

# Свойства углеродных наноматериалов, полученных из газообразного сырья с помощью высокочастотной разрядно-импульсной обработки

Л. З. Богуславский<sup>a,b</sup>, А. Д. Рудь<sup>c</sup>, И. М. Кирьян<sup>c</sup>, Н. С. Назарова<sup>a,b</sup>, Д. В. Винниченко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: [boguslavsky@mail.ru](mailto:boguslavsky@mail.ru)

<sup>b</sup>Национальный университет кораблестроения им. адм. Макарова,  
пр. Героев Сталинграда, 9, г. Николаев, 54025, Украина

<sup>c</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
бул. акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Исследованы свойства углеродных наноматериалов, полученных основанным на создании неравновесной плазмы методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов при изменении частоты и вида обрабатываемого газа. Показано, что в зависимости от вида газа возможен синтез как «луковичных» (onion-like) структур, так и глобулярных наноразмерных частиц углерода с турбостратной структурой.

*Ключевые слова:* углеродные наноматериалы, разрядно-импульсная обработка, высоковольтные высокочастотные импульсы напряжения.

УДК 621.763+539.2+537.527

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Массовое производство углеродсодержащих наноматериалов [1], которые находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря сочетанию свойств и параметров, недостижимых для традиционных моно- и поликристаллических структур, сдерживается несовершенством методов их синтеза.

Существует большое количество методов синтеза «луковичных» структур наноуглерода, или онионов (onion-like). Однако среди них ведущее место занимают термическая обработка и облучение электронным пучком наноалмазов. Первый метод состоит в образовании онионов вследствие термической обработки заранее полученных ультрадисперсных алмазов. По данным разных источников [2–7], условия получения онионов при этом различаются. Согласно [2–7], образование онионов проходит путем графитизации наноалмаза. Этот процесс начинается на поверхности и распространяется к центру частицы. В результате термической обработки графитовые пластины искривляются и замыкаются, образуя вложенные одна в одну фуллереноподобные оболочки. Поскольку наноалмазы склонны к образованию агломератов, то в местах стыка частиц в результате диффузной подвижности атомов углерода под действием температуры может появиться общая оболочка для нескольких онионов.

Другой метод состоит в облучении наноалмазов сфокусированным электронным пучком в колонне микроскопа [8]. Продолжительность

облучения может находиться в диапазоне от 15 до 30 мин. Полученный продукт содержит от 10 до 15 сфер. Синтезированные и в первом, и во втором случае онионы характеризуются дефектными оболочками, но преимущество второго метода заключается в том, что при увеличении продолжительности облучения можно получить почти бездефектные структуры.

Результаты исследований по применению электроразрядных технологий для синтеза наноуглерода из газообразных сред подтверждают возможность получения углеродного материала в твердом состоянии. При этом устраняются трудоемкие операции сушки, очистки и разделения по качественному и фракционному составу полученного наноуглерода. Установлено, что для синтеза последнего из газообразных углеродсодержащих сред необходимо использовать неравновесную плазму, то есть создавать специальные условия [9].

В работах [9, 10] показана возможность получения углеродных наноматериалов (УНМ) с помощью методов электрического пробоя углеводородных газов. Электроразрядные методы являются перспективными для синтеза УНМ, поскольку они не требуют высокого вакуума и специальной подготовки исходной среды.

В Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины изобретен метод высоковольтного высокочастотного пробоя углеводородных газов, позволяющий синтезировать УНМ в количествах, необходимых для промышленного применения [11]. Создана экспериментальная установка для плазмохимического синтеза нано-

углерода из газообразного углеродсодержащего сырья посредством его высокочастотной разрядно-импульсной обработки, которая позволяет создавать условия для синтеза материала с заданными свойствами [12]. Разработана система мониторинга процесса синтеза наноуглерода, благодаря которой контролируют параметры плазмохимической реакции в реальном времени, формируют базы данных для последующей обработки и анализа с целью синтеза наноматериалов с заданными свойствами [13].

Основным препятствием на пути совершенствования электроразрядного способа синтеза наноуглерода с заданными свойствами в промышленных объемах является недостаточное количество исследований зависимости химического состава, строения, фазового состава, физико-химических свойств углеродных наноматериалов, полученных из газового сырья, от вида газа и режимов разрядно-импульсной обработки.

Цель работы – исследование зависимости химического состава, строения, фазового состава и физико-химических свойств углеродных наноматериалов, полученных из газового сырья, от вида газа и режимов разрядно-импульсной обработки для дальнейшего использования при определении условий синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

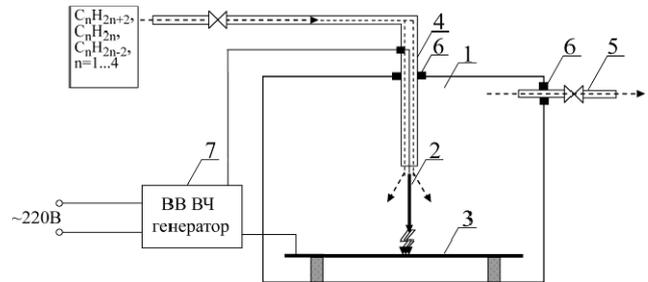
Метод высокочастотной (ВЧ) электроразрядной обработки углеводородных газов, использованный в проведенных исследованиях, заключается в следующем [11]. За счет высокой частоты следования коротких высоковольтных импульсов в среде газообразных углеводородов в межэлектродном разрядном промежутке, заполненном углеродсодержащим газом, генерируется неравновесная плазма (рис. 1). Обеспечение высоких градиентов температур и давлений как необходимых условий для синтеза углеродных наноматериалов осуществляется за счет большой скорости ввода энергии в плазменные каналы. Неравновесная плазма, генерируемая разрядами с килгерцовой частотой следования, позволяет вовлекать в процесс синтеза достаточно большие объемы газа. В реакторе со специальными электродными системами при атмосферном или несколько повышенном давлении продукты реакции конденсируются в газообразной среде вблизи плазменных каналов. Для определения влияния параметров электроразрядной обработки на свойства синтезируемого наноуглерода выбраны два значения частоты разрядных импульсов (табл. 1).

При определении влияния химической природы исходного сырья на структурное состояние

УНМ рабочей средой служат газообразные углеводороды, которые отличаются типом химической природы (степенью гибридизации и числом атомов углерода в молекуле):

- ацетилен ( $C_2H_2$ ) – относится к классу алкинов, характеризуется  $sp$ -гибридизацией атомов углерода в молекуле;

- смесь пропан-бутана ( $C_3H_8 + C_4H_{10}$ ) – относится к классу алканов, характеризуется  $sp^3$ -гибридизацией атомов.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – реактор; 2 – подвижный электрод; 3 – противэлектрод; 4 – канал подачи газа; 5 – канал отвода газообразных продуктов реакции; 6 – уплотнители; 7 – высоковольтный источник питания электрического разряда.

Условия получения УНМ методом ВЧ электроразрядной обработки газообразных углеводородов приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Условия синтеза УНМ

№ п/п	Рабочая среда	Структурная формула	$U$ , кВ	$f$ , кГц
1а	Пропан-бутан	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	3	15
2а	Пропан-бутан	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	3	7
3а	Ацетилен	$C_2H_2$	3	15

Примечание.  $U$  – напряжение на электродах плазмохимического реактора;  $f$  – частота следования импульсов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно поставленным задачам, проведены исследования структуры углеродных наноматериалов, синтезированных методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов (смесь пропан-бутана и ацетилен), которые отличаются степенью гибридизации атомов углерода в молекуле. При этом использовались рентгеноструктурный анализ, метод радиального распределения атомов, КР-спектроскопия и электронная микроскопия высокого разрешения.

Углеродные наноматериалы, полученные методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов, характеризуются малой насыпной плотностью ( $13,4 \text{ кг/м}^3$ ) и относительно большой удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}} \sim 33\text{--}44 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

На рис. 2 приведены типичные микроструктуры продуктов высокочастотной электроразрядной обработки ацетилена и смеси пропан-бутана, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. По микроструктурам видно, что синтезированные порошки имеют сложную иерархическую структуру с развитой поверхностью. На рис. 2в приведен химический состав полученного порошка. Практически стопроцентное содержание углерода в продуктах реакции подтверждает перспективность данного метода синтеза аморфного наноуглерода, так как позволяет исключить операции очистки.

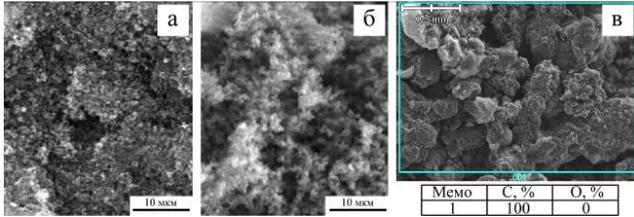


Рис. 2. Типичные микроструктуры УНМ, полученные методом ВЧ электроразрядной обработки ацетилена (а) и смеси пропан-бутана (б, в).

Рентгеноструктурные исследования продуктов синтеза проводились на стандартном дифрактометре ДРОН-4 в  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении в омывающем пучке по методике, описанной в [14]. Типичные дифрактограммы приведены на рис. 3. Они характеризуются наличием интенсивного широкого асимметричного максимума в районе  $2\theta \sim 11,7$ , который присущ углеродным аморфным структурам.

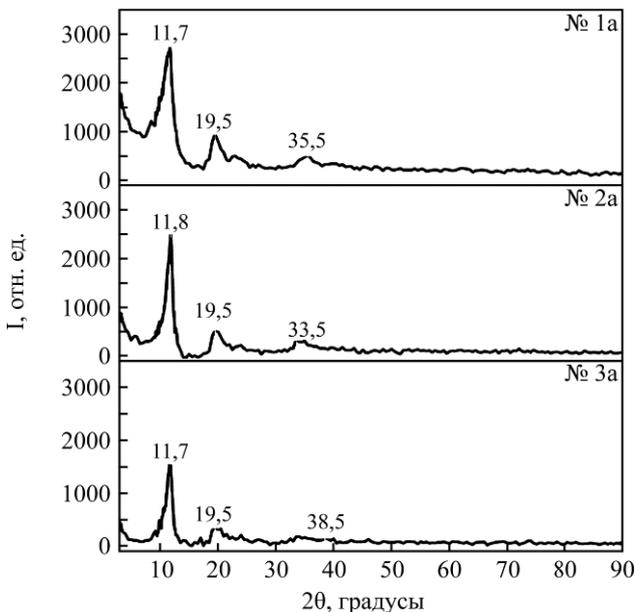


Рис. 3. Типичные дифрактограммы продуктов электроразрядной обработки  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения: № 1а, № 2а – смеси пропан-бутана; № 3а – ацетилен.

Как известно, углеродные наноматериалы в аморфном состоянии могут характеризоваться графитоподобным, алмазоподобным или сме-

шанным типами ближнего порядка. Однако экспериментальные рентгеноструктурные данные не отражают полную информацию о том, какой именно тип ближнего порядка преобладает в структуре аморфного углерода. Поэтому для установления преобладающего типа ближнего порядка в синтезированных материалах был использован традиционный способ исследования аморфных структур – метод радиального распределения атомов. В его основе лежит зависимость между функцией радиального распределения атомной плотности и интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

По экспериментальным данным рентгеноструктурных исследований и методике, приведенной в [15, 16], рассчитаны структурный фактор (СФ) и функция радиального распределения атомов (ФРРА). Результаты расчета для продуктов синтеза приведены на рис. 4.

