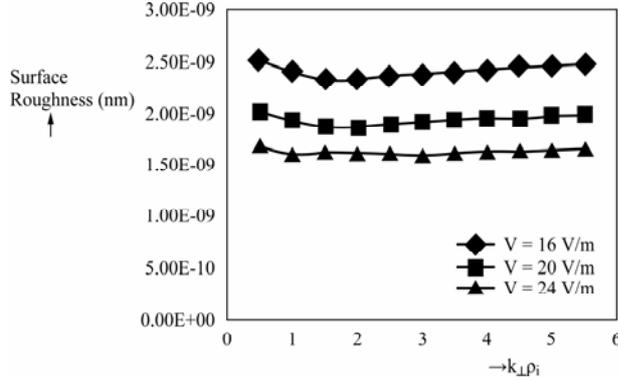


Fig. 3. Variations of surface roughness versus $k_{\perp}\rho_i$ for different values of electric fields and other parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i = 1$, $\theta_1 = 88.5^\circ$, $A_T = 1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0$, $B_0 = 0.10$ T, $x/a = 0.3$, time = 4 min, $J^+/J_F = 40$.

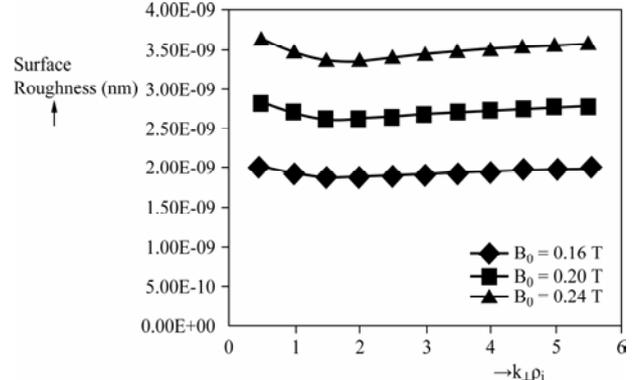


Fig. 4. Variations of surface roughness versus $k_{\perp}\rho_i$ for different values of magnetic field and other parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i = 1$, $E_0 = 20$ V/m, $\theta_1 = 88.5^\circ$, $A_T = 1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0$, $x/a = 0.3$, time = 4 min, $J^+/J_F = 40$.

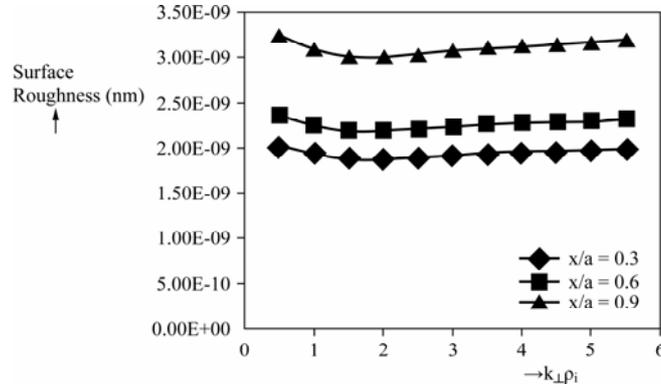


Fig. 5. Variations of surface roughness versus $k_{\perp}\rho_i$ for different values of inhomogeneity in DC electric field and other parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i = 1$, $E_0 = 20$ V/m, $B_0 = 0.10$ T, $\theta_1 = 88.5^\circ$, $A_T = 1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0$, time = 4 min, $J^+/J_F = 40$.

the magnetic field was 0.10 T, the homogeneous DC electric field was 15 V, with other parameters also described in [5]. The value of the silicon surface roughness varied from 2 to 20 nm. The theoretical results obtained with the cited mathematical model and computer technique fit into the range of experimental results from [5].

CONCLUSIONS

This paper describes a mathematical model for valuation of the silicon surface roughness. In the framework of the given model for plasma with velocity shear instability, the ion velocity is obtained

(and hence the ion kinetic energy). Then, using the pheno-menological power law for surface roughness heights from [4, 5], the dependences of the *rms* versus $k_{\perp}\rho_i$ for different parameters of the plasma model (magnitudes of electric and magnetic fields, inhomogeneity, etc.) were calculated and graphically plotted. The analysis carried out here shows the flexibility of using a magnetic field, an electric field and its inhomogeneity, the ratio of the ion flux to the neutral reactant flux (J^+/J_F), exposure time, as well as other parameters, so as to control the silicon surface roughness. The present study clarifies the microscopic mechanism of etching. The results of the

present study can be useful for the design of a new silicon etching machine, which will work on the principle of velocity shear instability in plasma, or for increasing the effectiveness of existing machines.

ACKNOWLEDGEMENTS

I thank the reviewer for very useful suggestions and improvements in the manuscript, which have been incorporated at appropriate places.

REFERENCES

1. Greenwood J.A., Williamson J.B.P. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*. 1966, **295**, 300–319.
2. Verdonck P., Plasma Etching, in *Oficina de Micro-fabricação: Projeto e Construção de CI's MOS*, Swart J.W., Ed., Campinas (São Paulo, Brazil): UNICAMP, 2006, Chapter 10.
3. Flamm D.L. *Introduction to Plasma Chemistry. Plasma etching. An introduction*, D.M. Manos and D.L. Flamm, Eds., Boston-San Diego-New York: Academic press Inc., 1989. pp. 91–184.
4. Brault P., Dumas Ph. and Salvan F. Roughness Scaling of Plasma-etched Silicon Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1998, **10**(1), L27–L32.
5. Pétri R., Brault P., Vatel O., Henry D., André E., Dumas P., Salvan F. Silicon Roughness Induced by Plasma Etching. *J. of Applied Physics*. 1994, **75**(11), 7498–7506.
6. Economou D.J. and Alkire R.C. A Mathematical Model for a Parallel Plate Plasma Etching Reactor. *J. Electrochem.Soc.: Solid State Science and Technology*. 1988, **135**(11), 2786–2794.
7. Tyagi R.K., Srivastava K.K., Pandey R.S. Non Traditional Machining Processes by Means of Velocity

Shear Instability in Plasma. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, **48**(1), 64–68.

8. Tyagi R.K., Srivastava K.K., Pandey R.S. Analysis of Electrostatic Ion-cyclotron Instability Driven by Parallel Flow Velocity Shear. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, **47**(4), 370–377.
9. Slătineanu L., Coteață M., Dodun O., Iosub A., Apetrei L. Impact Phenomena in the Case of Some Non-traditional Machining Processes. *Int. J. Mater. Form.* 2008, **1**(1), 1391–1394.

Received 19.03.12

Accepted 14.06.12

Реферат

Теоретическое исследование поверхности монокристаллического кремния с индуцированными SF₆ плазмой шероховатостями осуществлено с помощью атомно-силовой микроскопии. Плазма, содержащая неустойчивость сдвига скорости, была использована для изучения связи между параметрами плазмы и соответственно параметрами шероховатой поверхности. Шероховатость поверхности была исследована в зависимости от параметров эксперимента. Результаты, полученные в теоретических расчетах, совпадают с экспериментальными результатами. Количественно выполнен учет влияния таких параметров плазмы, как отношение потока ионов к нейтральному потоку реагента (J^+/J_F), время экспозиции, постоянное электрическое поле, магнитное поле и неустойчивость в DC электрическом поле. Теоретическое исследование показывает, что шероховатость поверхности кремния увеличивается при увеличении значения J^+/J_F , времени экспозиции, магнитного поля, неоднородности в постоянном электрическом поле и уменьшается при увеличении величины постоянного электрического поля.

Сравнительная характеристика горения подводного разряда типа торцевого на переменном и пульсирующем токах

С. В. Силкин, В. И. Парфенюк

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: SSV-bunker@rambler.ru

Сопоставлены временные характеристики тока и напряжения подводного разряда типа торцевого при зажигании на переменном и пульсирующем токах. Выяснено, что электрические характеристики разряда при горении на переменном и пульсирующем токах мало различимы в двух известных режимах горения подводного разряда. Установлены значения падения потенциала на газоразрядном промежутке и тока разряда, при которых происходит переход из одного режима горения в другой. Сопоставлены вольт-амперные характеристики горения разряда на переменном и пульсирующем токах и выяснено, что они имеют вид замкнутых кривых эллиптической формы, что говорит о колебательном режиме горения.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение газоразрядной плазмы, контактирующей с растворами электролитов, представляет научный интерес [1–3]. Причины такого внимания к подобным разрядам связаны с возможностями получения плазменно-растворных систем при атмосферном давлении для новых применений (в экологии и промышленности для нанесения оксидных покрытий на материалы, включая полимеры, и др.) [4, 5].

В системе плазма–раствор, в которой зона плазмы находится над поверхностью электролитного катода [6], генерация активных частиц происходит в тонком поверхностном слое. Получение активных частиц внутри жидкой фазы под действием плазмы возможно в случае, когда оба электрода расположены в объеме жидкости, что позволяет более эффективно использовать их для инициирования химических процессов в растворе. Такие разряды называют «подводные». Другой особенностью подводных разрядов является квазиимпульсный характер горения с генерацией звуковой волны, что может оказывать влияние на протекание реакций в растворе и приводить к распылению материала электрода.

На протекание различных процессов, таких как распыление электродов и активация частиц в электролите, влияют электрические параметры горения разряда. Электрические характеристики плазменно-растворных систем, зажженных на переменном токе, были рассмотрены ранее [7]. В данной работе представлены результаты исследований по различию электрических характеристик горения подводного разряда типа торцевого в растворе электролита на пульсирующем и переменном токах.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Плазмохимической ячейкой служил стеклянный реактор объемом 0,5 л, в котором находятся электроды. В качестве одного из них использовался графитовый стержень диаметром 5 мм, помещенный в кварцевую трубку на расстоянии 5–10 мм от ее открытого конца. Разряд зажигался в кварцевой трубке. Графитовый электрод являлся анодом в случае зажигания разряда при пульсирующем токе. Второй электрод представлял собой стержень из нержавеющей стали диаметром 2 мм, находящийся в объеме электролита.

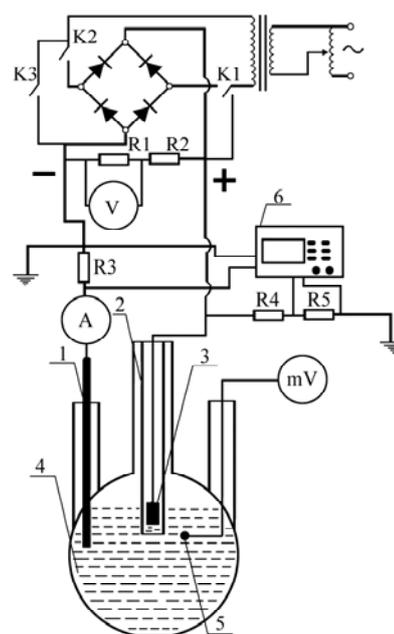


Рис. 1. Плазмохимический реактор для зажигания подводных разрядов: 1 – электрод из нержавеющей стали; 2 – кварцевая трубка; 3 – графитовый стержень; 4 – раствор электролита (жидкий катод); 5 – термопара; 6 – цифровой двухканальный осциллограф.

Рабочим электролитом служил раствор сульфата натрия с концентрацией 10^{-3} моль/л. Материал электродов и раствор электролита выбирали таким образом, чтобы максимально исключить влияние побочных эффектов [8].

Разряд возбуждали при различных напряжениях в диапазоне 1,5–9 кВ на переменном и пульсирующем токах, при этом ток менялся от 0,2 до 100 мА в зависимости от режима горения разряда. Для получения пульсирующего тока применяли мостовой двухполупериодный выпрямитель. Эксперимент проводили при постоянном значении тока в указанном выше диапазоне.