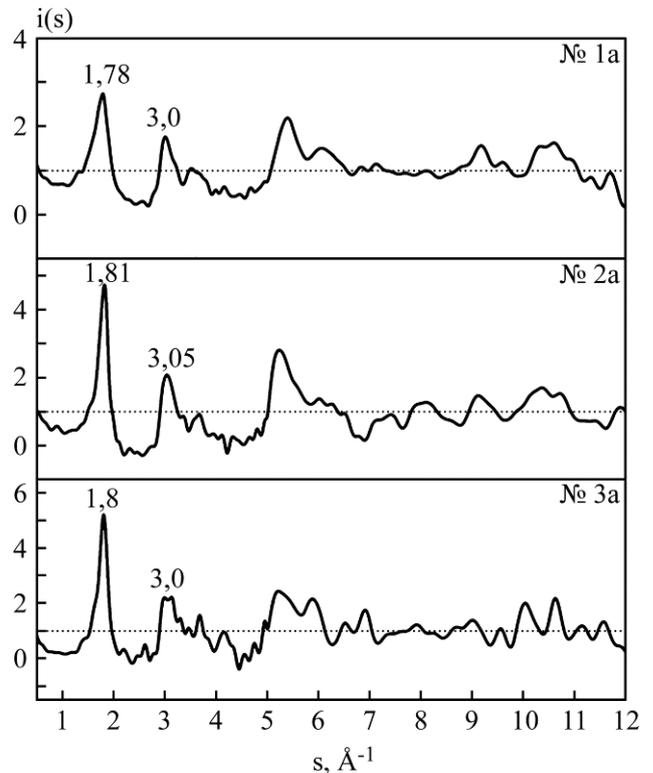


Рис. 4. Структурные факторы ( $i(s)$ ) продуктов электроразрядной обработки: № 1а, № 2а – смеси пропан-бутана; № 3а – ацетилен.

На СФ (рис. 4) углеродных наноматериалов, полученных в процессе синтеза как из ацетилена, так и смеси пропан-бутана, присутствует интенсивная линия с максимумом  $s_1 = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ , которая по положению соответствует графитоподобной составляющей (стандартное значение для идеальной структуры графита  $s_1 = 1,88 \text{ \AA}^{-1}$ ). Второй максимум на СФ для порошка, полученного из смеси пропан-бутана, занимает положение  $s_2 = 3,05 \text{ \AA}^{-1}$ . При использовании в качестве рабочей среды ацетилена второй максимум на СФ занимает положение  $s_2 = 3,0 \text{ \AA}^{-1}$ , которое близко к

значению второго максимума графита ( $s_2 = 2,85 \text{ \AA}^{-1}$ ).

По ширине первого максимума на структурном факторе можно определить размер областей упорядочения  $R_0$  по формуле, приведенной в работе [14]:

$$R_0 = 1,58 \frac{2\pi \cdot h^2}{\Delta S}, \quad (1)$$

где  $\Delta S$  – ширина максимума на половине высоты,  $\text{нм}^{-1}$ ;  $h$  – порядок максимума (для первого максимума  $h = 1$ ).

Результаты расчета для продуктов синтеза представлены в табл. 2. Из таблицы хорошо видно, что размер областей упорядочения  $R_0$  углеродных наноматериалов, синтезированных из одинаковых газов (смеси пропан-бутана, образцы № 1а и № 2а), зависит от частоты следования высоковольтных импульсов в рабочей среде: при частоте 15 кГц размер областей упорядочения  $R_0$  составляет 38  $\text{\AA}$ , а при понижении частоты до 7 кГц их размер резко возрастает до 53,9  $\text{\AA}$ .

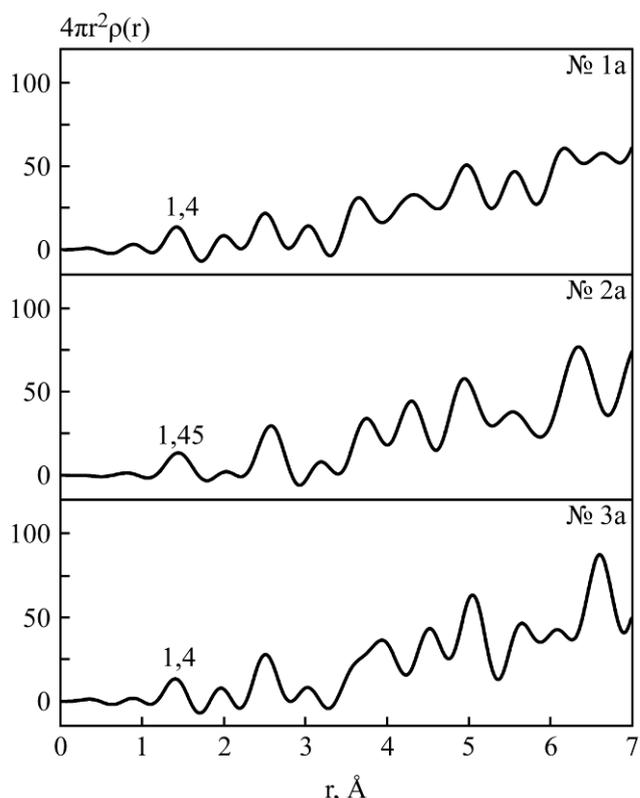
**Таблица 2.** Зависимость структурных параметров УНМ от условий синтеза

№ п/п	Рабочая среда	$s_1, \text{\AA}^{-1}$	$\Delta S, \text{\AA}^{-1}$	$R_0, \text{\AA}$
1а	Пропан-бутан ( $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ )	1,78	0,261	38
2а	Пропан-бутан ( $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ )	1,81	0,184	53,9
3а	Ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )	1,8	0,182	54,5

Сравнение размеров областей упорядочения продуктов синтеза, полученных при одинаковой частоте (15 кГц) обработки разных газов (смеси пропан-бутана – образец № 1а и ацетилена – образец № 3а), показывает зависимость их величины от типа рабочей среды: для смеси пропан-бутана  $R_0 = 38 \text{ \AA}$ , а для ацетилена  $R_0 = 53,9 \text{ \AA}$ .

Функции радиального распределения атомов УНМ (рис. 5), полученные в результате электроразрядной обработки как смеси пропан-бутана, так и ацетилена, при частоте  $f = 15 \text{ кГц}$  имеют одинаковые значения положений первого  $r_1$  и второго  $r_2$  максимумов.

Такие положения максимумов на ФРРА типичны для графита и указывают на то, что полученные углеродные материалы характеризуются графитоподобным типом ближнего порядка, что хорошо коррелирует с выводами, сделанными на основе анализа структурного фактора. Однако при понижении частоты следования импульсов до  $f = 7 \text{ кГц}$  положение первого максимума на ФРРА материалов, полученных из смеси пропан-бутана, сместилось в сторону больших значений ( $r_1 = 1,45 \text{ \AA}$ ) относительно положения, характерного для графита ( $r_1 = 1,418 \text{ \AA}$ ), что указывает на деформацию графеновых сеток.



**Рис. 5.** Функция радиального распределения атомов продуктов электроразрядной обработки: № 1а, № 2а – смеси пропан-бутана; № 3а – ацетилен.

Для анализа УНМ, полученных в результате высокочастотной электроразрядной обработки смеси пропан-бутана и ацетилена, был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановской). КР-спектры характеризуются наличием  $G$ -полосы, смещенной в сторону больших значений по волновому вектору относительно табличного ( $\sim 1570 \text{ см}^{-1}$ ) и соответствующей растягивающим колебаниям атомов с  $sp^2$ -гибридизованными валентными связями, которые обусловлены антифазными колебаниями пар атомов углерода в различных элементах структуры (кольца, цепи). Кроме  $G$ -полосы на КР-спектре присутствует не менее интенсивная  $D$ -полоса (табличное значение составляет  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ), происхождение которой связано с правилом отбора за счет малых областей упорядочения, различного рода дефектов и разупорядочения структуры.

Для детального анализа КР-спектров профиль  $D$ - и  $G$ -полос был описан функцией Гаусса-Лоренца с учетом линейного фона. В случае УНМ, полученных из смеси пропан-бутана,  $D$ - и  $G$ -полосы имеют различную полуширину и, кроме этого,  $D$ -полосе присущ асимметричный вид. В противоположность этому  $D$ - и  $G$ -полосы на КР-спектре УНМ, синтезированных из ацетилена, имеют практически симметричный вид и почти одинаковую полуширину FWHM (full width at half maximum). Значения полуширины FWHM  $D$ - и  $G$ -полос приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значение областей упорядочения  $L_a$  в структуре синтезированных УНМ

№ п/п	G-полоса						$(I_D/I_G)^{-1}$	$L_a$ , нм
	Центр, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	$I_G$	Центр, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	$I_G$		
1а	1578	84	$2,70 \cdot 10^5$	1340	150	$7,20 \cdot 10^5$	0,37	6,0
2а	1576	93	$2,83 \cdot 10^5$	1342	200	$9,74 \cdot 10^5$	0,29	4,6
3а	1574	72	$1,80 \cdot 10^6$	1337	85	$2,59 \cdot 10^6$	0,69	11,1

Из соотношения интегральных интенсивностей полос  $I_D/I_G$  по формуле (2) были рассчитаны размеры областей упорядочения  $L_a$  вдоль графеновой плоскости (данные приведены в табл. 3):

$$L_{(нм)} = \frac{540}{E_1^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $E_1$  – энергия лазерного излучения.

Поскольку источником возбуждения служил лазер с длиной волны  $\lambda = 514$  нм, то в формуле (2) энергия лазерного излучения  $E_1$  составляет 2,41 эВ. Значения размера областей упорядочения, рассчитанные из соотношения интегральных интенсивностей  $D$ - и  $G$ -полос, коррелируют со значениями, полученными по ширине первого максимума на структурном факторе. Итак, исследования, проведенные с помощью КР-спектроскопии, показали: продукты синтеза являются типичными аморфными материалами, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

Для установления строения индивидуальных частиц были проведены исследования с использованием электронной микроскопии высокого разрешения. Типичные микрофотографии углеродных наноматериалов, полученных электро-разрядной обработкой смеси пропан-бутана и ацетилена, приведены на рис. 6.

Из рисунка видно, что при использовании в качестве рабочей среды смеси пропан-бутана углеродные наноматериалы имеют сложное иерархическое строение и характеризуются структурой типа «луковичной» (onion-like) (рис. 6б): отдельная частица состоит из многослойных, частично замкнутых дефектных графеновых оболочек неправильной формы. В середине частицы находится разупорядоченное ядро. При этом хорошо видно, что отдельные частицы собраны в агломераты (рис. 6а) и имеют сферoidalную форму размером  $\sim 5$ –10 нм, межплоскостное расстояние –  $0,332 \pm 0,001$  нм (межплоскостное расстояние графита – 0,3354 нм). Отклонение графеновых слоев в частице от идеальной сферической формы, характерной для «луковичных» структур, можно объяснить незавершенностью процесса синтеза. Когда рабочей средой служит ацетилен, в процессе синтеза образуются также глобулярные углеродные наноматериалы (рис. 6в). Однако в отличие от предыдущих они

характеризуются разупорядоченной структурой, которая является типичной для турбостратного аморфного углерода (рис. 6г).

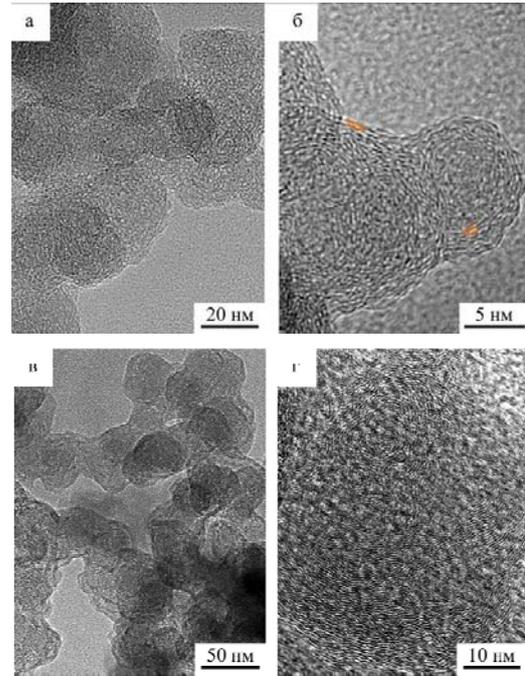


Рис. 6. Микрофотографии продуктов ВЧ электро-разрядной обработки газообразных углеводородов: (а), (б) – смеси пропан-бутана; (в), (г) – ацетилен.