Ток разряда, падение напряжения и сдвиг фаз между ними регистрировались с использованием цифровых мультиметров DT 9207A и осциллографа GDS-806S с записью данных на компьютер при помощи АЦП. Погрешность измерения напряжения и тока составляла не более 5% при развертке этих величин с точностью 10^{-2} секунды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подводный торцевой разряд имеет по меньшей мере два режима горения, что подтверждают ранние эксперименты [7, 9]. Начальный режим горения реализуется при малых токах, порядка 0,2–3,5 мА, и напряжении 1,6–2,6 кВ (ниже 1,5 кВ пробой не наблюдался) при зажигании разряда как на переменном, так и пульсирующем токах. При этом разряд зажигается в газопаровом пузыре на границе раздела фаз газ/жидкость между электродом, помещенным в кварцевую трубку, и раствором. Разряд имеет вид отдельных микроразрядов, перемещающихся по периметру электрода. Более подробно «тихий» режим горения описан в [9]. Типичные осциллограммы горения разряда в «тихом» режиме, зажженные при ЭДС 2 кВ на пульсирующем и переменном токах, представлены на рис. 2. При этом устанавливался ток разряда до 10 мА при горении как на переменном, так и пульсирующем токах. Падение напряжения на разрядном промежутке при зажигании на переменном и пульсирующем токах составило 1,7–1,9 кВ. На всех приведенных осциллограммах ток и напряжение даны в относительных единицах, коэффициенты пересчета в единицы СИ равны 1/21 и 2040 соответственно.

Период зажигания разряда на пульсирующем и переменном токах составляет 10 мс. При этом на переменном токе разряд зажигался как в фазе, так и противофазе, таким образом, осуществлялось анодное и катодное горение разряда. Переход в активную форму горения разряда осуществлялся при напряжении свыше 3 кВ, при этом происходил пробой газопарового пузыря. В

момент пробоя газопаровой оболочки разряд гаснет, электрические параметры скачкообразно изменяются: ток разряда увеличивается, а напряжение на газоразрядном промежутке падает до десятков вольт (рис. 3).

Затем зажигание разряда в активном режиме происходит после образования новой газопаровой оболочки, при этом плазма занимает весь объем между поверхностью электрода и торцом трубки, после чего плазменное образование выталкивается из трубки, и разряд гаснет. В момент выброса газопаровой оболочки за пределы открытого конца трубки новая порция электролита заполняет все свободное пространство трубки. Схлопывание газопарового пузыря сопровождается возникновением звуковой волны и характеризуется скачкообразным изменением электрических параметров разряда. Далее процесс повторяется. Согласно сценарию развития торцевого разряда в активном режиме, описанному в [9], разряд зажигается и гаснет за короткий промежуток времени. В момент пробоя падение потенциала на газоразрядном промежутке скачкообразно возрастает до значений, близких к приложенному на электроды напряжению; ток разряда соответственно падает (рис. 4).

Вольт-амперные кривые подводного торцевого разряда, построенные по осциллограммам тока и напряжения, имеют вид замкнутых кривых эллиптической формы (рис. 5), что говорит о колебательном режиме горения разряда. Кроме того, данные ВАХ показывают сдвиг фаз, связанный с емкостной составляющей в электрической цепи. По нашим оценкам, сдвиг фаз, вычисленный по фигурам Лиссажу, составляет $14^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Для выяснения того, с чем связана емкостная составляющая, был проведен эксперимент, в котором вместо плазмохимической ячейки к выводам на электроды подключали активное сопротивление, равное сопротивлению газоразрядного канала. Осциллограммы данного эксперимента показали наличие такого же по величине сдвига фаз, как и при подключении плазмохимической ячейки. Таким образом, емкостную составляющую между торцом графитового электрода и электролитом можно исключить и рассматривать межэлектродное пространство как активнее сопротивление.

Вольт-амперные характеристики перехода из одного режима в другой при горении на переменном токе представляют собой пересекающиеся замкнутые кривые эллиптической формы (рис. 6а). Данные ВАХ показывают скачкообразный переход из области высоких напряжений и низких токов в область низких напряжений и высоких токов.

Усредненные за достаточно большой период

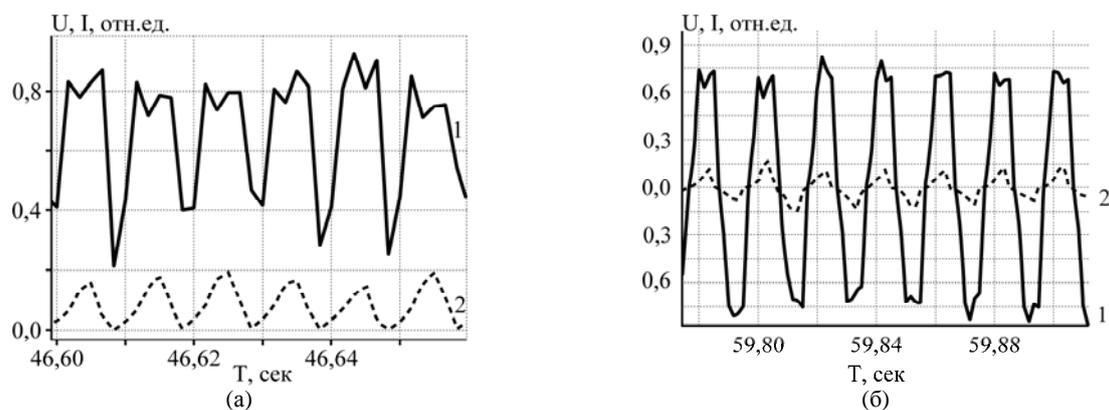


Рис. 2. Осциллограмма горения разряда в «тихом» режиме (ЭДС – 2 кВ) на переменном (а) и пульсирующем токах (б); 1 – напряжение; 2 – ток.

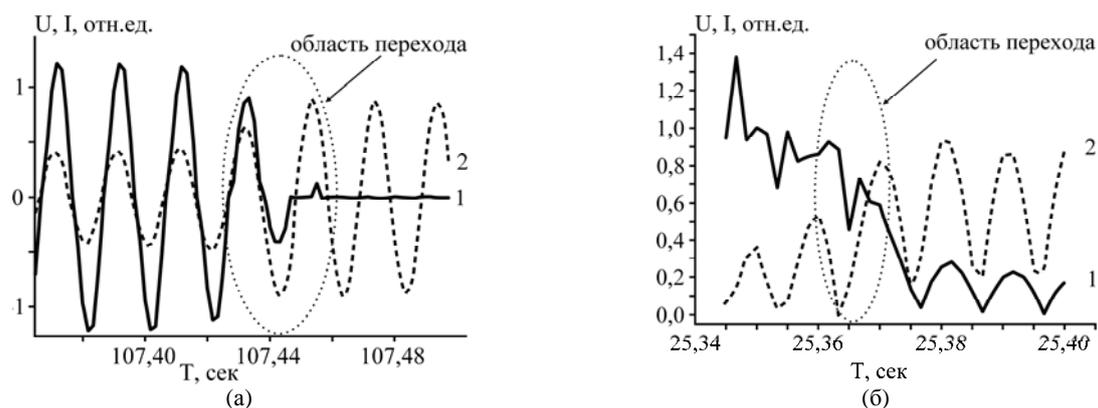


Рис. 3. Осциллограмма перехода из «тихого» режима в «активный» при горении разряда на переменном (а) и пульсирующем токах (б); 1 – напряжение; 2 – ток.

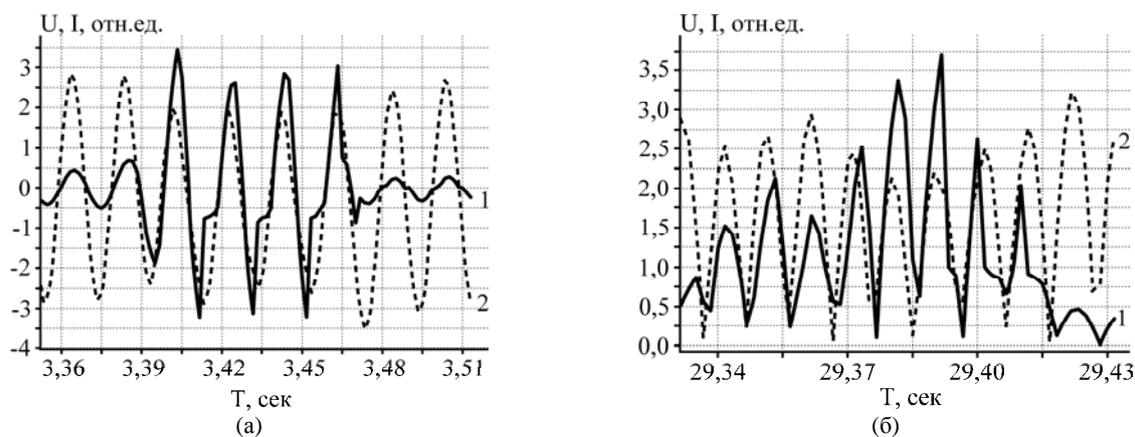


Рис. 4. Осциллограмма горения разряда в «активном» режиме (ЭДС – 7,7 кВ) на переменном (а) и пульсирующем токах (б); 1 – напряжение; 2 – ток.

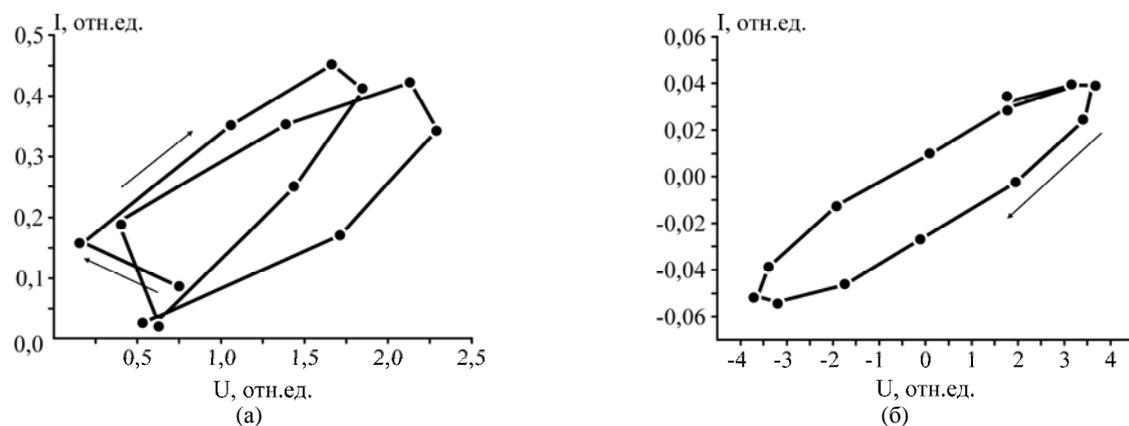


Рис. 5. ВАХ горения торцевого разряда в «тихом» режиме: (а) – на переменном (ЭДС – 2 кВ); (б) – пульсирующем токах (ЭДС – 2 кВ).

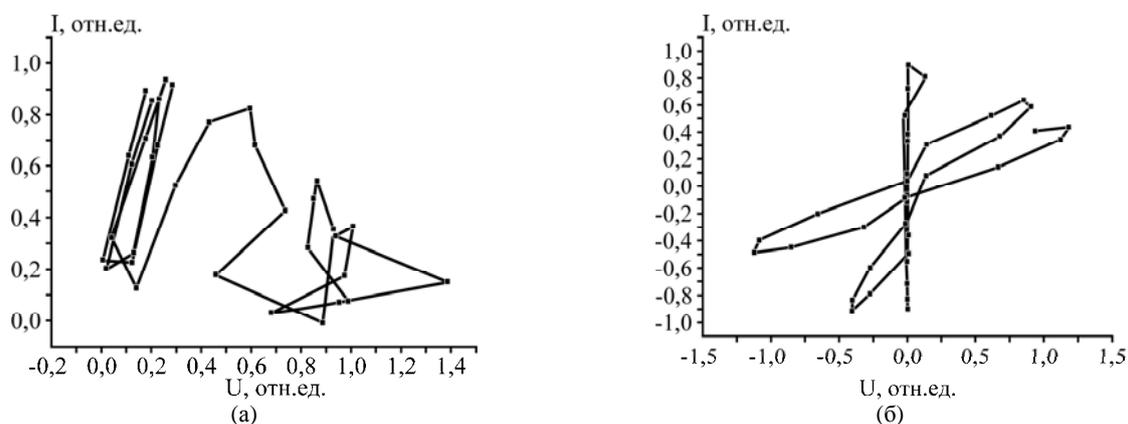


Рис. 6. ВАХ перехода из одного режима в другой при горении разряда на переменном (а) и пульсирующем токах (б).