По данным химического анализа, продукты синтеза, полученные методом высокочастотной электро-разрядной обработки углеводородных газов, практически не содержат примесей.

На рис. 7 показаны электронные дифрактограммы для углеродных наноматериалов, синтезированных из смеси пропан-бутана и ацетилена, на которых присутствуют диффузные кольца и не наблюдается ни одного рефлекса, что указывает на аморфную структуру полученного материала.

Для установки типа ближнего порядка, который характерен для этих углеродных структур, по дифракционным картинам были рассчитаны значения межплоскостных расстояний  $d$  (они приведены в табл. 4 вместе с соответствующими индексами Миллера). Как оказалось, рассчитанные значения расстояний между кольцами практически совпадают со значениями  $d$  для кристаллического графита. Исходя из этого можно сказать, что полученным углеродным наноматериалам присущ графитоподобный тип ближнего порядка.

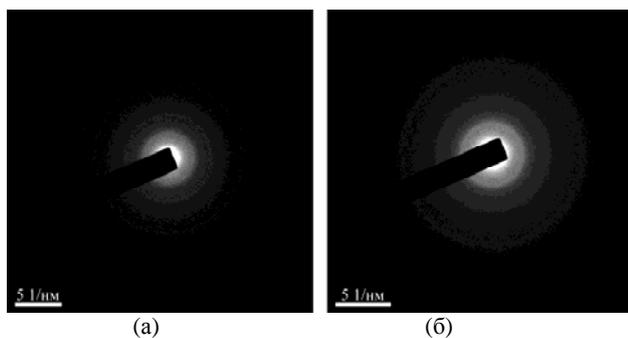


Рис. 7. Типичные микродифракции продуктов высокочастотной электроразрядной обработки газообразных углеводородов: (а) – смесь пропан-бутана; (б) – ацетилен.

Таблица 4. Межплоскостное расстояние, рассчитанное для УНМ по результатам электронной микродифракции

Образец	$d_{hkl}$ , нм		
	002	100	110
Графит	0,3354	0,2131	0,1231
№ 2а	0,3225	0,212	0,121
№ 3а	0,336	0,211	0,122

Вывод, сделанный на основе полученных данных, хорошо согласуется с результатами метода радиального распределения атомов.

### ВЫВОДЫ

Проведен комплекс исследований углеродных наноматериалов, синтезированных методом высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов (смеси пропан-бутана, ацетилена) с различной степенью гибридизации валентных электронов атомов углерода в молекуле. По рентгеноструктурным данным установлено, что в результате электроразрядной обработки получен аморфный углерод, характеризующийся графитоподобным типом ближнего порядка. Микроскопия высокого разрешения показала, что при использовании в качестве рабочей среды смеси пропан-бутана с  $sp^3$ -гибридизацией валентных электронов в атомах углерода синтезированы углеродные наноматериалы со структурой типа «луковичной» – онионы. УНМ, синтезированные из ацетилена ( $sp$ -гибридизация валентных электронов), характеризуются глобулярной морфологией отдельных частиц с турбостратной структурой.

Согласно проведенным исследованиям свойств углеродных наноматериалов, высокочастотный метод разрядно-импульсной обработки газообразных алканов является перспективным для промышленного получения «луковичных» структур и требует дальнейшего развития.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение*. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
2. Пономарева И. В., Чернозатонский Л. А. Механизм трансформации углеродной луковичи в алмазо-

- подобную структуру. *Письма ЖЭТФ*. 2002, **76**(7), 532–537.
3. *Carbon Nanotubes and Related Structures Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*. Edited by Dirk M. Guldi and Nazario Martín. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. 564 p.
4. Joly-Pottuz L., Matsumoto N., Kinoshita H. et al. Diamond-derived Carbon Onions as Lubricant Additives. *Tribol Int*. 2008, **41**, 69–78.
5. Shenderova O., Tyler T., Cunningham G. et al. Nanodiamond and Onion-like Carbon Polymer Nanocomposites. *Diam Relat Mater*. 2007, **16**, 1213–1217.
6. Zhijun Qiao, Jiajun Li, Naiqin Zhao et al. Graphitization and Microstructure Transformation of Nanodiamond to Onion-like Carbon. *Scripta Mater*. 2006, **54**, 225–229.
7. Zou Q., Wang M.Z., Li Y.G. Onion-like Carbon Synthesis by Annealing Nanodiamond at Lower Temperature and Vacuum. *J Experimental Nanoscience*. 2010, **5**(5), 375–382.
8. Anke Krueger. *Carbon Materials and Nanotechnology*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2010. 491 p.
9. Boguslavskii L.Z., Nazarova N.S., Vinnichenko D.V., Rud A.D., Urubkov I.V. Electrodischarge Method for Synthesizing Nanocarbon from Gaseous Raw Hydrocarbons. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(4), 352–358.
10. Богуславский Л.З. О возможности синтеза наноглерода при высокочастотном импульсно-периодическом электроразрядном воздействии на газообразные углеводороды. *ЭОМ*. 2010, **46**(4), 73–82.
11. UA 95543 C2 Богуславский Л.З., Винниченко Д.В., Назарова Н.С. *Способ одержання вуглецевих наноматеріалів (варіанти)*. Україна пат. 95543 C2. 10.08.2011, Бюл. № 15.
12. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Овчинникова Л.Е., Винниченко Д.В., Диордийчук В.В. Экспериментальная установка для управляемого плазмохимического синтеза наноглерода из газообразного сырья с системой контроля параметров. *Технічна електродинаміка. Тем. вип. «Силова електроніка та енергоефективність»*. 2011, Ч.1, 326–331.
13. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Овчинникова Л.Е., Винниченко Д.В., Диордийчук В.В. Система мониторинга плазмохимического синтеза наноглерода при высокочастотной разрядно-импульсной обработке газообразного углеродсодержащего сырья. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Тем. вып. «Техника и электрофизика высоких напряжений»*. 2011, **49**, 27–35.
14. Алексеев А.Д., Алексеев А.Д., Зелинская Г.М., Ильинский А.Г. и др. Атомная структура природных углей. *Физика и техника высоких давлений*. 2008, **18**(3), 35–52.
15. Piscanec S., Mauri F., Ferrari A.C., Lazzeri M., Robertson J. *Ab initio* Resonant Raman Spectra of Diamond-like Carbons. *Diamond and Related Materials*. 2005, **14**, 1078–1083.

16. Ременюк А.Д., Звонарева Т.К., Захарова И.Б., Толмачев В.А., Беляков Л.В., Перова Т.С. Исследование оптических свойств аморфного углерода, модифицированного платиной. *Физика и техника полупроводников*. 2009, **43**(7), 947–952.

*Поступила 21.11.13*

*После доработки 14.01.14*

#### **Summary**

The method for high-frequency electrical discharge processing of hydrocarbon gases, based on the creation of

the non-equilibrium electrical discharge plasma due to the high repetition rate of short voltage pulses for gaseous hydrocarbons is developed. Studies of the properties of carbon nanomaterials by the proposed method showed that, depending on the type of gas, onion-like carbon and globular carbon nanoparticles with the turbostratic structure may be formed.

*Keywords: carbon nanomaterials, discharge pulse processing, high-voltage high-frequency pulses.*

# Electrocatalytic Oxidation and Sensitive Determination of N-Acetyl-L-Cysteine at Cyclodextrin-Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode

Jun Zhang<sup>a,b</sup>, Yan Chang<sup>a</sup> and Chuan Dong<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Environmental Science,

Shanxi University, Taiyuan 030006, PR China, e-mail: [dc104@sxu.edu.cn](mailto:dc104@sxu.edu.cn)

<sup>b</sup>National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, PR China

The electrochemical behavior and electroanalysis of N-acetyl-L-cysteine (NAC) were studied at a glassy carbon electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) and carbon nanotubes ( $\beta$ -CD/MWCNT/GCE). The  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE displayed excellent electrocatalytic performance to the catalytic oxidation reactions of NAC. Because NAC is selectively enriched by  $\beta$ -CD, the  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE can solve the problems of the signal attenuation caused by the adsorption of the NAC oxidation product. The influence of the experimental conditions on the NAC electrochemical behavior was also considered, when using a modified electrode. The mechanism and kinetics of the catalytic oxidation reactions of NAC were monitored by the cyclic voltammetry and chronoamperometry. The catalytic oxidation rate constant  $k(4.21 \pm 0.05) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  was calculated using electrochemical approaches. The results showed that in  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  of potassium ferricyanide solution, the current signals were proportional to the NAC concentration from  $4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$  to  $8.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  [ $I_p(10^{-6} \text{ A}) = 0.58412 + 5.38 \times 10^3 c(\text{M})$ ,  $R^2 = 0.9934$ ], and the detection limit ( $S/N = 3$ ) was  $5.02 \times 10^{-5} \text{ M}$ . For 80 mM NAC, six successive measurements yielded R.S.D. of 3.4%, which shows that the sensor is reproducible. The proposed method can be applied for the determination of NAC in routine analysis.

*Keywords:* chemical modified electrode, carbon nanotubes, cyclodextrin, N-Acetyl-L-cysteine, electrochemical determination.

УДК 543.08

## INTRODUCTION

As a glutathione precursor, N-Acetyl-L-Cysteine (NAC) is an important mercapto supplying agent, which plays crucial roles in the anti-apoptotic drugs, being an antitoxic, anti-oxidating agent that eliminates free radicals and prevents radiation damage effects. Traditionally, NAC is used in the treatment of respiratory tract diseases, but recently it has been also found superior to the treatment of cancer, AIDS and some other grave diseases [1]. The determination of NAC has received considerable attention due to its pharmaceutical and clinical importance in such areas as the protein characterization, analysis of commercial tablets, and injection samples. Commonly used methods for the determination of NAC include high performance liquid chromatography [2], iodometric titration [3], chemiluminescence [4], and electrochemical method. However, many of them are insufficiently sensitive, time consuming and employed in expensive instrumentations. Compared to other options, an electro-analysis has the advantages of being highly sensitive and easy to use. Therefore, it is timely to explore and develop a simple and reliable electrochemical method for the determination of NAC.

Currently, the electrocatalytic oxidation of NAC has attracted much interest of researchers because of its high overpotential on solid electrodes, such as glassy carbon electrodes (GCEs) and metal electrodes [5, 6]. Nowadays various modified electrodes are used in the electrochemical studies on NAC oxidation including a copper ferrocyanide modified electrode [7],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -CoHCF modified electrode [8], and a pyrroloquinoline quinone modified electrode [9]. Moreover, the electrolyte  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  is found to act as electron transfer medium in the electrocatalytic oxidation at a carbon paste electrode [10–12]. In our previous paper, we reported a near-infrared luminescence quenching method for the detection of phenolic compounds using the NAC-protected gold nanoparticles-tyrosinase hybrid material [13].

Recently, cyclodextrin and its derivatives have been widely used in the design and synthesis of the molecule selective chemical sensors. In addition, electrochemical sensors based on cyclodextrins and their inclusion complexes have been applied in the electrochemical synthesis, batteries and anti-corrosion chemistry. For instance, El-Hady [14] designed a hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin modified carbon paste sensor applied successfully to the determination of catechins. Lee et al. [15] coated the

surface of the sensing element with a layer of  $\alpha$ -cyclodextrin for the tyrosine detection.

It is well known that multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) have excellent performance in promoting the electron transfer when they are used as electrodes in electrochemical reactions. However, if the carbon nanotubes are assembled with cyclodextrins, the result should be a new material simultaneously possessing unique properties of carbon nanotubes and cyclodextrins, which will provide excellent opportunities for applications as sensors [16]. It is known from literature that a  $\beta$ -cyclodextrin incorporated carbon nanotube modified electrode has been proposed for the determination of norepinephrine [17], of adenine, guanine, and thymine [18], of rutin [19], as well as for identification of cancer cells [20]. Karimi et al. [21–24] developed several sensors for voltammetric determination of NAC using a modified MWCNT electrode. In our previous studies, MWCNTs/Nafion modified GCE and its interaction with cyclodextrins were proved to be good for the electrochemical behavior of several dyes [25, 26]. Still, to the best of our knowledge, the electrocatalytic oxidation and electroanalytical methods of NAC at cyclodextrin-carbon nanotube modified GCEs in the potassium ferricyanide electrolyte still have not been reported so far.

In the present paper, a GCE was modified with MWCNT and a  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) composite. The modified electrode was used as the working electrode for the electro-catalytic oxidation of NAC. In addition, a novel, simple and sensitive electrochemical method with  $K_3Fe(CN)_6$  as the catalyst for the determination of NAC is described and specified. This method overcomes the contamination of the electrode interface from the oxidation product of NAC and makes it possible to achieve high sensitivity and selectivity.

## EXPERIMENTAL

### *Instruments and Reagents*

All chemicals were purchased and used as received without any purification; aqueous solutions were prepared with doubly distilled water. MWCNTs (purity  $\geq 90\%$ )  $\beta$ -CD were obtained from Chinese enterprises. All electrochemical experiments were performed on a CHI660D electrochemical workstation (Chinese make) with a conventional three-electrode cell. A bare or modified GCE was used as working electrode. An Ag/AgCl electrode and a platinum wire were used as reference electrode and auxiliary electrode, respectively. A pH-meter (Corning, Model 140) with a double junction glass electrode was used to check the pH of the solutions.

### *Preparation of Electrode*

A GCE was polished, in turn, with 1.0, 0.3 and 0.05  $\mu\text{m}$  alumina powders on micro-cloth and then thoroughly cleaned ultrasonically with ethanol and double distilled water. MWCNT (1mg) was dispersed in 0.5 mL aqueous solution of  $\beta$ -CD (0.1M) with the aid of ultrasonication to give a stable black MWCNT suspension. Then 3  $\mu\text{L}$  of the mixture were cast onto the surface of the GCE and then dried with an infrared lamp. Afterwards, a drop of 0.05% alcohol diluted nafion solution was spread onto the MWCNT/ $\beta$ -CD coated electrode to improve the permeability and stability of the film. Besides, the  $\beta$ -CD/GCE and MWCNT/GCE were prepared in the same way to be used for comparison purposes.

## RESULTS AND DISCUSSION

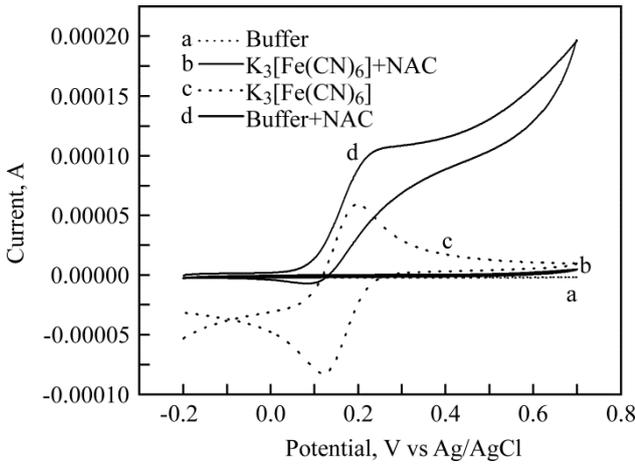
### *Electrocatalytic oxidation of NAC with $K_3Fe(CN)_6$*

In a potential range from -0.20 to 0.70V, the representative cyclic voltammograms of GCE with and without NAC or/and  $K_3Fe(CN)_6$  were obtained in PBS containing 0.20M  $Na_2SO_4$  aqueous solution. Curve *a* in Fig. 1 is the CV of the base solution, whereas at the cyclic voltammogram of the supporting electrolyte at the  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE neither anodic nor cathode peaks appeared. Curve *b* in Fig. 1 shows that when NAC was added into the base solution, the oxidation peak current increased gradually with the scan progresses, and an ill-defined oxidation peak was displayed. This anodic current probably resulted from a weak interaction of carbon and sulfur atoms. Curve *c* in Fig. 1 is the cyclic voltammeter graph of  $1.0 \times 10^{-3}$  M  $K_3Fe(CN)_6$  in the buffer solution system.

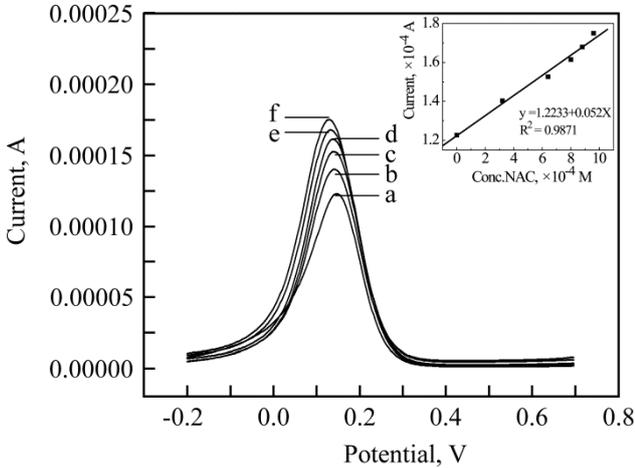
Curve *d* in Fig. 1 shows that when  $K_3Fe(CN)_6$  was added to the buffer solution system containing NAC, an obvious irreversible catalytic oxidation peak appeared at about 0.2V and the oxidation peak current significantly increased with the scan progresses, indicating good electrocatalytic properties of  $K_3Fe(CN)_6$  to the oxidation of NAC, when working with  $Na_2SO_4$  as electrolyte at  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE. In addition, the almost disappeared cathode peak current also indicates a strong catalytic effect.

The differential pulse voltammetry (DPV) was used to study the electrochemical behavior of NAC at the  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE. As shown in Fig. 2, when the concentration of NAC increased, the oxidation peak current was found to gradually increase, suggesting a good electrochemical response of the modified electrode to NAC. However, the oxidation

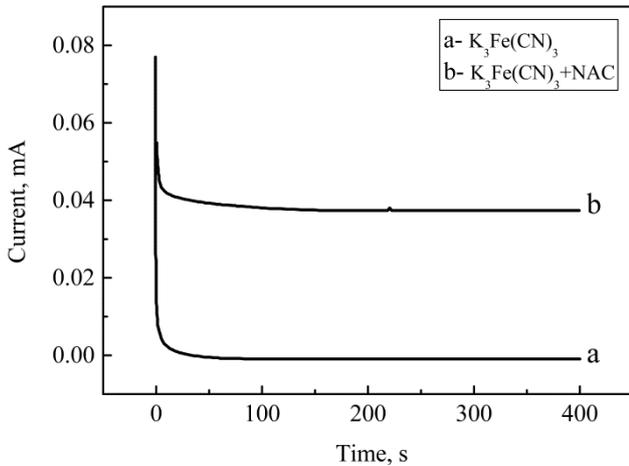
potential was found to shift negatively, which may be due to the accumulation of an oxidized product of NAC on the electrode surface.



**Fig. 1.** CVs of (a) PBS; (b) PBS+ $8 \times 10^{-2}$  NAC; (c) PBS+ $1.0 \times 10^{-3}$  M  $K_3Fe(CN)_6$ ; (d) PBS+ $8 \times 10^{-2}$  NAC+ $1.0 \times 10^{-3}$  M  $K_3Fe(CN)_6$  at  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE. Scan rate: 50 mV/s.



**Fig. 2.** DPVs of  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE in buffer, for different concentration of NAC ( $\times 10^{-4}$  M) (a) 0; (b) 3.2; (c) 6.4; (d) 8.0; (e) 8.8; (f) 9.6. Scan rate: 100 mV/s. Inset: Plot of electrocatalytic peak currents vs. NAC concentration.



**Fig. 3.** Chronoamperograms of  $1 \times 10^{-3}$  M  $K_3Fe(CN)_6$  in the absence (b) and presence (a) of  $8 \times 10^{-2}$  M NAC.

### Catalytic Oxidation Rate Constant $k$

Chronoamperometry was used to study the mass transfer kinetics and to obtain heterogeneous catalytic rate constant. Under the selected experimental conditions, the potential of  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE as sensors for the NAC measurement was evaluated by chronoamperometry, and the developed sensor was applied to an aqueous solution of  $K_3Fe(CN)_6$  with or without NAC. The current–time curves of  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE in the absence and presence of NAC are shown in Fig. 3, indicating a more significant electrocatalytic effect of  $K_3Fe(CN)_6$  on the NAC oxidation at this electrode.

Because  $K_3Fe(CN)_6$  can act as homogeneous mediator for the electro-oxidation of NAC, it should follow a chronoamperometric equation as below:

$$I_C/I_L = \lambda^{1/2} [\pi^{1/2} \text{erf}(\lambda^{1/2}) + \exp(-\lambda)/\lambda^{1/2}] \quad (1)$$

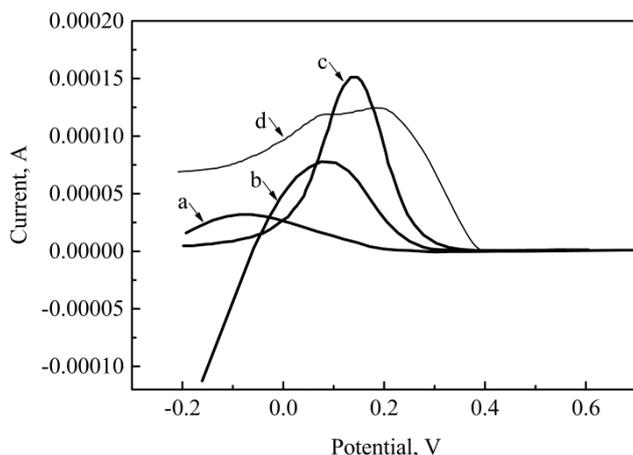
where  $I_C$  is the catalytic current in the presence of NAC,  $I_L$  is the diffusion-limited current in the absence of NAC, and  $\lambda = kc^0t$  ( $k$  is the catalytic rate constant,  $c^0$  – the bulk initial concentration of NAC) is the argument of the error function. When  $\lambda$  exceeds 1.5, the error function is almost equal to, the reaction zone is in the pure kinetic region, and the above equation can be reduced to

$$I_C/I_L = \pi^{1/2} \lambda^{1/2} = \pi^{1/2} (kc^0t)^{1/2}. \quad (2)$$

The plot of  $\lambda$  vs.  $t$  can be given by combining Eq. (2) with the experimental data, and then one can simply calculate the value of the catalytic rate constant  $k$  from the slope ( $c^0 = 8 \times 10^{-2}$  M). The advantage of this method is that it is not necessary to know the diffusion coefficient or the electrode area. In this study,  $I_C$  and  $I_L$  were measured at  $t > 55$  ms, where  $I_C/I_L > 1.5$ , and the catalytic oxidation rate constant  $k$  ( $4.21 \pm 0.05$ )  $\times 10^3$   $M^{-1}S^{-1}$  was calculated. This value of the catalytic rate constant is near the value that was reported for the electrooxidation of NAC on a palladized aluminum electrode covered by the Prussian blue film [5]. The value of  $k$  explains well the sharp shape of the peak observed for the electrochemical oxidation of NAC in the presence of  $K_3Fe(CN)_6$  on the surface of a GCE.