времени соотношения между падением напряжения и тока имеют вид возрастающей характеристики. Это согласуется с тем фактом, что разряд горит устойчиво, без балластного сопротивления в цепи.

ВЫВОД

Зажигание подводного разряда типа торцевого на переменном и пульсирующем токах в электролите Na_2SO_4 с концентрацией 10^{-3} моль/л при напряжениях порядка 1,5–2,6 кВ приводит к реализации «тихого» режима горения. Переход в активный режим горения осуществляется при напряжении порядка 3 кВ. Электрические параметры горения разряда на переменном и пульсирующем токах мало различимы в обоих режимах горения. Межэлектродное пространство при «тихом» и активном режимах горения разряда не обладает реактивным сопротивлением, а представляет собой активное сопротивление. Сценарий развития подводного разряда на пульсирующем токе аналогичен сценарию развития на переменном токе, описанному в [9].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31297-мол-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайсин А. Ф., Сон Э. Е. Паровоздушные разряды между электролитическим катодом и металлическим анодом при атмосферном давлении. *Теплофизика высоких температур*. 2005, **43**(1), 5–10.
2. Stark R.H., Schoenbach K.H. Direct Current High-pressure Glow Discharge. *Appl. Phys.* 1999, **85**(4), 2075–2080.
3. Bruggeman P., Ribezl E., Maslani A. et al. Characteristics of Atmospheric Pressure Air Discharge with a Liquid Cathode and a Metal Anode. *J. Plasma Sources Sci. Technol.* 2008, **17**, 1–10.
4. Locke B.R., Sato M., Sunka P. et al. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**(2), 882.
5. Стройкова И.К., Максимов А.И. Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления. *Электронная обработка материалов*. 2002, **38**(6), 43–49.
6. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.
7. Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И., Хорев М.С. Связь электрических и оптических свойств плазменно-растворных систем. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(5), 18–23.
8. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы. *Электронная обработка материалов*. 2004, **40** (4), 57–61.
9. Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И. Один сценарий развития низковольтного «подводного» разряда. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(6), 59–63.

Поступила 19.06.12
После доработки 15.10.12

Summary

The temporary characteristics of current and voltage of an underwater face discharge are compared at ignition on alternative and pulsating currents. It is demonstrated that electric characteristics of an underwater discharge at alternative and pulsating currents are the same in the two known combustion regimes. The values of the potential drop at the gas discharge and of the discharge current at transition from one active mode to the other are determined. The current-voltage characteristics of discharge combustion at alternating and pulsating currents are compared. It has been established that they are curves of a closed type and of elliptical shape. It means that the regime of combustion is oscillatory.

Повышение электромагнитной помехоустойчивости скважинного разрядно-импульсного оборудования

К. В. Дубовенко^a, Ю. И. Курашко^b

^a Николаевский государственный аграрный университет,
ул. Парижской Коммуны, 9, г. Николаев, 54010, Украина, dubovenko2010@gmail.com

^b Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54016, Украина

С целью обеспечения электромагнитной помехоустойчивости разрядно-импульсного оборудования для повышения дебита нефтяных и артезианских скважин выполнено количественное определение уровня электромагнитных помех, генерируемых высоковольтными разрядами, места их возникновения и пути распространения. Проанализированы конструкция установки, ее расположение в скважине и пути растекания тока вдоль ее корпуса через среду, заполняющую скважину. Определено влияние двух составляющих полного тока – тока проводимости и тока смещения на значения и распределение характеристик электрического поля в исследуемой системе объектов, к которой непосредственно относятся разрядно-импульсная установка, заполняющая скважину жидкостью, и обсадная труба скважины. На основании выполненного анализа разработана схема замещения рассматриваемой системы, определены параметры ее элементов с учетом скинирования тока в корпусе установки, разработана математическая модель для определения уровня электромагнитных помех. Численным решением математической модели установлено неравномерное распределение амплитудных значений электрического потенциала по длине корпуса установки в каждый момент времени, высокие импульсные значения электрического потенциала в зоне расположения электронных средств управления разрядно-импульсным оборудованием, зависимость которого от времени воспроизводит форму кривой тока электрического разряда; существенное влияние удельной электропроводности жидкости в скважине на распределение электрического потенциала. Благодаря выполненному численному анализу удалось существенно повысить надежность эксплуатации разрядно-импульсного оборудования путем экранирования корпуса, который не был сплошным в области кабельного ввода, и отделением нулевой точки высоковольтного зарядного устройства с промежуточным преобразованием частоты от корпуса установки.

УДК 621.314

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение добычи нефти и воды путем повышения производительности нефтедобывающих и водозаборных скважин является важной народнохозяйственной задачей. В настоящее время эта задача решается возбуждением волновых возмущений в нефте- или водонасыщенном слое, благодаря чему осуществляется очистка нефте- или водоносных каналов, засоряющихся отложениями при эксплуатации скважин [1]. Волновые процессы в жидкости, заполняющей скважину, создаются погружными разрядно-импульсными установками, генерирующими мощные высоковольтные электрические разряды с заданной частотой следования импульсов на глубине залегания нефте- или водоносного пласта. При работе установки в ее разрядном контуре протекает ток разряда емкостного накопителя энергии с амплитудой в десятки килоампер и периодом колебаний до 10^{-5} с. Переменный ток такой величины и длительности генерирует в окружающем пространстве сильное импульсное электромагнитное поле, которое служит источником помех, отрицательно воздействующих на работу полупроводниковых устройств разрядно-

импульсного оборудования. В предыдущих разработках скважинных устройств [2, 3] система управления установкой была пространственно удалена от сильноточного погружного оборудования, находясь на поверхности (у устья скважины) и соединяясь с ним электрически геофизическим кабелем. В компактных импульсных системах нового поколения [4, 5] зарядное устройство емкостного накопителя энергии с преобразователем частоты резонансного типа, разрядный контур и система управления находятся в одном корпусе погружной части установки (рис. 1), соединенной с наземным оборудованием кабельной линией ($KЛ$) на основе геофизического кабеля. В состав высоковольтного зарядного устройства входят фильтр C_1 , мостовой инвертор $VT_1...VT_4$, собранный на транзисторах типа IGBT, индуктивно-емкостный преобразователь LC_2 , высоковольтный трансформатор TV , высоковольтный выпрямитель $VD_1...VD_4$, емкостный накопитель C_3 и система управления $СУ$. При этом необходимо учитывать воздействие на слаботочные цепи электромагнитных помех, снижающих надежность работы разрядно-импульсного оборудования.

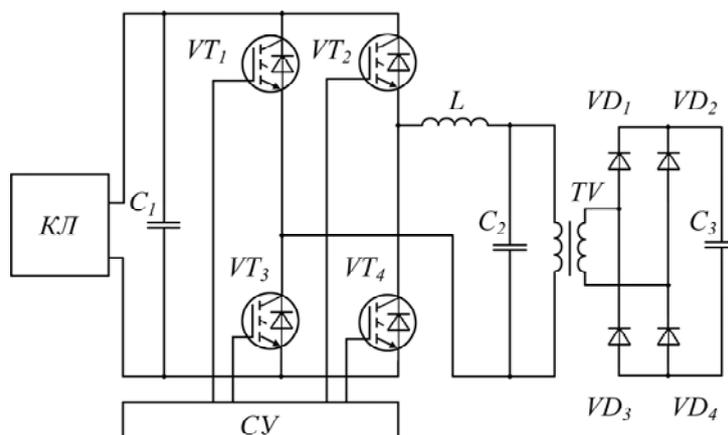


Рис. 1. Упрощенная электрическая схема зарядного устройства погружного блока скважинной разрядно-импульсной установки.

Цель работы – создание численной методики расчета для поиска причин возникновения и количественного анализа уровня электромагнитных помех в узлах разрядно-импульсного оборудования скважинных установок для обеспечения их электромагнитной совместимости.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рабочем состоянии разрядно-импульсная установка для восстановления производительности скважин находится в обсадной трубе 1 скважины в подвешенном состоянии на геофизическом (каротажном) кабеле 2 (рис. 2а). Установка представляет собой размещенный в стальном цилиндрическом корпусе 3 высоковольтный генератор импульсных токов, состоящий из зарядного устройства 4, накопителя энергии в виде высоковольтных импульсных конденсаторов 5, узла их подключения одним выводом на корпус 6, газонаполненного разрядника 7, электродной системы 8. В процессе зарядки емкостного накопителя напряжение на нем возрастает. Это приводит к пробое разрядника и формированию в межэлектродном промежутке электродной системы плазменного канала, в котором с большой скоростью выделяется энергия, запасенная в накопителе, и повышается давление.

Стальной корпус скважинной установки в зоне электродной системы не является сплошным. Поэтому периодические интенсивные гидродинамические возмущения, формируемые вокруг канала передаются по среде, заполняющей электродную систему, к перфорированной обсадной трубе и воздействуют на окружающую скважину породу. В результате из пор породы удаляются парафинообразные продукты коагуляции, и приток нефти или воды в скважину возрастает. Таким образом, устройство представляет собой цилиндрическую конструкцию, в которой разрядный контур образован последовательно соединенными емкостным накопителем, газона-

полненным разрядником и электродной системой. Часть стального корпуса 3 скважинной установки (между точкой подсоединения электродной системы 9 и линией окружности 6 подключения на корпус одного из выводов каждого конденсатора батареи) является обратным токопроводом (рис. 2а). Поскольку частота разрядного тока высока, протекание тока по стальному корпусу сопровождается эффектом скинирования, из-за чего его сопротивление корпуса существенно увеличивается. Вследствие этого потенциал корпуса скважинной установки в процессе разряда не остается постоянным, а изменяется во времени в соответствии с изменением величины разрядного тока. Кроме того, заполняющая скважину жидкость имеет конечную проводимость. Поэтому ток протекает не только по корпусу, но и через жидкость и металлическую обсадную трубу скважины. При этом сопротивление тонкого слоя воды между коаксиально расположенными корпусом скважинной установки и обсадной трубой может иметь небольшую величину из-за большой боковой поверхности как корпуса, так и трубы. Поэтому знание распределения изменяющегося в течение времени разряда электрического потенциала вдоль корпуса скважинной установки позволяет оценить уровень помех, возникающих при работе мощного источника электромагнитных возмущений – генератора импульсных токов.

Таким образом, основная задача исследования заключается в нахождении пространственно-временного распределения электрического потенциала в системе тел, образованной частью заполненной жидкостью стальной обсадной трубы, в которой расположена разрядно-импульсная установка.