The pH of a solution can have more pronounced effects on the catalytic activity of  $K_3Fe(CN)_6$ . Therefore, the electrochemical behavior of  $K_3Fe(CN)_6$  at the  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE was investigated in the pH range from 1 to 10. The results show that the peak current decreases with the increase of the pH of the aqueous solution. It is an indicator of the participation of protons in the electrode reaction of  $K_3Fe(CN)_6$  under these reaction conditions. The findings of the current study are consistent with

those of Jahan [11]. However, in order to eliminate the interference to NAC and improve the usefulness and feasibility of the proposed method, it is necessary to maintain the pH at normal physiological conditions (when pH is around 7). Therefore, the pH of 7.4 was chosen as optimum for the electrooxidation of NAC on the CD/MWCNT/GCE surface.



**Fig. 4.** DPVs of  $3.2 \times 10^{-4}$  M of NAC at bare GCE (a);  $\beta$ -CD/GCE (b);  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE (c); MWCNT/GCE (d).

#### Comparison of the Coating on Modified Electrode

In a phosphate buffer solution with the pH of 7.4, differential pulse scans were registered from -0.2V to 0.7V for bare GCE,  $\beta$ -CD/GCE, MWCNT/GCE, and  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE, respectively, and the results are shown in Fig. 4. Curve *a* in Fig. 4 shows the DPV of NAC at bare GCE, which exhibits the lowest oxidation current; for  $\beta$ -CD/GCE, a larger oxidation current and a slightly better peak shape are observed (curve *b* in Fig. 4). Curve *d* in Fig. 4 shows that an electrochemical response of MWCNT/GCE is really strong, but the peak shape is not well-defined and the signal decreases gradually in a continuous scan. The reasons for this phenomenon may be that the MWCNT interface layer plays an obvious role in the catalytic oxidation of NAC, but NAC and its oxidation products were irreversibly adsorbed on the carbonaceous material, by which the active sites of the electrode surface were plugged [27]. Obviously, a clear and distinct anodic peak with a relatively good peak shape in the DPV is displayed for  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE (curve *c* in Fig. 4). This performance is relative to the combination of carbon nanotubes, and  $\beta$ -CD definitely improves the characteristics of the NAC oxidation.

Fig. 4 used in conjunctions with Fig. 2, where the oxidation potential shifted negatively, illustrates that the  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE showed an excellent electrocatalytic effect on the oxidation of NAC. A high electrocatalytic efficiency of the  $\beta$ -CD/MWCNT/

GCE can be related to both the size and specific structure of the material. When  $\beta$ -CD is mixed with MWCNT in the case of ultrasonic agitation, they would be adsorbed and attached to the wall of MWCNT due to the steric hindrance and the binding force. Moreover, MWCNTs can be highly dispersed by  $\beta$ -CD, allowing a very uniform coating film to be formed on the electrode surface. The  $\beta$ -CD/MWCNT film has been evenly distributed on the surface of GCE. Therefore, MWCNTs are fully and easily accessible for NAC and, consequently, can be readily and completely used as electrochemical sensing units. The SEM and TEM images of the cyclodextrin-carbon nanotube composites show the structure of stereo-porous interspaces [20, 28, 29].

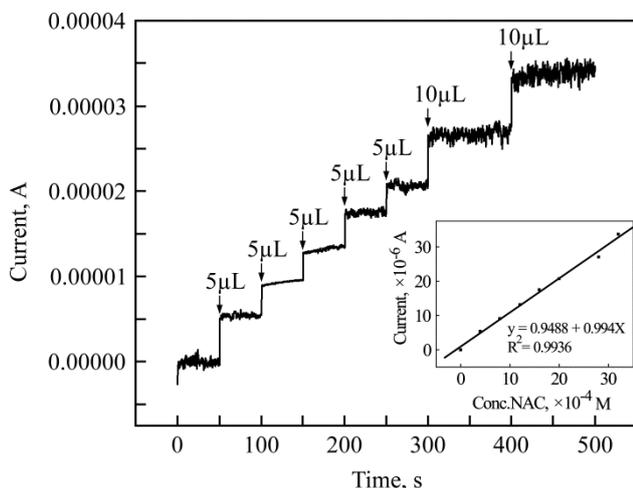
It is well known that MWCNTs have excellent catalytic effects owing to their high surface activity and electron conductivity. The roles of MWCNTs are: (i) to transfer electrons between the an electrode surface and NAC based on the intrinsic property of MWCNT; (ii) to increase the conductive area based on the high specific surface of MWCNT; (iii) to dope  $\beta$ -CD into the modified layer since  $\beta$ -CD cannot be easily modified at a bare GCE [28]. Furthermore,  $\beta$ -CD has a special cavity structure. When MWCNTs were modified on the surface of GCE, the rate of the electron transfer between NAC and electrode surfaces rose significantly and the electrocatalysis of NAC went up dramatically. In addition, there was a synergistic electrocatalysis between the  $\beta$ -CD and MWCNTs, which increases the oxidation current as a response of NAC. That is, the electron transfer rate between NAC and the electrode surface raises, and the electrocatalytic activity of NAC is improved by the  $\beta$ -CD-MWCNTs modified on the GCE surface.

Furthermore, curve *c* in Fig. 4 demonstrates that the signal intensity remains almost unchanged at continuous scanning. As is well known, the matching of the size and energy between  $\beta$ -CD and guest molecules is essential to the formation of an inclusion complex. The NAC molecule is well compatible with  $\beta$ -CD attributing it to a less steric hindrance and higher hydrophobicity of the mercapto group on the alkyl chain portion of the NAC molecule. That is to say, a NAC molecule penetrates deeply into the hydrophobic cavity of  $\beta$ -CD and a stable  $\beta$ -CD inclusion complex is formed. On the contrary, the molecular size of the oxidation product RS-SR is relatively large, and the hydrophilic groups -COOH and -NH<sub>2</sub> are at the both ends of the molecule. Namely, the RS-SR molecule is a poor match for the  $\beta$ -CD in size and energy, so the inclusion complex cannot be formed.

In brief, NAC is selectively enriched by the  $\beta$ -CD attached at the surface of a carbon nanotube, which plays an important role of selective filtration membranes. As a consequence, it can be affirmatively concluded that  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE with excellent performance including high electrocatalytic activity is a promising anode for the determination of NAC. Moreover, it is of particular significance that the  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE could be applied to solve the problems of the signal attenuation caused by the adsorption of the NAC oxidation product on electrodes, in most cases.

#### A calibration curve of NAC

In order to develop a more simple and sensitive sensing procedure for the analysis of NAC, amperometry technique was employed. As we know in chronoamperometry, a higher working potential tends to mean a larger anode current and a higher sensitivity. But at higher potentials, the interference from the oxidation of the coexisting substance is inevitable in real samples. Therefore, 0.214V was chosen as the potential of the working electrode for the determination of NAC. Fig. 5 shows the current response of  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE to successive additions of  $1 \times 10^{-4}$  M NAC into a stirred PBS containing 0.20 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in a chronoamperometric experiment. It was found that after the concentration of NAC changes, the current attains the dynamic equilibrium 3 min later. The electrode response was quite rapid and proportional to the NAC concentration (Fig. 5, Inset).



**Fig. 5.** Performance of  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE in amperometric detection of NAC ( $1 \times 10^{-4}$  M) at 0.214V vs. Ag/AgCl. Inset: calibration curve for NAC concentrations between 0.5 mM and 3 mM.

Under the above-described optimum conditions, the determination of NAC at varying concentrations was performed at  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE. The results

show that the anodic peak current is linear to the concentration of NAC from  $4.4 \times 10^{-4}$  M to  $8.0 \times 10^{-2}$  M. The linear regression equation is expressed as:  $i_p = 0.58412 + 5.38 \times 10^3 c$ , ( $i_p$  ( $\mu\text{A}$ ),  $c$  (M),  $R^2 = 0.9934$ ), and the detection limit for NAC is  $5.02 \times 10^{-5}$  M. Table 1 depicts a comparison between the present results with other electrochemical studies for the NAC oxidation. It is evident that  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE is stable, with a wide linear range and low detection limit.

**Table 1.** Comparison of the present results with other electrochemical studies for NAC oxidation

Electrode	Linearity Range ( $\mu\text{M}$ )	Detection Limit ( $\mu\text{M}$ )	Reference
Nanoparticles of iron (III) oxide core-cobalt hexacyanoferrate shell-modified carbon paste electrode	20–432	0.0209	[8]
Palladized aluminum electrode modified by Prussian blue film	2–40	0.54	[5]
Mercury Film Electrode	0.012–5.0	5000	[30]
GCE	200–4000	–	[31]
10-Methylphenothiazine Modified Carbon Paste Electrode	1.1–1300	0.8	[32]
Multi-wall carbon nanotubes modified GCE	100–10000	20	[33]
Carbon paste electrode	80–1000	60	[34]
Iron nitroprusside modified graphite paste electrode	60–14000	1050	[35]
$\beta$ -CD/MWCNT/GCE	440–80000	50.2	This work

Recovery studies can show possible interferences from common excipients used in the pharmaceutical forms. To study the reproducibility and accuracy of the proposed analysis method, recovery experiments were carried out using the standard addition method. In order to find out whether the excipients show any interference with the analysis, the known amounts of pure NAC were added to the pre-analyzed pharmaceutical formulations and the mixtures were analyzed by the proposed method. The recoveries of NAC were calculated using the corresponding regression equations of the respective previously plotted calibration plots.

The accuracy of the method was checked by carrying out recovery studies. The modified  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE electrode was applied to detect NAC in simulated samples of the PBS solution containing 0.20M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . In

this procedure, 10 mM of the NAC standard were added to pre-analyzed samples containing 10.0 mM of NAC before determination by the recommended method. When the relative error was  $\pm 5\%$ , the recoveries were approximately 94.7%–104.7% for the method, as shown in Table 2.

**Table 2.** Determination of NAC in spiked samples ( $n = 3$ ).

Samples	c (NAC)/mM			RSD (%)	Recovery (%)
	Initial	Added	Found		
1	10.0	10	20.94	4.2	104.7
2	10.0	15	25.77	3.9	103.1
3	10.0	20	28.41	4.6	94.7

To evaluate the selectivity of the proposed electrochemical method, the interference effects of common ions, excipients in pharmaceutical preparations and common substances present in biological fluids were checked under the optimized conditions in a standard solution of  $1.0 \times 10^{-5}$  M NAC. The tolerance of each foreign species was taken as the largest concentration yielding less than  $\pm 5\%$  of the error of the adoptive concentration of NAC. No interference could be found in the presence of 250-fold glucose, sucrose, starch,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , acetic acid, propanone and ethanol. These results prove a good accuracy of the proposed method and the absence of interferences from common excipients, indicating that the proposed method can be reliably used for a routine analysis. Ease of application, sensitivity, short analysis time, low cost and reliability are its main advantages.

### CONCLUSIONS

A CD/MWCNT/GC electrode has been applied to effectively catalyze the oxidation of NAC in the presence of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  for its sensitive determination. A simple, rapid and economical electrochemical method for the determination of NAC has been successfully developed and validated with satisfactory results. The novel electrochemical sensor has been manufactured using the CD/MWCNT/GCE and the  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  medium. The results of the cyclic voltammetry implied that the CD/MWCNT/GCE is characterized by a high catalytic activity and fine stability, superior to other electrodes. The proposed electrode is reliable, simple, and rapid to prepare; it is low cost, precise, and does not require an extensive preliminary sample treatment. In conclusion, the electrochemical sensor has the advantages of good reproducibility and stability, and it is expected

to be used for clinical rapid analysis of the NAC detection.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No: 21175086) and the Nature Science Foundation of Shanxi Province of China (No: 2013011010-3). All the authors express their deep thanks.

### REFERENCES

1. Vries D.N. and Flora D.S. N-Acetyl-L-Cysteine. *J Cell Biochem Suppl.* 1993, **53**(17F), 270–277.
2. Tsikas D., Sandmann J., Ikic M., Fauler J., Stichtenoth D.O. and Frolich J.C. Analysis of Cysteine and N-acetyl-L-cysteine in Human Plasma by High-performance Liquid Chromatography at the Basal State and After Oral Administration of N-acetyl-cysteine. *J Chromatogr B. Biomed Sci Appl.* 1998, **708**(1–2), 55–60.
3. Pharmacopoeia Commission of the Ministry of Health of the People's Republic of China. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China* (2th Ed), Beijing: Chemical Industry Press, 2005. P. 4.
4. Toyooka T., Chokshi H.P., Givens R.S., Carlson R.G., Lunte S.M. and Kuwana T. Fluorescence and Chemiluminescence Detection of Oxazole-labelled Amines and Thiols. *Biomed Chromatogr.* 1993, **7**(4), 208–216.
5. Pournaghi-Azar M.H. and Ahour F. Palladized Aluminum Electrode Covered by Prussian Blue Film as an Effective Transducer for Electrocatalytic Oxidation and Hydrodynamic Amperometry of N-acetyl-cysteine and Glutathione. *J Electroanal Chem.* 2008, **622**(1), 22–28.
6. Barusa C., Grosa P., Comtata M., Daunes-Marionb S. and Tarroux R. Electrochemical Behavior of N-acetyl-L-cysteine on Gold Electrode: A Tentative Reaction Mechanism. *Electrochim Acta.* 2007, **52**(28), 7978–7985.
7. Suarez W.T., Marcolino L.H. and Fatibello-Filho O. Voltammetric Determination of N-acetylcysteine using a Carbon Paste Electrode Modified with Copper (II) Hexacyanoferrate (III). *Microchem J.* 2006, **82**(2), 163–167.
8. Helia H., Majdib S. and Sattarahmadyc N. Chemical: Ultrasensitive Sensing of N-Acetyl-L-Cysteine using An Electrocatalytic Transducer of Nanoparticles of Iron (iii) Oxide Core–Cobalt Hexacyanoferrate Shell. *Sens Actuators B.* 2010, **145**(1), 185–193.
9. Gao Z.N., Zhang J. and Liu W.Y., Electrocatalytic Oxidation of N-acetyl-L-cysteine by Acetylferrocene at Glassycarbon Electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2005, **580**(1), 9–16.

10. Ojani R., Raof J.B. and Zarei E. Electrocatalytic Reduction of Nitrite using Ferricyanide; Application for its Simple and Selective Determination. *Electrochim Acta*. 2006, **52**(3), 753–759.
11. Raof J.B., Ojani R. and Rashid-Nadimi S. Preparation of Polypyrrole/Ferrocyanide Films Modified Carbon Paste Electrode and its Application on the Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid. *Electrochim Acta*. 2004, **49**(2), 271–280.
12. Raof J.B., Ojani R. and Rashid-Nadimi S. Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Dopamine in the Same Sample at the Surface of a Carbon Paste Electrode Modified with Polypyrrole/Ferrocyanide Films. *Electrochim Acta*. 2005, **50**(24), 4694–4698.
13. Dong W., Dong C., Shuang S. and Choi M.F. Near-infrared Luminescence Quenching Method for the Detection of Phenolic Compounds using N-acetyl-L-cysteine-protected Gold Nanoparticles-tyrosinase Hybrid Material. *Biosens Bioelectron*. 2010, **25**(5), 1043–1048.
14. El-Hady D.A. Selective and Sensitive Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin Based Sensor for Simple Monitoring of (+)-catechin in Some Commercial Drinks and Biological Fluids. *Anal Chim Acta*. 2007, **593**(2), 178–87.
15. Lee C.J. and Yang J.  $\alpha$ -Cyclodextrin-modified Infrared Chemical Sensor for Selective Determination of Tyrosine in Biological Fluids. *Anal Biochem*. 2006, **359**(1), 124–131.
16. Kang S., Cui Z. and Mu J. Electrochemical Behavior of Sodium Cholate and Deoxycholate on an Electrode Modified with Multi-walled Carbon Nanotubes (MWNTs) Linked Up with Cyclodextrin. *Diamond Relat Mater*. 2007, **16**(1), 12–15.
17. Wang G., Liu X., Yu B. and Luo G. Electrocatalytic Response of Norepinephrine at a  $\beta$ -cyclodextrin Incorporated Carbon Nanotube Modified Electrode. *J Electroanal Chem*. 2004, **567**(2), 227–231.
18. Shen Q. and Wang X. Simultaneous Determination of Adenine, Guanine and Thymine Based on  $\beta$ -cyclodextrin/MWNTs Modified Electrode. *J Electroanal Chem*. 2009, **632**(1–2), 149–153.
19. He J., Yang Y., Yang X., Liu Y., Liu Z., Shen G. and Yu R.  $\beta$ -Cyclodextrin Incorporated Carbon Nanotube-modified Electrode as an Electrochemical Sensor for Rutin. *Sens. Actuators B*. 2006, **114**(1), 94–100.
20. Zhao J., Jin J., Wu C., Jiang H., Zhou Y., Zuo J. and Wang X. Highly Sensitive Identification of Cancer Cells by Combining the New Tetrathiafulvalene Derivative with a  $\beta$ -cyclodextrin/Multi-walled Carbon Nanotubes Modified GCE. *Analyst*. 2010, **135**(11), 2965–2969.
21. Karimi-Maleh H., Keyvanfard M., Alizad K., Fouladgar M., Beitollahi H., Mokhtari A., Gholami-Orimi F. Voltammetric Determination of N-acetylcysteine using Modified Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Int J Electrochem Sci*. 2011, **6**, 6141–6150.
22. Salmanipour A., Taher M.A., Beitollahi H., Hosseinzadeh R. New Voltammetric Strategy for Simultaneous Determination of N-acetylcysteine and Folic Acid using a Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode. *Colloids Surf B*. 2013, **102**, 385–390.
23. Ensafi A.A., Karimi-Maleh H., Mallakpour S., Hatami M. Simultaneous Determination of N-acetylcysteine and Acetaminophen by Voltammetric Method using N-(3,4-dihydroxyphenethyl)-3,5-dinitrobenzamide Modified Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Sens Actuators B*. 2011, **155**(2), 464–472.
24. Keyvanfard M., Ensafi A.A., Karimi-Maleh H., Alizad K. Modified Multiwalled Carbon Nanotubes Paste Electrode as a Sensor for the Electrocatalytic Determination of N-acetylcysteine in the Presence of High Concentrations of Folic Acid. *Anal Methods*. 2012, **4**(10), 3268–3274.
25. Song J.P., Guo Y.J., Shuang S.M. and Dong C. Electrochemical Behavior of Brilliant Cresyl Violet at Multi-wall Carbon Nanotubes/Nafion Modified Glassy Carbon Electrode and its Interaction with Cyclodextrins. *J Incl Phenom. Macro*. 2009, **64**(1–2), 115–120.
26. Song J.P., Guo Y.J., Shuang S.M. and Dong C. Study on the Supramolecular Systems of Two Basic Violets with Cyclodextrins by MWNTs/Nafion Modified Glassy Carbon Electrode. *Chin Chem Lett*. 2009, **20**(8), 981–984.
27. Davis J.J., Coles R.J. and Hill H.A.O. Protein Electrochemistry at Carbon Nanotube Electrodes. *J Electroanal Chem*. 1997, **440**(1–2), 279–282.
28. Wang Z.H., Wang Y.M. and Luo G.A. A Selective Voltammetric Method for Uric Acid Detection at Beta-cyclodextrin Modified Electrode Incorporating Carbon Nanotubes. *Analyst*. 2002, **127**(10), 1353–1358.
29. Chen J., Dyer M.J. and Yu M.F. Cyclodextrin-Mediated Soft Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Am Chem Soc*. 2001, **123**(25), 6201–6202.
30. Yan J.L., Sun R.D. and Sun W.D. Electrochemical Behavior of N-Acetyl-L-cysteine at Mercury Film Electrode. *Chin J Anal Chem*. 2003, **31**(4), 448–450.
31. Gao Z.N., Zhang J. and Liu W.Y. Electrocatalytic Oxidation of N-acetyl-L-cysteine by Acetylferrocene at Glassy Carbon Electrode. *J Electroanal Chem*. 2005, **580**(1), 9–16.
32. Bai L. and Gao Z.N. Electrocatalytic Oxidation of N-Acetyl-L-Cysteine at 10-Methylphenothiazine Modified Carbon Paste Electrode and Its Practical Analytical Application. *Chin J Appl Chem*. 2008, **25**(6), 702–705.
33. Ren C.C. and Gao Z.N. Electrocatalytic Oxidation and its Electroanalytical Method of N-Acetyl-L-Cysteine at Multi-wall Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. *Chin J Pharm Anal*. 2009, **29**(7), 1183–1186.

34. Raoof J.B., Ojani R., Amiri-Aref M. and Chekin F. Catechol as an Electrochemical Indicator for Voltammetric Determination of N-acetyl-L-cysteine in Aqueous Media at the Surface of Carbon Paste Electrode. *J Appl Electrochem.* 2010, **40**(7), 1357–1363.
35. Carmo D.R., Silva R.M. and Stradiotto N.R. Electrocatalytic and Voltammetric Determination of Sulfhydryl Compounds Through Iron Nitroprusside Modified Graphite Paste Electrode. *J Braz Chem Soc.* 2003, **14**(4), 616–620.

*Received 18.06.13*

*Accepted 05.11.14*

### Реферат

Электрохимическое поведение и электроанализ N-ацетил-L-цистеина (NAC) были изучены на стеклянном углеродном электроде, модифицированном с использованием  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -CD) и углеродных нанотрубок ( $\beta$ -CD/MWCNT/GCE).  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE показывает хорошую электрокаталитическую активность при реакции каталитического окисления NAC. Поскольку NAC селективно обогащен  $\beta$ -CD,  $\beta$ -CD/MWCNT/GCE может решить проблемы затухания сигнала, вызванные адсорбцией

NAC. Было также рассмотрено влияние экспериментальных условий на электрохимическое поведение NAC при использовании модифицированных электродов. Механизм и кинетика реакций каталитического окисления NAC контролировались с помощью циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Константа скорости каталитического окисления  $k(4,21 \pm 0,05) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{C}^{-1}$  была рассчитана с использованием электрохимических методов. Результаты показали, что в  $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  растворе гексацианоферрата калия ток был пропорционален концентрации NAC от  $4,4 \times 10^{-4} \text{ M}$  до  $8,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  [ $I_p$  ( $10^{-6} \text{ A}$ ) =  $0,58412 + 5,38 \times 10^3 c(\text{M})$ ,  $R^2 = 0,9934$ ], и пределом обнаружения ( $S/N = 3$ ) было  $5,02 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Для 80 мМ NAC, шесть последовательных измерений показали относительное стандартное отклонение 3,4%, что говорит о том, что сенсор имеет хорошую точность измерения. Предложенный метод может применяться для определения NAC при каждом анализе.

*Ключевые слова:* химически модифицированный электрод, углеродные нанотрубки, циклодекстрин, N-ацетил-L-цистеина, электрохимическое определение.

# Создание интерметаллидных покрытий электроискровым осаждением титана и алюминия на стальную подложку

С. А. Пячин, А. А. Бурков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, Россия, 680042, e-mail: [pyachin@mail.ru](mailto:pyachin@mail.ru)*

Изучены возможности формирования алюминидов титана в покрытиях, создаваемых методом электроискрового легирования, и исследования их свойств. Покрытия получены посредством последовательного нанесения титана и алюминия на сталь 35 в различных газовых средах (аргоне, воздухе). Установлено, что в результате такого легирования в поверхностных слоях стальной подложки образуются  $TiAl_3$  и  $Al_3Ti_{0,75}Fe_{0,25}$ , и схема осаждения «титан-алюминий» более предпочтительна. В покрытиях, нанесенных в воздухе без использования защитного газа, дополнительно присутствуют нитрид титана и оксид алюминия. За счет нанесения электроискровых Ti-Al покрытий на сталь 35 удалось увеличить ее микротвердость в 3–4 раза, а жаростойкость – в 11–16 раз.