Для математической формулировки задачи необходимо прежде всего знать, как формируется электрическое поле в рассматриваемом объеме. Из электродинамики сплошных сред извест-

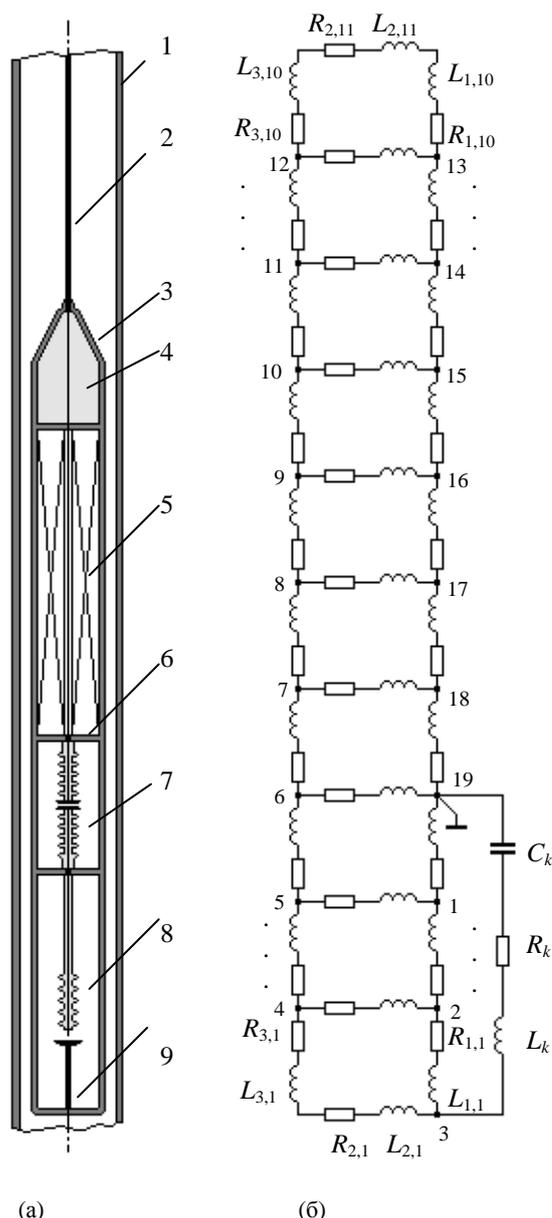


Рис. 2. Разрядно-импульсная установка (а) и схема ее замещения (б).

но [6], что в общем случае поле в среде формируется двумя составляющими полного тока: током смещения и током проводимости. Вклад той или иной составляющей полного тока в значение и характер распределения характеристик электрического поля в пространстве определяется соотношением длительности импульса напряжения t_u и времени релаксации среды:

$$\tau = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma, \quad (1)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость; σ – удельная электропроводность среды.

При значении τ , удовлетворяющем случаю $t_u \ll \tau$, поле формируется током смещения. В обратном случае, когда справедливо неравенство $t_u \gg \tau$, основной вклад в значения и распределение характеристик электрического поля вносит ток проводимости.

Для сред, заполняющих скважины, характерны значения удельной электропроводности σ в диапазоне от 10^{-3} до 1 См/м. Причем порядку величины 10^{-3} См/м соответствуют значения удельной электропроводности нефтеводяных смесей. Диапазону 10^{-2} См/м $\leq \sigma \leq 10^{-1}$ См/м соответствует удельная электропроводность водопроводной воды. А значения удельной электропроводности, имеющие порядок 1 См/м, характерны для морской воды. В рассматриваемом диапазоне изменения удельной электрической проводимости жидкости согласно (1) длительность времени релаксации находится в диапазоне значений, изменяющихся от $\tau = 7 \cdot 10^{-10}$ до $7 \cdot 10^{-8}$ с при продолжительности полупериода электрического разряда $t_u \approx 10^{-5}$ с.

Таким образом, неравенство $t_u \gg \tau$ выполняется с большим запасом, и можно считать, что поле в среде формируется током проводимости.

На основании изложенного электрическая схема замещения рассматриваемой системы (обсадная труба – жидкость – установка) имеет вид, представленный на рис. 2б. При построении схемы замещения вся область по длине установки разбивалась на участки, количество которых $n = 10$ определялось необходимой точностью расчета. Каждому участку соответствовала ветвь электрической цепи схемы замещения с соответствующими значениями активных сопротивлений и индуктивностей. На схеме с нумерацией снизу вверх обозначены сопротивления и индуктивности участков обсадной трубы $R_{1,1} \dots R_{1,10}$, $L_{1,1} \dots L_{1,10}$, водных промежутков $R_{2,1} \dots R_{2,11}$, $L_{2,1} \dots L_{2,11}$ и корпуса установки $R_{3,1} \dots R_{3,10}$, $L_{3,1} \dots L_{3,10}$. Параметры C_k , L_k , R_k представляют собой емкость конденсаторной батареи, индуктивность разрядного контура и нелинейное сопротивление плазменного канала в межэлектродном промежутке соответственно. На рис. 2б также представлена нумерация узлов схемы замещения.

Для численного моделирования распределения тока в ветвях схемы замещения в работе использована модификация формализованного метода расчета электрических цепей [5]. В соответствии с ним система уравнений, описывающая работу импульсного источника, составлена на основании первого закона Кирхгофа и разрешается относительно узловых потенциалов. Для получения решения используется узловой метод, согласно которому каждая ветвь схемы в общем случае включает последовательно соединенные источник ЭДС E_j , сопротивление R_j , индуктивность L_j (установленную или паразитную), емкость C_j . Причем каждая ветвь должна содержать хотя бы индуктивность. В соответствии с методом полагалось, что ток j -й ветви совпадает по направлению с ЭДС E_j , а узел, имеющий нулевой потенциал, обозначается последним по счету:

$$\sum_{j=1}^m \frac{dI_j}{dt} = 0, \quad \frac{dI_j}{dt} = \frac{1}{L_j} (\Delta\varphi_j + U_j), \quad (2)$$

$$U_j = E_j - R_j I_j - P_{cj} Q_{cj}, \quad \frac{dQ_{cj}}{dt} = I_j, \quad (3)$$

где m – количество ветвей схемы замещения; P_{cj} – коэффициент, учитывающий наличие емкости в ветви. Причем $P_{cj} = 1/C_j$, если есть емкость в ветви. При отсутствии емкости $P_{cj} = 0$; $\Delta\varphi_j$ – разность потенциалов между узлами j -й ветви схемы; Q_{cj} – электрический заряд емкости в ветви схемы.

Таким узлом в рассматриваемой схеме замещения является узел 19 ($\varphi_{19} = 0$), точка «земли» разрядного контура которой геометрически со-

ответствует линия окружности b подключения к корпусу одного из выводов каждого конденсатора емкостного накопителя (рис. 2а).

Сопротивления и индуктивности схемы замещения определялись по предварительно рассчитанным погонным значениям с учетом геометрии и размеров конструкции, удельной электропроводности материалов и сред, из которых она состоит. В расчетах погонных сопротивлений корпуса и обсадной трубы принималось во внимание скинирование тока [7]. В этом случае погонное сопротивление стального цилиндрического проводника составляет [7, стр. 32]:

$$R_1 = \frac{k}{\pi\sigma D} = \frac{\sqrt{\omega\mu_0\mu\sigma_{ст}}}{\sqrt{2\pi D\sigma_{ст}}} = \frac{2}{D} \sqrt{\frac{f\mu}{10\sigma}} \cdot 10^{-3} = 7,44 \sqrt{\frac{f}{10}} \cdot \frac{10^{-3}}{D} \text{ (Ом/м)}, \quad (4)$$

где k – модуль коэффициента вихревых токов; ω – циклическая частота тока в разрядном контуре; $\sigma_{ст}$ – удельная электропроводность стали, μ_0 – магнитная постоянная; μ – магнитная проницаемость стали; f – частота колебаний тока; D – диаметр проводника.

В расчетах внешний диаметр стального корпуса установки задавался равным 102 мм, а внутренний радиус стальной обсадной трубы – 152 мм.

Сопротивление жидкости, заполняющей зазор между корпусом установки и обсадной трубой, определялось на основании математической аналогии электрического и электростатического полей с использованием соотношения, представленного в [8], для пересчета проводимости системы по значению ее емкости при заданных геометрических параметрах системы:

$$R = (G)^{-1} = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} C \right)^{-1}, \quad (5)$$

где G – электрическая проводимость между рассматриваемыми телами в среде с удельной электрической проводимостью σ ; C – емкость рассматриваемой системы.

В свою очередь емкость системы корпус установки–обсадная труба рассчитывалась по соотношению для емкости системы, состоящей из прямого круглого цилиндра конечной длины внутри бесконечно длинного цилиндра, полученному в [8]:

$$C = \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 b r_k}{1 - 0,87 b r_k / r_t}, \quad b = 0,637 + 0,554 \left(\frac{h_i}{2r_k} \right)^{0,76}, \quad (6)$$

где r_i – внутренний радиус обсадной трубы; r_k – внешний радиус корпуса установки; h_i – длина установки.

По значениям погонных сопротивлений корпуса и обсадной трубы из (4) определялись сопротивления их участков, соответствующих схеме замещения рис. 2б.

Оценка индуктивностей в ветвях схемы замещения при заданной геометрической конфигурации системы выполнялась с использованием соотношения [8]:

$$L_h \approx \varepsilon_0 \varepsilon \mu_0 \mu / C_h, \quad (7)$$

где L_h – погонная индуктивность системы; $C_h = C/h_i$ – погонная емкость той же системы.

Расчет нелинейного сопротивления плазменного канала R_k в межэлектродном промежутке электродной системы (рис. 2б) выполнялся с применением математической модели электрического разряда в жидкости, разработанной в [9]. В этой же работе представлено сравнение расчетных и совокупности экспериментальных данных, свидетельствующее о достоверности получаемых результатов численного моделирования.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

На рис. 3 представлены результаты расчета временной зависимости тока в разрядном контуре и напряжения на межэлектродном промежутке. Параметры разрядного контура установки в расчетах соответствовали реальным параметрам установки [10] и составляли: емкость конденсаторной батареи емкостного накопителя энергии $C_k = 6 \cdot 10^{-6}$ Ф, ее начальное напряжение $U_k = 2 \cdot 10^4$ В, индуктивность разрядного контура $L_k = 1,1 \cdot 10^{-6}$ Гн, длина межэлектродного промежутка $l = 4 \cdot 10^{-2}$ м. Полученные зависимости хорошо согласуются с результатами экспериментальных данных работы [10]. При заданных параметрах контура амплитуда тока разряда достигает значения $2,7 \cdot 10^4$ А, а период разряда равен $1,8 \cdot 10^{-5}$ с.

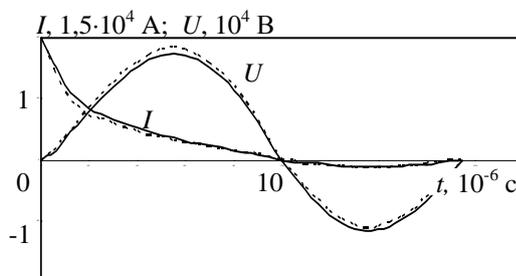


Рис. 3. Временная зависимость тока разряда и напряжения на межэлектродном промежутке (пунктир – расчет [9]; сплошные линии – эксперимент [10]).

Результаты расчета распределения электрического потенциала вдоль корпуса установки и об-

садной трубы в момент максимума тока разряда представлены на рис. 4 для различных значений удельной электропроводности жидкости, заполняющей скважину. Здесь начальная точка отсчета длины корпуса установки соответствует нижней точке разрядной камеры 9 на рис. 2а. Полученные данные свидетельствуют о том, что при электрическом разряде распределение электрического потенциала вдоль длины установки неравномерно. На определенном расстоянии от точки нулевого потенциала корпуса ($\varphi_{19} = 0$) образуется область повышенного потенциала.

В момент максимума тока конденсаторная батарея C_k разряжена, индуктивная составляющая падения напряжения LdI/dt равна нулю, практически все падение напряжения приложено к рабочему межэлектродному промежутку. Поэтому потенциал электрода, гальванически связанного с корпусом разрядной камеры, наиболее высок и достигает значения $6,5 \cdot 10^3$ В для $h = 0$ в точке 9 на рис. 2а (кривая 1 на рис. 4а). Из-за падения напряжения в заполненной жидкостью скважине зазоре между корпусом и обсадной трубой потенциал обсадной трубы, соответствующий координате $h = 0$, уменьшается до значения $4 \cdot 10^3$ В, а потом постепенно снижается вдоль ее длины (кривая 2 на рис. 4а). Следует отметить, что в момент максимума тока зависимость распределения электрического потенциала от длины корпуса установки сначала быстро уменьшается от 6500 В до нуля при увеличении h от нуля до «общей» (нулевой) точки корпуса с координатой $h = 0,75$ м, а затем наклонно возрастает до 700 В на остальной длине корпуса (кривая 1 на рис. 4а). Последнее связано с перезамыканием линий плотности тока с обсадной трубы через жидкость скважины на корпус установки. Чем выше электропроводность воды, тем на более коротком расстоянии от нулевой точки происходит замыкание линий плотности тока. Поэтому тем меньше разница в значениях электрического потенциала точек обсадной трубы и корпуса установки с одинаковыми пространственными координатами и тем ниже уровень потенциала на длине корпуса установки со стороны питающего ее каротажного кабеля (рис. 4б–г).

Таким образом, при значении удельной электрической проводимости жидкости $\sigma = 10^{-2}$ См/м, характерном для водонефтяных эмульсий, ее сопротивление протеканию тока оказывается достаточно большим. Вследствие этого ток «утечки» сосредоточен в основном в ближней окрестности точки с $\varphi = 0$. В этом случае электрические потенциалы обсадной трубы и корпуса в процессе разряда не успевают выровняться. Причем потенциал корпуса вблизи подсоединения каротажного кабеля в районе зарядного

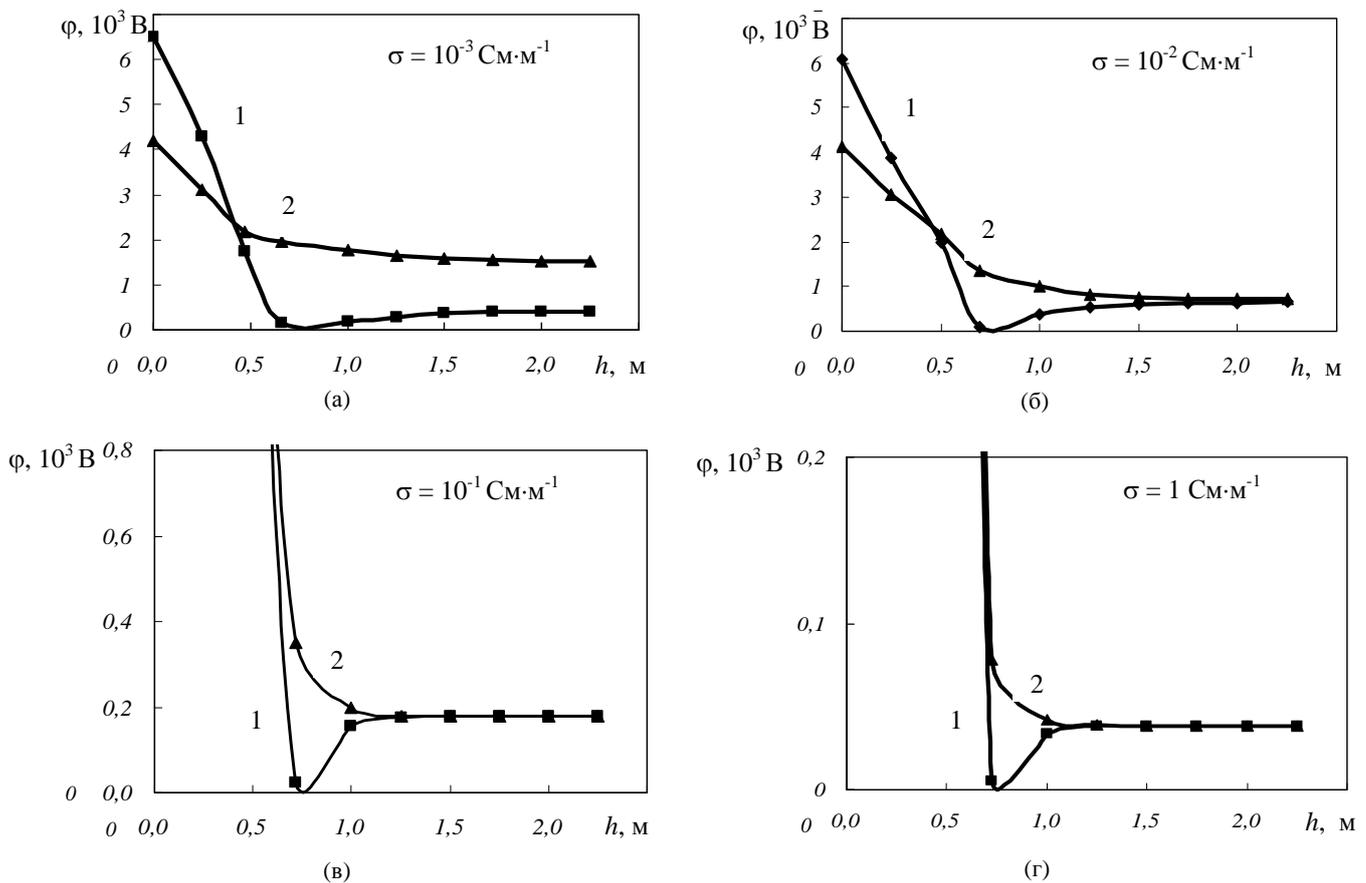


Рис. 4. Распределение электрического потенциала в момент максимума разрядного тока для различных значений удельной электропроводности жидкости в скважине по длине h корпуса установки (1) и обсадной трубы (2).

устройства 4 (рис. 2а) достигает значения 700 В. С учетом колебательного режима разряда диапазон изменения потенциала в этой области в течение периода переходного процесса пропорционален изменению тока между двумя последовательными амплитудными значениями и достигает 1300 В при частоте разряда $f = 1/T \approx 5 \cdot 10^4$ Гц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ позволил выяснить причину электромагнитной несовместимости узлов электрооборудования погружной разрядно-импульсной установки на ранней стадии ее создания. С учетом того, что конструкция кабельного ввода скважинной установки в зоне расположения зарядного устройства не имела сплошного экрана, высокочастотный сигнал с большой амплитудой являлся сильной электромагнитной помехой, проникавшей индукционным способом в область зарядного устройства и приводившей к сбоям в его работе. Кроме того, «плавающий» в широком диапазоне потенциал корпуса установки привел к необходимости надежной изоляции «цифровой земли» системы управления резонансным инвертором от заземления силовой части установки. Выполнение указанных мероприятий практически устранило сбои, связанные с

электромагнитной несовместимостью узлов погружного электрооборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизоненко О.Н., Швец И.С., Кучернюк А.В. Применение электроразрядного воздействия для обработки добывающих и нагнетательных скважин. *Нефтяное хозяйство*. 2000, (12), 133–135.
2. Дубовенко К.В., Курашко Ю.И., Швец И.С., Онищенко Л.И. Разрядно-импульсное оборудование для увеличения дебита нефтяных и водозаборных скважин // *Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт»*. 2002, 7, 96–103.
3. Dubovenko K., Kurashko Yu., Onyshchenko L., Shvets I.S. et al. Equipment Developed at IPRE for Well Stimulation in the Process of Oil and Water Production. *Pulsed Power Plasma Science 2001 IEEE Int. Conf. Las Vegas, Nevada*, 2001, 1070–1073.
4. Хвощан О.В., Курашко Ю.И., Литвинов В.В. Анализ схем зарядной цепи малогабаритных погружных скважинных устройств повышенной мощности // *Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт»*. 2008, 21, 134–143.
5. Щерба А.А., Дубовенко К.В. *Высоковольтные электроразрядные компактные системы*. Киев: Наукова думка, 2008. 270 с.

6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Физматлит, 2003. 656 с.
7. Белоруссов Н.И., Гроднев И.И. *Радиочастотные кабели*. М.: Энергия, 1983. 176 с.
8. Иоссель Ю.Я., Качанов Э.С., Струнский М.Г. *Расчет электрической емкости*. Л.: Энергоиздат, 1981. 288 с.
9. Дубовенко К.В. Численное моделирование пространственно-временных характеристик подводного электрического разряда. *Электротехника и электромеханика*. 2010, (1), 36–42.
10. Швец И.С. К определению удельной электропроводности плазмы подводного электрического разряда. *Теплофизика высоких температур*. 1980, **18**(1), 1–9.

Поступила 17.03.12

Summary

In order to ensure electromagnetic noise immunity of pulse power equipment intended for increasing oil and artesian well output production the quantitative determination of the level of electromagnetic interference generated by high voltage discharges, places of their origin and ways of distribution has been carried out in the article. The design of the installation, its location in the borehole and the ways of current spreading along the installation hull through the medium that fills the borehole have

been analyzed. The effect of both components of the total current, i.e. of the conduction current and the displacement current, on the values and characteristics of the electric field distribution in the studied system of objects, including the pulsed power installation, the liquid medium filling the borehole and the well casing has been determined. On the basis of the analysis performed the equivalent circuit of the system has been worked out, the parameters of its elements have been determined with accounting for the skin effect in the installation hull, the mathematical set of equations has been worked out to determine the level of electromagnetic interference. The uneven distribution of the electric potential amplitude values along the installation hull length at every moment, high pulse values of the electric potential within the location of electronic means controlling the pulse power equipment, whose dependence on time reproduces the shape of the electric discharge current, a significant effect of the specific conductivity of the liquid in the well on the distribution of electrical potential have been obtained with numerical solution of the mathematical model. On the base of the performed numerical analysis the reliability of the pulse power equipment operation has been significantly improved by shielding the hull, which was not continuous in the area of the cable entry, and separation of zero point of the high-voltage charging device with an intermediate frequency conversion from the installation hull.

Двухконтурный генератор импульсных токов с регулируемым включением контуров

А. Д. Блащенко, В. Д. Половинка, Р. В. Тертилов

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

Показана необходимость в разработке многоконтурных генераторов импульсных токов с регулируемым включением по времени каждого из контуров применительно к разрядно-импульсным технологиям, требующим использования сложного профиля волны давления в зоне обработки. Предложена, создана и исследована схема автоматического запуска второго контура в высоковольтном двухконтурном генераторе импульсных токов, обладающая высокой устойчивостью к электромагнитным помехам и обеспечивающая достаточно точную (для технологических устройств) регулируемую длительность задержки срабатывания второго контура. Подтверждена возможность формирования сложного импульса тока, регулируемого по времени и амплитуде.

УДК 621.319.5

В настоящее время проблема разработки управляемых технологий на основе процессов взрывного выделения энергии весьма актуальна, поскольку это связано с расширением их области применения и повышением эффективности использования взрывной энергии. Она сохраняет свою актуальность и для разрядно-импульсных технологий (использующих электрогидравлический эффект взрывного выделения энергии), нашедших широкое распространение в промышленности [1, 2]. Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины занимается разработкой, развитием и усовершенствованием таких технологий.

Анализ результатов ранее проведенных исследований [3, 4] показывает, что каждая разрядно-импульсная технология (РИТ) нуждается в своем, присущем только этой технологии, законе ввода энергии в плазменный канал разрядного промежутка. Большинство применяемых РИТ используют простой закон ввода энергии емкостного накопителя в плазменный канал разряда, образованный высоковольтным электрическим пробоем водного промежутка. При этом формируется импульс давления с крутым передним фронтом и спадом, близким к экспоненциальному. Но для ряда технологий (например, запрессовка труб в трубные решетки, штамповка и калибровка деталей) требуется более сложный закон ввода энергии, обеспечивающий, в частности, многопульсационный профиль волны давления.

Одна из просто реализуемых возможностей получить сложный, заранее запрограммированный закон энерговвода в плазменный канал, а значит, и соответствующий профиль импульса

давления в технологической зоне заключается в изменении электрических параметров R , L , C импульсного генератора непосредственно в процессе разряда [3, 5, 6]. При этом только один из параметров контура R , L , C (с помощью внешнего воздействия) изменяется по заранее заданному временному закону. Более перспективным является управление характеристиками подводного электровзрыва с помощью многоконтурных емкостных ГИТ с определенными по времени моментами включения каждого из последующих контуров, которые позволяют генерировать разнообразные по форме и амплитуде импульсы тока в канале разряда и формировать соответствующий профиль импульса давления в зоне обработки.