*Ключевые слова: электроискровое легирование, титан, алюминий, интерметаллиды, износостойкость, жаростойкость.*

УДК 537.523.4

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов улучшения свойств поверхности металлов является нанесение упрочняющих и защитных покрытий. В последнее время возрос интерес к созданию покрытий, содержащих алюминиды титана, которые обладают целым рядом уникальных характеристик, таких как низкая плотность, высокий модуль упругости, высокая температура плавления, жаропрочность, стойкость к окислению и возгоранию [1, 2]. Для их получения используют различные методы поверхностного модифицирования, основанные на конденсации вещества из паровой фазы в вакууме [3, 4], бомбардировке поверхности частицами металлов [5–7], переплавлении поверхностного слоя подложки с предварительно нанесенным на нее веществом [8–10] и т.д.

В большинстве случаев создаваемые интерметаллидные покрытия имеют слоистое строение или представляют собой смесь алюминидов титана различного стехиометрического состава. Поэтому с целью гомогенизации их структуры необходим дополнительный отжиг. Получить Ti-Al интерметаллидные покрытия можно также с помощью технологии электроискрового легирования, которая основана на эрозии материала анода под действием электрических разрядов в газовой среде и переносе его на поверхность катода [11]. К преимуществам данного метода относятся простота процесса осаждения, возможность применения в качестве легирующих веществ любых токопроводящих материалов и образование однородного по составу покрытия. Однако с целью получения покрытий удовлетво-

рительного качества необходимо экспериментально подобрать оптимальные режимы нанесения для каждой пары электродных материалов. Подобная проблема возникает и при создании интерметаллидных покрытий.

Следует отметить, что интерметаллиды в электроискровых покрытиях наблюдались и раньше, главным образом при осаждении переходных металлов на стали различных марок [12]. Во многих случаях интерметаллидные фазы в покрытиях получали благодаря легирующему материалу сплавов, которые их уже содержат. При переносе на поверхность подложки интерметаллиды, как правило, сохраняют свой состав. Среди современных исследований, проводимых в данном направлении, можно указать работы по созданию покрытий на основе  $FeAl$  и  $Fe_3Al$  за счет нанесения сплава железа с алюминием в форме присадочной проволоки на поверхность хромсодержащей стали [13]. Аналогичные соединения были получены путем непосредственного нанесения слоя из  $FeAl$  интерметаллидного сплава на аустенитную нержавеющую сталь 316L с помощью электроискрового метода [14]. Данные покрытия показали удовлетворительную коррозионную стойкость. Наноструктурное электроискровое покрытие на основе Al и  $Al_3Ni$  было получено на основе эвтектического сплава алюминия и никеля, изготовленного литьем в кокиле [15]. Тем не менее особый интерес представляет изучение возможности формирования интерметаллидных соединений непосредственно в поверхностном слое за счет осаждения металла анода и переплавления его с металлом катода. Такие исследования проводились нами ранее, в

ходе которых для создания Ti-Al соединений с различными стехиометрическими составами методом электроискрового легирования наносили титан на алюминий и, наоборот, алюминий на титан [16]. Установлено, что в обоих случаях, как правило, образуется  $TiAl_3$ . Интерметаллиды  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  с более высоким содержанием титана были получены, когда поверх алюминиевого покрытия на титановой подложке осаждали второй слой титана. Цель настоящей работы заключалась в аналогичных исследованиях. С той лишь разницей, что интерметаллидные покрытия на основе алюминия и титана пробова­ли получить на стальной подложке.

#### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Стержни размерами  $3 \times 3 \times 30$  мм из электро­технического алюминия и титанового сплава ВТ20 были использованы в качестве анодов, а катоды были изготовлены из среднеуглеродистой стали 35 в виде пластин с размерами  $10 \times 10 \times 5$  мм. Поверхности подложек предвари­тельно шлифовали и полировали алмазной пастой, а затем промыли в этиловом спирте и высушили. Покрытия наносились с помощью электроискровой установки IMES-40, разработанной в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Она обеспечивает генерацию импульсов в широких диапазонах периода следования и длительности разрядов с возможностью регулирования частоты колебаний ручного электромагнитного вибратора – держателя анода. Это позволяет уменьшить «схватывание» электродов при остывании расплавленных под действием разрядов металлов. Во время опытов частота следования импульсов была 1 кГц. Длительность разрядов выбиралась из диапазона 0,1–0,6 мс. Амплитуда импульсов тока составляла  $110 \pm 10$  А; межэлектродное напряжение –  $30 \pm 5$  В. Средняя мощность разрядных импульсов равнялась  $3,3 \pm 0,8$  кВт. Покрытия наносили в среде защитного газа – аргона либо в воздухе атмосферного давления.

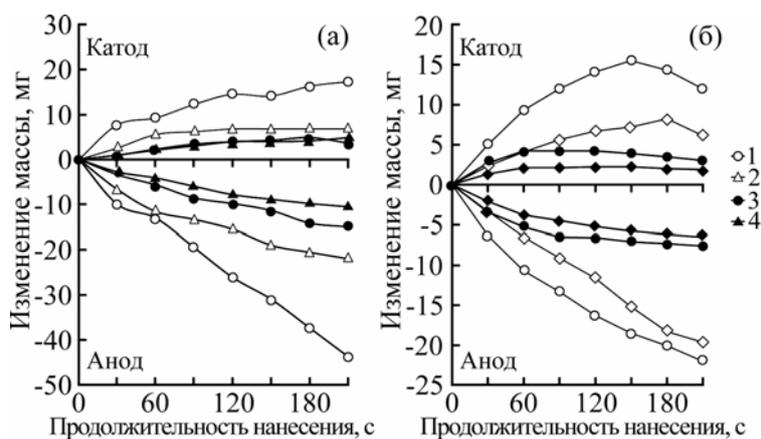
Для оценки количества перенесенного с анода на катод вещества электроды взвешивали через каждую минуту электроискровой обработки на весах Vibra HT с точностью  $10^{-4}$  г. Микроструктура покрытий исследовалась с применением оптического микроскопа МИМ-10 и растрового электронного микроскопа EVO 40HV. Микрозондовый элементный анализ проводился посредством энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY 350, встроенного в электронный микроскоп. Фазовый анализ покрытий исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра

ДРОН-7 в Cu-K $\alpha$  излучении. В целях идентификации линий рентгеновских спектров применялся программный пакет PDWin (НПО «Буревестник», Россия). Для измерения микротвердости использовали микротвердомер ПМТ-3М. Износостойкость и толщина покрытий определялись с помощью трибометра Calotester CSM instruments по схеме «вращающийся шар-плоскость» с применением порошка оксида алюминия в качестве абразивного материала. Стойкость полученных образцов к высокотемпературной газовой коррозии исследовали на дериватографе 1000-Q посредством их нагрева и изотермической выдержки при 800°C.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОПОКРЫТИЙ

На начальном этапе были изучены основные закономерности формирования электроискровых монопокрытий титана и алюминия на стальной подложке. Анализ изменения масс электродов во время нанесения металлов показал, что при воздействии электрических разрядов масса анода уменьшается в результате его эрозии, а масса катода растет за счет осаждения эродированного вещества (рис. 1). Кинетика массопереноса зависит от материала, газовой среды и параметров разрядных импульсов. Скорость разрушения алюминиевого анода несколько выше, чем титанового, что может быть связано с более низкой температурой плавления алюминия. Кроме того, при электроискровой обработке в аргоне эрозия данных металлов и привес катода меньше примерно в два раза, чем в случаях нанесения покрытий в воздухе. Также было установлено, что разрушение анода и приращение массы катода более интенсивны при воздействии более продолжительных разрядных импульсов. Например, с ростом длительности импульсов от 0,3 до 0,6 мс электрическая эрозия титанового анода в воздухе увеличивается, одновременно растет (примерно в 2 раза) и привес катода. Несмотря на то, что при электроискровой обработке вещество анода переносится на противоположный электрод, масса катода увеличивается только до определенного порогового значения, после достижения которого начинает снижаться вследствие отслаивания поверхностного слоя из-за накопившихся в нем остаточных напряжений растягивающего характера, пор и микротрещин [12]. Это служит основной причиной ограничения толщины электроискровых покрытий.

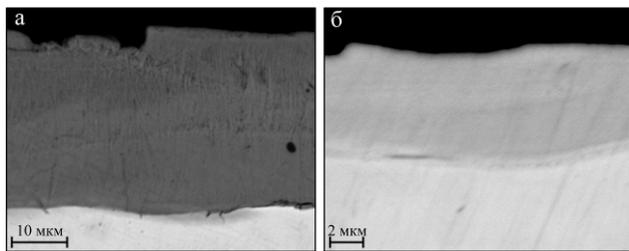
Для разных пар металлов и режимов обработки момент появления порога хрупкого разрушения различен. В наших опытах установлено, что он наступает после 1–2,5 мин/см<sup>2</sup> осаждения титана, а при нанесении алюминия – после



**Рис. 1.** Изменение массы электродов в процессе электроискрового нанесения алюминия (а) и титана (б) на сталь 35 при различной длительности разрядов  $\tau$ , мс: 1 – 0,6, воздух; 2 – 0,3, воздух; 3 – 0,6, аргон; 4 – 0,3, аргон.

1,5–3 мин/см<sup>2</sup>. Для получения качественных покрытий целесообразно проводить электроискровую обработку более продолжительное время. В аргоне порог разрушения покрытия возникает быстрее, чем в воздухе, поэтому средняя толщина осажденных в аргоне покрытий меньше. Она равна у алюминиевого покрытия 50 и 30 мкм, а у титанового – 75 и 40 мкм соответственно.

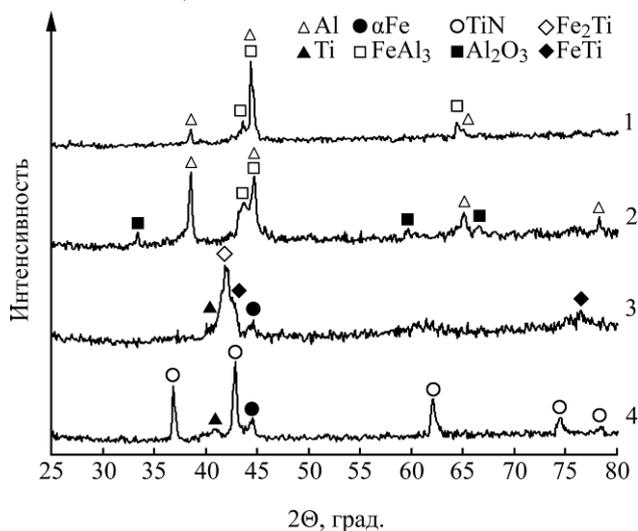
Микроструктура монопокрытий алюминия и титана показана на рис. 2. Покрытия неоднородны по толщине из-за осаждения металла преимущественно на выступах, образовавшихся при предыдущих проходах. Определенная посредством электронного микроскопического анализа концентрация алюминия в осажденных поверхностных слоях достаточно высока и достигает 80 ат.%, аналогично велико содержание титана в титановом покрытии – 75 ат.%. Особенностью алюминиевого покрытия является его строение в форме столбчатых кристаллитов, вытянутых перпендикулярно границе «покрытие–подложка», то есть по направлению теплоотвода в стальную основу. Дендриты имеют толщину порядка 0,5–1 мкм. В титановом покрытии подобные структуры отсутствуют.