В общем случае емкостные накопители каждого контура могут иметь разные емкости, заряжаться до различного зарядного напряжения и от разных зарядных устройств. Кроме того, каждый разрядный контур должен обеспечивать требуемые временные зависимости тока и напряжения на нагрузке. При этом должно быть согласованное и стабильное (от разряда к разряду) включение каждого последующего контура в заданный момент времени по отношению к началу процесса. Несомненно, что приведенные выше условия работы многоконтурной схемы в случае инициируемого разряда, обеспечивающего предельно высокую стабильность пробоя, достаточно легко могут быть реализованы приборными способами. В большинстве РИТ используется высоковольтный пробой водного промежутка с его нестабильностью и стохастичностью параметров разряда. На пути создания многоконтурного ГИТ для рассматриваемых условий с автоматическим

включением контуров от начала процесса разряда в настоящей работе ставится цель реализовать и исследовать его двухконтурную схему.

Для этого был создан специализированный экспериментальный стенд, основой которого является двухконтурный ГИТ (рис. 1).

Силовая часть стенда, обеспечивающая заряд накопителей обоих контуров, включает высоковольтный трансформатор-выпрямитель ВТМ-15/50 (ВТМ), обеспечивающий выпрямленное напряжение до 50 кВ при выделяемой на нагрузку мощности до 15 кВт. Регулирование высокого напряжения выполняется по первичной цепи с помощью трехфазного трансформаторного регулятора РТТ-25/05, управление которым осуществляется с пульта управления. ВТМ применяется для заряда емкостного накопителя С1, состоящего из одного или двух импульсных конденсаторов типа ИКМ-50×3 и накопителя С2, включающего конденсаторы типа ИК-50×1. Использование в схеме электроразъединителя (ЭР) позволяет заряжать накопители от одного ВТМ до разных зарядных напряжений. Зарядное напряжение контролируется киловольтметрами (кV1) типа С-196 (до 35 кВ) и (кV2) типа С-100 (до 75 кВ), имеющих класс точности ±1% и ±2% соответственно.

Технологический объем (ТО) представляет собой металлический бак кубической формы (ребро куба – 1 м), заполненный водой, в котором расположена коаксиальная электродная система (типа острие-острие или острие-плоскость).

Высоковольтный (положительный) электрод электродной системы подключается к накопителям первого или второго контура через соответствующие управляемые воздушные разрядники тригatronного типа – QF1 и QF2, имеющие широкий диапазон рабочего напряжения без перенастройки (20–50) кВ. Запуск разрядников производится соответствующими блоками поджига – БП-1 и БП-2, представляющими собой маломощные высоковольтные импульсные генераторы, управление которыми в общем случае осуществляется с пульта управления.

Нагрузкой для такого двухконтурного генератора является нелинейное активное сопротивление плазменного канала электрического разряда.

К регистрируемым параметрам относятся временные зависимости тока в канале разряда $I(t)$ и напряжения на межэлектродном промежутке $U(t)$. Измерительная система выполнена в соответствии с рекомендациями [7]. Датчиком тока в канале разряда (ДТ2) служит коаксиальный малоиндуктивный шунт. Импульсное напряжение на разрядном промежутке измерялось с по-

мощью емкостного делителя напряжения (ДН). При этом обеспечивалась компенсация индуктивной составляющей этого напряжения посредством компенсационной катушки (КК). Электрические сигналы с датчиков тока и напряжения фиксировались запоминающим осциллографом типа Tektronix.

Работа схемы стенда заключается в том, что по достижении заданных напряжений на накопителях С1 и С2 с пульта управления подается сигнал на блок поджига БП-1 и соответственно на запуск разрядника первого контура QF1. После его срабатывания через заданное время должен запуститься разрядник второго контура QF2. В результате такого включения в плазменном канале разрядного промежутка формируется необходимый по форме импульс тока, обеспечивающий требуемый профиль импульса давления в технологической зоне. Предварительные исследования показали, что включение второго контура должно происходить в пределах длительности первой полуволны импульса тока первого контура, что составляет всего несколько десятков микросекунд. В этой связи основной задачей, которая решалась при изучении схемы двухконтурной установки ГИТ, было обеспечение автоматической временной задержки включения второго контура относительно первого. Причем величина этой задержки должна быть регулируемой.

Точкой отсчета для формирования импульса запуска блока поджига второго контура БП-2 было принято начало тока разряда первого контура. Производная этого тока на индуктивном элементе способна сформировать импульс напряжения, по величине достаточный для запуска блока поджига второго контура БП-2 и разрядника QF2. В качестве элемента, формирующего такой импульс напряжения, применялся пояс Роговского по схеме RL -интегрирования, смонтированный на токоподводе первого контура (рис. 1). Для уменьшения временных потерь, а также с целью повышения временной стабильности и помехоустойчивости сигнал с пояса Роговского подавался на линию задержки (ЛЗ), а с нее – непосредственно на управляющий электрод силового тиристора БП-2. Конструкция ЛЗ должна была обеспечить требуемый временной интервал задержки срабатывания второго контура.

ЛЗ, по сути, – длинные формирующие линии, большей частью – искусственные, представляющие собой LC-цепочки из конденсаторов и индуктивных элементов, а точнее – из ряда последовательно соединенных фильтров нижних частот. Линии задержки применяются в устройствах цветного телевидения, осциллографических устройствах со ждущей разверткой, радио-

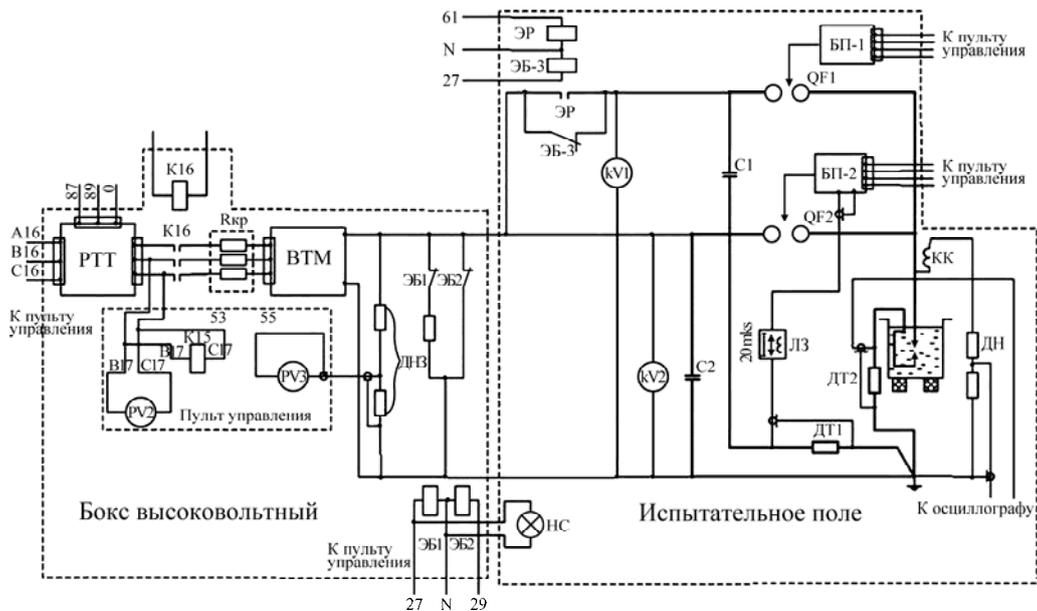


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда: РТТ – регулятор-трансформатор тока; ВТМ – высоковольтный трансформатор; С1, С2 – емкостные накопители; БП-1, БП-2 – блоки поджига; ЭБ-1, ЭБ-2, ЭБ-3 – электроблокировки; ЭР – электроразъединитель; QF1, QF2 – управляемые разрядники; КК – компенсационная катушка; PV2, PV3 – вольтметры индикаторные; kV1, kV2 – киловольтметры; ДТ1, ДТ2, ДН, ДНЗ – датчики тока, напряжения; ЛЗ – импульсная линия задержки.

локационных станциях с селекцией подвижных цепей, в устройствах оптимальной фильтрации сложных радиолокационных сигналов, в управлениях ЭВМ и т.п. [8]. Существуют ЛЗ с временами задержки от долей до десятков тысяч микросекунд в зависимости от их назначения и соответственно конструкции. Для вышеперечисленных устройств они чаще всего выполнены в виде модулей со множеством отводов (например, ЛЗТ-4.0-1200), что позволяет получить разные значения временной задержки. В слаботочных электронных устройствах с достаточно большими входными и выходными сопротивлениями между элементами применяются ЛЗ, выпускаемые промышленностью с достаточно высоким внутренним сопротивлением (например, ЛЗТ-4.0-1200 имеет внутреннее сопротивление 1,2 к Ω). Использование их в низкоомных цепях, как в рассматриваемом схемном случае, где выход пояса Роговского и цепь управления силового тиристора блока поджига являются низкоомными, оказалось невозможным. При попытке сделать это в данном стенде потребовалось применение дополнительных электронных согласующих устройств, усиливающих сигнал по току, что существенно ухудшило стабильность работы цепи ЛЗ и стенда в целом, так как уровень сигнала в цепи запуска блока поджига БП-2 был соизмерим с уровнем электромагнитных помех, возникающих при работе первого контура. В этой связи было решено создать ЛЗ с низкоомным входным сопротивлением, состоящую из ряда последовательно соединенных фильтров нижних частот. Расчет элементов ЛЗ выполнялся на основе общеизвестных методик [8].

Созданная ЛЗ (рис. 2) состоит из десяти последовательно соединенных П-образных фильтров нижних частот со следующими параметрами элементов: емкость конденсаторов С1–С11 = 0,47 μF ; индуктивность катушек L1–L10 = 9 μH ; входная индуктивность $L_{\text{вх}} = 4,5 \mu\text{H}$. Время задержки каждой ступени $t_{\text{зи}} = 2,0 \mu\text{s}$, а максимальное время задержки – 20 μs . Амплитуда передаваемого импульса напряжения $\leq 40 \text{ В}$. Характеристическое сопротивление созданной ЛЗ $Z_{\text{ЛЗ}} = 4,7 \Omega$. Выбор необходимого времени задержки, то есть подключение соответствующего звена схемы (рис. 2), осуществляется с помощью галетного переключателя SA. Для снижения электромагнитного взаимодействия между звеньями ЛЗ все катушки индуктивности крепились на плате в вертикальном положении с расстоянием между ними, равным четырем диаметрам каркаса катушки. Плату ЛЗ вместе с переключателем длительности задержки разместили в металлическом корпусе.

Наладка макета созданной ЛЗ осуществлялась с помощью генератора прямоугольных импульсов Г5-66 с параметрами сигнала: амплитуда импульса напряжения – $U = 12 \text{ В}$; длительность импульса $t_{\text{имп}} = 5 \mu\text{s}$. В результате оказалось, что время задержки каждой ступени $t_{\text{зи}} = 2,05 \mu\text{s}$, а длительность переднего фронта прямоугольных сигналов с амплитудой 12 В увеличивалась с 0,2 до 0,8 μs .

Экспериментальная проверка двухконтурной установки с разработанной схемой автоматического запуска второго контура проводилась в режиме короткого замыкания и при разрядах в

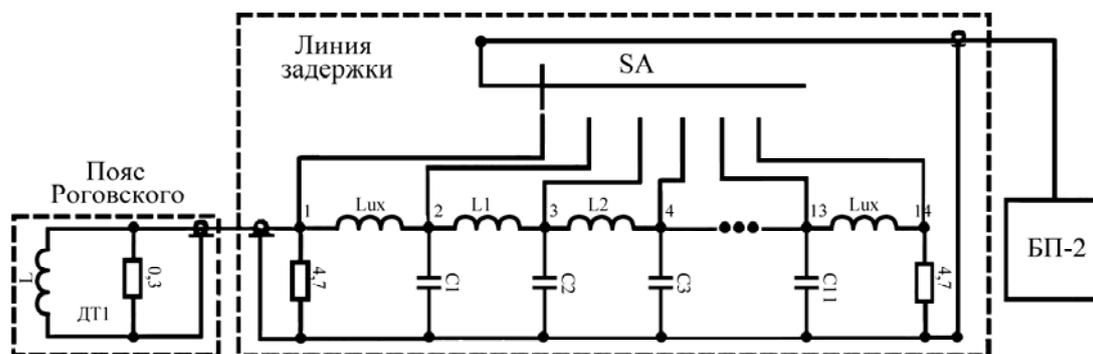


Рис. 2. Принципиальная схема линии задержки.

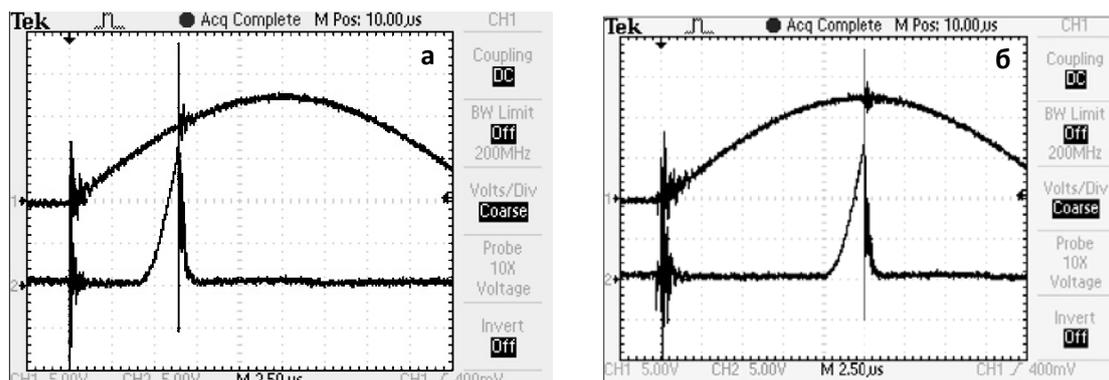


Рис. 3. Осциллограммы тока и напряжения при КЗ разрядного контура: (а) – в начале процесса; (б) – в районе максимума тока.

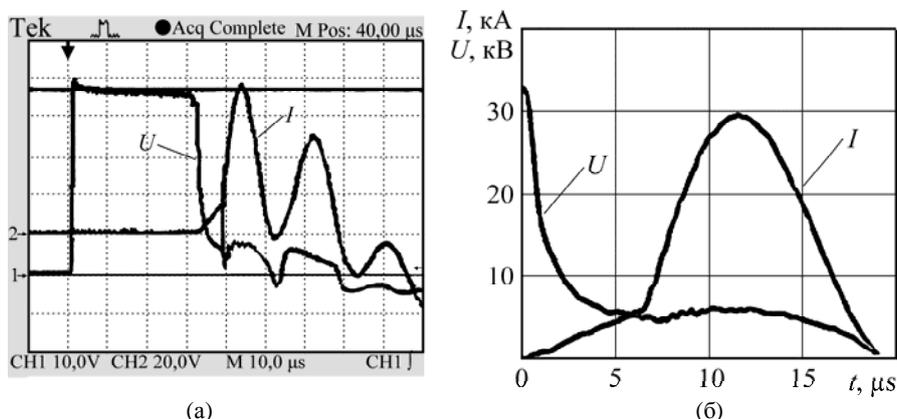


Рис. 4. Осциллограммы тока и напряжения при разряде в воде:

(а) – полученные путем осциллографирования; (б) – в результате компьютерной обработки.

водной среде. Для проверки пошагового изменения времени задержки заряжался накопитель только первого контура. Одновременно осциллографировались ток короткого замыкания в первом контуре и импульс напряжения на управляющем электроде разрядника второго контура QF2, что позволяло с достаточно высокой точностью определять время задержки срабатывания второго разрядника относительно начала тока в первом контуре. Всего проведено 10 серий экспериментов (для каждой длительности задержки) – по 20 разрядов в каждой серии. Ложных срабатываний второго разрядного контура относительно начала тока разряда не было. Отклонение длительности задержки во всем диапазоне

регулирования (2–20 μs) не превышало 0,5 μs . Характерные осциллограммы представлены на рис. 3.

Эксперименты в воде проводились на длине разрядного промежутка $l = 0,004$ м при следующих параметрах разрядных контуров: емкость первой секции конденсаторов $C1 = 6 \mu\text{F}$; емкость второй секции конденсаторов $C2 = 2,86 \mu\text{F}$; зарядное напряжение первой и второй секций – 36 и 40 кВ; суммарная индуктивность первого контура $L1 = 22 \mu\text{H}$, второго $L2 = 3,1 \mu\text{H}$. Было проведено 8 серий экспериментов – по 3 разряда в каждой, которые подтвердили характеристики ЛЗ, полученные в режиме короткого замыкания, а также стабильность формирования тока разряда

сложной формы. Как пример (рис. 4) показан случай, когда второй контур подключается к разрядному промежутку через $7 \mu\text{s}$ после начала процесса разряда.

Анализ осциллограмм, полученных в процессе эксперимента (рис. 4а) и после компьютерной обработки (рис. 4б), позволяет сравнить экспериментальные кривые тока с полученными ранее расчетным путем [9] и показать их точное совпадение как по величине амплитуд, так и по форме тока.

Таким образом, экспериментальные исследования позволяют утверждать, что предложенная схема автоматического запуска второго контура в двухконтурном ГИТ обеспечивает стабильный запуск и достаточно точную (для технологических устройств) длительность задержки срабатывания второго контура, что в итоге позволяет пропускать в разрядном промежутке импульсный ток сложной конфигурации, обеспечивающий необходимую для рассматриваемой РИТ форму волны давления в зоне обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. К.: Наукова думка, 1990. 208 с.
2. Под ред. Г.А. Гулого. *Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта*. М.: Машиностроение, 1977. 320 с.
3. Вовченко А.И., Посохов А.А. *Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах*. К.: Наукова думка, 1992. 168 с.
4. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. К.: Наукова думка, 1986. 208 с.
5. Вовченко А.И., Дивак Н.П., Тертилов Р.В. Оптимизация электрогидроимпульсных технологий и выбор соответствующих режимов работы источников энергии для них. *Техническая электродинамика*. 2009, (6), 54–60.
6. Вовченко А.И., Поздеев В.А., Штомпель И.В. Параметры подводного электрического разряда в условиях сложного энергоснабжения. *Техническая электродинамика*. 1985, (3), 30–35.
7. Шваб А. *Измерения на высоком напряжении: Измерительные приборы и системы измерений*. М.: Энергоатомиздат, 1983. 264 с.
8. Гольденберг Л.М. *Основы импульсной техники*. М.: Связьиздат, 1963. 400 с.
9. Тертилов Р.В. Оптимизация разрядно-импульсных технологий на базе применения двухконтурных ГИТ. *Техническая электродинамика*. 2011, (3), 67–72.

Поступила 28.03.12

Summary

The need for the development of multi-circuit pulse current generators with controlled switching of each of the circuits for discharge pulse technologies, which require a complicated profile of pressure wave in operating zone, is shown. The scheme of automatic switching of the second circuit in a high-voltage double-circuit generator of pulse currents, which has high level of resistance for electromagnetic interference and ensures a fairly accurate (for technological devices) controlled duration of the second circuit operation, is proposed, developed and studied. The possibility of complicated current pulse formation, which is adjustable for time and amplitude, is confirmed.

Рецензия на учебно-методическое пособие
**«Электрофизические процессы в газах
 при воздействии сильных электрических полей»**,
 Ю. К. Стишков, А. В. Самусенко, СПб: ВВМ, 2012. 649 с.

Современные учебные материалы по электрофизическим процессам в газах при воздействии сильных электрических полей в основном касаются разреженных газов. Среди известных монографий, посвященных электрофизическим процессам в воздухе, можно выделить учебник для вузов "Электрофизические основы техники высоких напряжений" И.М. Бортника, И.П. Верещагина, Ю.П. Вершинина и др. ("Энергоатомиздат", 1993), а также монографию Ю.П. Райзера "Физика газового разряда", опубликованную в 1992 г. (переиздана в 2009 г.). В последнее время вышло значительное число работ, посвященных физике тлеющего разряда. Подобная тенденция связана, видимо, с тем, что на протяжении многих десятилетий разрядные процессы в разреженных газах были исследованы более глубоко как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Особенно высокий уровень понимания достигнут при анализе тлеющего разряда, разбору теоретических моделей которого была посвящена существенная часть публикаций.

В последние два десятилетия наблюдается значительный прогресс в понимании разрядных процессов в газах при давлении порядка атмосферного. Особенно это касается исследований стримерных процессов, стримерно-лидерного перехода, коронного разряда, электрогазодинамических явлений в газах. Большой объем новых материалов был получен, с одной стороны, благодаря достижениям в технике эксперимента – появлению высокоскоростных цифровых камер с электронным затвором, позволившим увидеть динамику разрядных процессов, разворачивающихся при характерных временах порядка наносекунды. С другой стороны, значительную роль сыграло появление доступных средств компьютерного моделирования разрядных процессов – построены наглядные модели высоконелинейных явлений, позволившие проверить некоторые выдвинутые ранее предположения о механизме стримерных процессов и электрогазодинамических явлений в воздухе. Эти достижения широко обсуждались на конференциях «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей», им посвящались статьи в журнале "Электронная обработка материалов". Сопоставление результатов экспериментальных явлений и компьютерного моделирования позволяет сформулировать важные закономерности и получить полезные теоретические модели про-

цессов. Именно такой логики изложения и учета современных достижений в области электрофизики газов и придерживались авторы настоящего учебно-методического пособия.

Следует особо отметить, что в данной области исследования численные методы и компьютерное моделирование зачастую являются единственными действенными методами анализа проблем, поэтому аспекты применения различных численных моделей, а также вопросы постановки задач подробно рассматриваются в пособии.

В отличие от ранее изданных монографий учебно-методическое пособие «Электрофизические процессы в газах при воздействии сильных электрических полей» касается преимущественно разрядных процессов в воздухе при атмосферном давлении. Именно такие условия наиболее интересны с точки зрения практического применения для повышения эффективности и безопасности современных электрофизических и электроэнергетических устройств, которые работают в воздухе.

Пособие состоит из введения и одиннадцати глав, имеющих свои списки литературы.

Данное пособие основано на оригинальных материалах компьютерного моделирования и экспериментального исследования различных электрофизических процессов, происходящих в газах под воздействием высоковольтных электрических полей. В основе этих процессов лежит лавинное размножение заряженных частиц в результате ударной ионизации молекул газа электронами. В работе всесторонне проанализированы процессы распространения лавин в однородных и неоднородных электрических полях, процессы лавинно-стримерного перехода и процессы распространения положительного и отрицательного стримеров в однородном и неоднородном электрическом полях. Подробно исследована физика волны ионизации и процессы замыкания головок стримеров на электроды. Существенное внимание уделено влиянию твердых диэлектрических барьеров на распространение стримеров, а также на процессы стримерно-лидерного перехода.

Особую ценность пособию придает оригинальность основной части материала. Это касается как результатов компьютерного моделирования, которым дан подробный развернутый анализ, так и результатов экспериментальных исследований. Приведено и проанализировано

множество оригинальных фотографий стримерных процессов и коронного разряда в различных условиях.

Актуальность изложенных результатов исследований не вызывает сомнений по следующим причинам.

Такие процессы, как стример, коронный разряд, описываются нелинейными системами уравнений. Поиск упрощенных аналитических решений позволял сделать это лишь в самых общих чертах. Численные расчеты долгое время ограничивались простейшими постановками из-за недостатка расчетных ресурсов. Появившиеся в последние годы средства компьютерного моделирования физических процессов нашли широкое применение в исследованиях разрядных процессов: именно в это время вышло множество работ на эту тему. Компьютерные модели позволили построить описание разрядных процессов разных типов, включая пространственную структуру и взаимосвязи физических явлений, на основе решений достаточно полных задач, а не полуэмпирических, существенно упрощенных аналитических соотношений.

В начале учебно-методического пособия рассмотрены системы уравнений, используемые для описания разрядных процессов, указаны пределы применимости разных приближений – кинетического уравнения, Лоренцева приближения для кинетического уравнения, дрейфово-диффузионного приближения. Для задачи о развитии электронной лавины проведено сравнение решений в разных приближениях, иллюстрирующее достоинства и недостатки каждого из них.

Большая часть моделей, приведенных в пособии, создана на основе дрейфово-диффузионного приближения для описания движения электронов и ионов. Данное приближение наиболее часто применяется для подобных расчетов, так что с практической точки зрения оно наиболее интересно.

Описание разрядных явлений начинается с задачи о несамостоятельном разряде в простейшей системе электродов плоскость-плоскость. В двух предельных случаях – больших и малых токов – существуют приближенные аналитические решения для данной проблемы. Однако анализ численной модели показывает, что упрощенное решение для малых токов в ряде интересных случаев не реализуется, поскольку не учитывает некоторые ключевые физические механизмы, например диффузию. Таким образом, обосновывается эффективность применения методов компьютерного моделирования при анализе разрядных процессов.

Для каждого из разрядных явлений – лавины, стримера, коронного разряда, электрического

ветра приведен анализ компьютерных моделей и экспериментальных данных. Сопоставление этих данных позволяет глубже понять закономерности физических процессов.

Следует отметить, что некоторые результаты по компьютерному моделированию и экспериментам, приведенные в учебно-методическом пособии, были ранее опубликованы лишь частично и сами по себе представляют значительный научный и практический интерес.

Значительная часть учебно-методического пособия посвящена стримерной форме разряда. Это явление изучалось на протяжении нескольких десятилетий, однако компьютерные модели позволили объяснить ряд особенностей лавинно-стримерного перехода и развития стримеров в системах с различной конфигурацией: в сильно- и слабонеоднородных полях, а также при разной полярности активного электрода.

Особенности распространения стримеров в системах со сложной геометрией исследовались мало, однако представляют несомненный практический интерес. Ведь одной из важнейших практических проблем, связанных со стримерами, является изучение особенностей пробоя, который может следовать за замыканием стримерным каналом электродов. Путем изменения конфигурации системы можно остановить рост стримерного канала либо направить его в нужную сторону. Подробно описана пространственная структура стримеров, проанализирован процесс замыкания стримерной головки на электрод отрицательной полярности, сопровождающийся образованием особого тонкого прикатодного слоя, существенно отличающегося от аналогичного хорошо изученного слоя в тлеющем разряде.

Благодаря компьютерным моделям удалось также проанализировать процесс взаимодействия стримеров с твердым диэлектрическим барьером и объяснить процесс их «проникновения» сквозь этот барьер. Подобные модели могут быть интересны разработчикам т.н. барьерной изоляции, а также в связи с задачами обработки поверхностей стримерным разрядом.

Разделы, посвященные стримерам, дополнены богатым экспериментальным материалом, демонстрирующим особенности развития стримеров при разных условиях. Описана оригинальная методика визуализации структуры поверхностного заряда, оставляемого стримерами на поверхности барьера, приведены в большом количестве фотографии структур поверхностного заряда. На основе анализа этих структур установлены основные закономерности механизма т.н. огибающего пробоя. Наряду с этим приведен большой объем экспериментального материала,

связанный с механизмом возникновения встречных стримеров. Выявлен и описан новый механизм пробоя т.н. встречными лидерами. В частности, приведены и описаны осциллограммы тока при пробое встречными лидерами и выявлены существенные отличия от пробоя огибающим лидером.

Две главы посвящены исследованиям коронного разряда: шестая – экспериментальному исследованию с использованием высокочувствительных камер для записи светимости чехла короны, седьмая – компьютерному моделированию. Описаны различные формы коронного разряда постоянного напряжения во всем диапазоне существования короны – от порога и до пробоя, а также подробно – различия структуры чехла короны от положительного и отрицательного электродов. Впервые зарегистрирована и детально рассмотрена очаговая структура отрицательного коронного разряда постоянного напряжения, возникающая на шаровых электродах. Приведены экспериментальные данные о характере очагов в зависимости от размера и состояния поверхности активного электрода и подаваемого напряжения.

Описаны переходы между грибообразной, диффузной и стримерной формами коронного разряда постоянного напряжения. Некоторые из этих форм описаны впервые.

Приведены компьютерные модели коронного разряда в диапазоне их существования, объясняющие пороговую стадию, режим развитого коронного разряда и переходы между разными его формами. Объяснена природа импульсов Тритчеля. Показано, что понятие чехла коронного разряда как области, где ионизация доминирует над процессами прилипания и рекомбинации электронов, нельзя отождествлять с областью свечения – последняя значительно шире. А также, что возникновение предпробойной диффузной формы связано с явлением отлипания электронов: во внешней зоне коронного разряда присутствует концентрация электронов, которая при достижении напряженностью определенного значения начинает возбуждать молекулы газа и излучать свет.

Особое внимание уделено влиянию свойств газа на коронный разряд, разобрана возможность такого явления, как коронный разряд в неэлектроотрицательном газе, на примере азота и аргона.

Анализ одномерных моделей чехла коронного разряда показал, что широко применяемые приближения о свойствах электрического поля в чехле коронного разряда выполняются с хорошей точностью. В работе также обсуждается известный метод Дейча-Попкова и приводятся ал-

горитм и программа его использования для моделирования внешней зоны коронного разряда в известном пакете компьютерного моделирования ANSYS.

Глава 10 посвящена влиянию твердого диэлектрического барьера на коронный разряд. Выявлены и описаны различные формы коронного разряда и влияние барьера на эти формы. Особое внимание уделено поверхностному заряду, наносимому короной на твердый диэлектрический барьер, и его влиянию на структуру чехла коронного разряда.

Заключает пособие глава об экспериментальном исследовании и компьютерном моделировании электрического ветра – течения, возникающего в газе при коронном разряде. Это явление находится на стыке газодинамики и физики плазмы и широко применяется в различных электрофизических устройствах, например промышленных электрофильтрах. Благодаря экспериментальным исследованиям в основном выявлялась взаимосвязь видимой структуры чехла короны с возникающим электрическим ветром. Приведены описание оригинальной экспериментальной установки по изучению кинематической структуры электрического ветра, а также результаты изучения его скоростных характеристик. Кинематика электрического ветра исследуется совместно с изучением его токовых характеристик. Разносторонне анализируются кинематические и токовые характеристики электрического ветра и их взаимосвязь со структурой чехла короны.

Значительный материал посвящен изучению кинематической структуры электрического ветра в случае многоочаговой короны. Исследовано взаимовлияние очагов короны и приведена многогольчатая конструкция электрода, в которой взаимное гашение отдельных ее очагов минимизировано. Рассмотрено использование электрического ветра в качестве двигателя электрофизического летательного аппарата – лифтера.

Представлена упрощенная одномерная компьютерная модель, в которой было применено приближенное описание чехла коронного разряда. Его размер обычно можно считать малым по сравнению с масштабами течения, в то же время расчет процесса в чехле занимает основную часть ресурсов при моделировании. Результаты компьютерного моделирования электрического ветра сопоставлены с результатами экспериментального исследования. Показано, что компьютерная модель позволяет предсказать структуру возникающего электрогазодинамического течения.

Рассмотрено влияние электрического ветра на теплообмен за счет естественной конвекции.

Экспериментальные исследования, проведенные с помощью компьютеризированной установки Теплера – ИАБ 451, показали, что удельную мощность теплообмена можно существенно – в несколько раз – повысить за счет использования в качестве внешнего обдува электрического ветра от многоигльчатого электрода.

Приведена компьютерная модель теплообменной установки на основе электрического ветра в воздухе. Результаты компьютерного моделирования сопоставлены с результатами экспериментальных исследований. Сопоставление показало удовлетворительное соответствие, что позволяет говорить о разработке метода расчета интенсификации теплообмена при помощи электрического ветра в воздухе.

На основании всего вышесказанного можно утверждать, что в рецензируемом пособии на современном уровне рассмотрен широкий спектр различных электрофизических явлений с активным использованием современных приемов обработки информации. Книга содержит большое количество оригинальных фотографий различных электрофизических процессов. Представленный материал, несомненно, представляет интерес как для специалистов, работающих в областях науки, связанных с электроразрядными процессами в газах, так и студентов и аспирантов, специализирующихся в области электрофизики.

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук,
профессор Санкт-Петербургского
государственного политехнического
университета
В.С. Нагорный

Иван Андреевич ДЪЯКОН (1934–2012)

Жизнь, посвященная науке

В. Х. Кравцов

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



23 декабря 2012 года ушел из жизни сотрудник Лаборатории физических методов исследования твердого тела Института прикладной физики, известный кристаллограф, доктор хабилитат физико-математических наук, член-корреспондент Академии наук Молдовы, лауреат Государственной премии МССР в области науки и техники (1983), обладатель ордена “Gloria Muncii” (1996) Иван Андреевич Дьякон. Вся его сознательная жизнь была связана с Академией наук Молдовы, в которой он проработал 53 лет пройдя трудовой путь от лаборанта до главного научного сотрудника.

Иван Андреевич родился 25 сентября 1934 года в селе Сипотены Каларашского района в крестьянской семье. В 1950 году окончил Сипотенскую семилетнюю школу, в 1953-м – Каларашскую среднюю школу и поступил в Кишиневский государственный педагогический институт им. Иона Крянгэ. Окончив его с отличием в 1957 году по специальности «физика», был направлен на работу в Сипотенскую среднюю школу. Стремление к знаниям, уверенность в своих силах и желание заниматься наукой привели его в Отдел физики и математики Молдавского филиала АН СССР, в Лабораторию физических методов исследования твердого тела. Приказ о его принятии на работу был подписан 15 декабря 1959 года председателем Президиума Молдавского филиала АН СССР, будущим первым президентом Академии наук Якимом Сергеевичем Гросулом.

Научное мировоззрение И.А. Дьякона формировалось под руководством выдающихся молдавских ученых – Тадеуша Иосифовича Малино-

вского и Антона Васильевича Аблова. Они учили его кристаллографии, теории и практике дифракционных методов исследования вещества; привили умение формулировать цели и задачи исследований; поставили перед ним задачу определения строения координационных соединений на основе α -аминокислот, которые представляли большой практический интерес в связи с их ожидаемой биологической активностью. Особенности кристаллизации этих соединений, связанные с недоступностью монокристаллов приемлемых для рентгеноструктурного анализа размеров и возникновением множества – политипных форм, обусловили необходимость использования метода структурной электронографии. В 60-е годы мировым центром электронографии был Институт кристаллографии АН СССР им. А.В. Шубникова (ИКАН), где работали такие всемирно известные ученые, как Зиновий Пинскер, Борис Вайнштейн и сотрудничавший с ними Борис Звягин. После стажировки и успешного окончания аспирантуры в Лаборатории структуры белков ИКАН в 1970 году И.А. Дьякон защитил диссертацию на степень кандидата физ.-мат. наук, а позднее, в 1989-м, ему была присуждена степень доктора физ.-мат. наук. Иван Андреевич совмещал активную научную деятельность с научно-организационной. С 1970-го входил в состав Бюро Отделения физико-математических и технических наук АНМ, многие годы являлся ученым секретарем и зам. академика-секретаря отделения, был заместителем председателя экспертной комиссии по физическим наукам и членом комиссии по этике Национального совета по аккредитации и аттестации Молдовы, председателем профильного семинара и специализированного совета по защите диссертации по специальности «Кристаллография и кристаллофизика». Иван Андреевич пользовался уважением и любовью физиков Молдовы.

Научная деятельность И.А. Дьякона до последнего дня была связана с Лабораторией физических методов исследования твердого тела им. Т.И. Малиновского. Все, кто знал и работал с ним, с теплотой и благодарностью вспоминают интеллигентного и обаятельного человека, ученого, внесшего большой вклад в развитие молдавской науки.