**Рис. 2.** Микроструктура покрытий алюминия (а) и титана (б) на стали 35.

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что в алюминиевом покрытии, нанесенном в аргоне, кроме основной фазы алюминия присутствует интерметаллид FeAl<sub>3</sub> (рис. 3). На рентгенограммах пик Al(200) на угле  $2\Theta = 44,34^\circ$  обладает наибольшей интенсивно-

стью, подтверждая преимущественное направление роста кристаллитов перпендикулярно поверхности. Все пики алюминия смещены в сторону малых углов, что свидетельствует об увеличении линейного параметра кубической решетки Al до 4,07 Å, превышающего эталонное значение на 0,7%.



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы покрытий алюминия (1, 2) и титана (3, 4) на стали 35. Газовая среда: 1, 3 – аргон; 2, 4 – воздух.

В покрытии, полученном при нанесении в воздухе, алюминий также является преобладающей фазой, однако анизотропия роста кристаллитов снижается, и соотношение интенсивностей рефлексов алюминия близко к эталону. Помимо Al и интерметаллида FeAl<sub>3</sub> в небольшом количестве присутствует оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Электроискровое покрытие титана, осажденное на сталь в аргоне, представляет собой смесь  $\alpha$ -титана,  $\alpha$ -железа и их интерметаллидов FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti. При нанесении титана в воздухе происходит интенсивное взаимодействие Ti с азотом, в результате которого формируемое покрытие насыщается нитридом титана. Составы покрытий, полученных при разных значениях длительности разрядов, практически не отличаются.

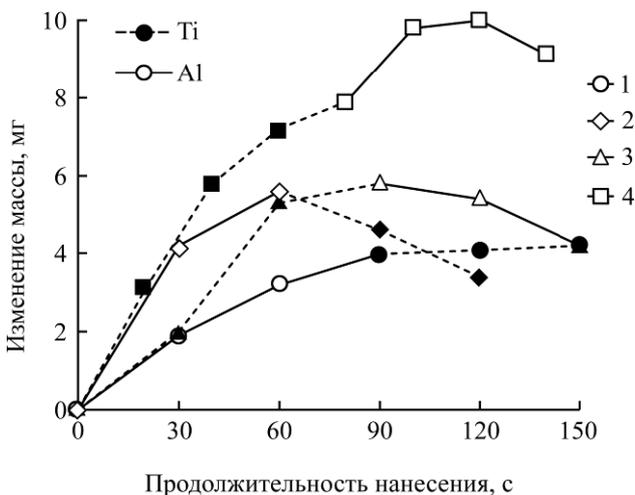
Таблица 1. Режимы нанесения двойных покрытий

Обозначение	Газовая среда	Первый слой				Второй слой			
		Осаждаемый металл	Период следования разрядов, мс	Длительность разрядов, мс	Продолжительность осаждения, с	Осаждаемый металл	Период следования разрядов, мс	Длительность разрядов, мс	Продолжительность осаждения, с
Ст/Al/Ti(а)	Аргон	Алюминий	1	0,5	90	Титан	1	0,3	90
Ст/Al/Ti(в)	Воздух	Алюминий	1	0,5	60	Титан	1	0,4	60
Ст/Ti/Al(а)	Аргон	Титан	1	0,5	90	Алюминий	1	0,3	90
Ст/Ti/Al(в)	Воздух	Титан	1	0,5	80	Алюминий	1	0,5	60

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для получения алюминидов титана поверх алюминиевого покрытия был нанесен титан, а на титановое покрытие – соответственно алюминий. Для исследований отбирались образцы, обладающие наименьшей шероховатостью и наибольшей сплошностью. Параметры их получения указаны в табл. 1.

Кинетика изменения масс электродов при комбинированном осаждении металлов имела особенность, а именно если нанесение первого слоя из титана или алюминия, как правило, приводило к увеличению массы катода, то при осаждении следующего слоя значительный привес стальной подложки не наблюдался (рис. 4). В некоторых случаях происходил обратный процесс – масса катода снижалась, хотя металл на его поверхность переносился, о чем свидетельствуют данные химического анализа. Максимального привеса катода удалось достичь в случае схемы осаждения «первый слой – титан, второй слой – алюминий» в воздухе. При этом средняя толщина покрытия была в 2–4 раза больше по сравнению с другими комбинациями (табл. 2).



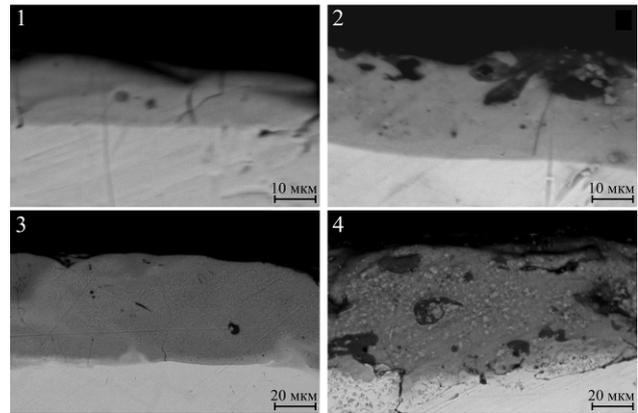
**Рис. 4.** Изменение массы катода из стали 35 в процессе последовательного осаждения титана и алюминия: 1 – Ст/Al/Ti (а); 2 – Ст/Al/Ti (в); 3 – Ст/Ti/Al (а); 4 – Ст/Ti/Al (в).

**Таблица 2.** Характеристики полученных покрытий

№ п/п	Образец	Средняя толщина, мкм	Средняя микротвердость, ГПа	Износостойкость, $10^3 \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
1	Ст/Al/Ti(а)	31	10,5	2,2
2	Ст/Al/Ti(в)	40	9,1	3,8
3	Ст/Ti/Al(а)	21	7,9	3,4
4	Ст/Ti/Al(в)	82	6,8	5,0

На СЭМ изображениях поперечных сечений полученных образцов с покрытиями отчетливо видно, что осажденные поверхностные слои по структуре отличаются от материала основы

(рис. 5). Однако покрытия не являются двухслойными, хотя они созданы в два этапа при осаждении металлов разной плотности. Это свидетельствует о достаточно интенсивном перемешивании металлов в расплавленном состоянии, несмотря на малую площадь и короткую продолжительность каждого акта электроразрядного воздействия. По данным электронного микронзондового анализа основные элементы (Al, Ti и Fe) распределены по глубине практически равномерно, и лишь у самой границы между покрытием и основой можно различить небольшое повышение содержания металла как остаточный признак первого слоя (рис. 6).



**Рис. 5.** СЭМ изображения сечений образцов: 1 – Ст/Al/Ti (а); 2 – Ст/Al/Ti (в); 3 – Ст/Ti/Al (а); 4 – Ст/Ti/Al (в).

В покрытии Ст/Al/Ti(а) концентрации алюминия и титана примерно одинаковые ~ 40 ат.%. В остальных покрытиях концентрация Al составляет около 60–70 ат.%, что в 2–6 раз больше, чем Ti. На сечении покрытия Ст/Ti/Al(а) можно различить (рис. 5, фото 3) мелкозернистую структуру с поперечным размером 0,5–1 мкм. По сравнению со слоями, полученными в аргоне, микроструктура электроискровых покрытий, осажденных в воздухе, менее однородна. Более темные области, изображенные на рис. 5 (фото 2, 4), имеют меньшую плотность и по химическому составу соответствуют оксиду алюминия, более светлые – нитриду титана. В покрытиях наблюдаются микротрещины, которые образуются под действием остаточных напряжений, возникающих в неоднородном материале как следствие высоких скоростей нагрева и охлаждения. Трещины распространяются, как правило, либо вдоль границы между покрытием и стальной основой, либо направлены к поверхности образца.

Рентгеновские дифрактограммы двойных покрытий показаны на рис. 7. В результате их анализа установлено, что при нанесении титана поверх алюминиевого слоя в аргоне образуется алюминид титана  $\text{TiAl}_3$ . Однако титан присутствует в покрытии Ст/Al/Ti(а) как отдельная фаза из-за его плохой растворимости в сплавах

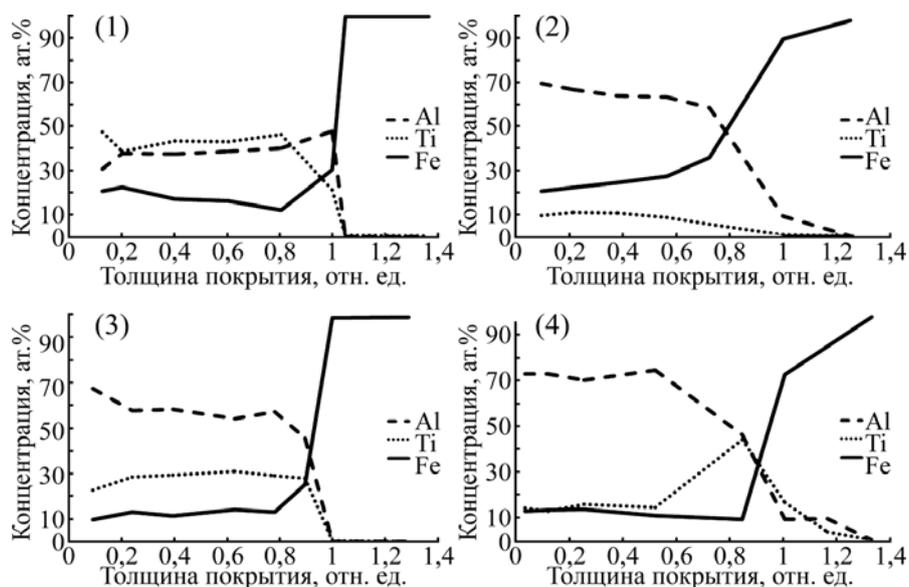


Рис. 6. Распределение элементов по глубине, приведенной к толщине покрытия, в образцах: 1 – Ст/Al/Ti (а); 2 – Ст/Al/Ti (в); 3 – Ст/Ti/Al (а); 4 – Ст/Ti/Al (в).

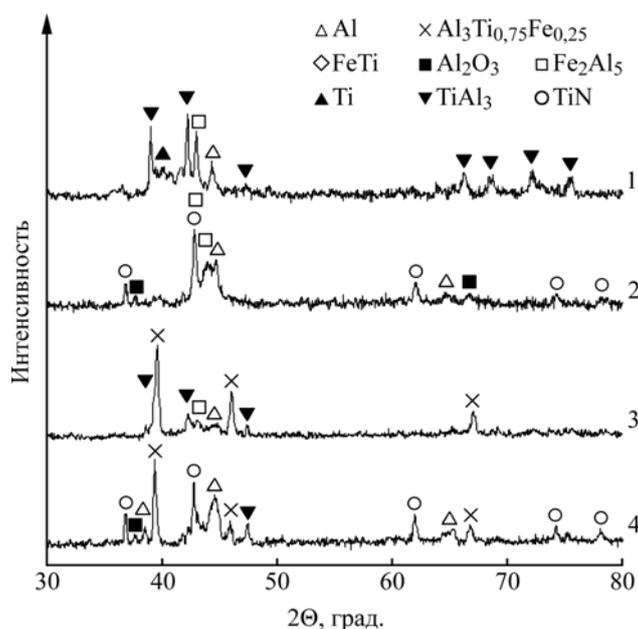


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы покрытий: 1 – Ст/Al/Ti (а); 2 – Ст/Al/Ti (в); 3 – Ст/Ti/Al (а); 4 – Ст/Ti/Al (в).

Fe-Al [17]. Кроме того, от первого слоя остается алюминид железа  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , близкий по составу исходному  $\text{FeAl}_3$ . Если проводить аналогичное осаждение в воздухе, то при переносе титан активно взаимодействует с азотом в условиях протекания электрических разрядов, и формируемое покрытие содержит нитрид титана. Алюминиды титана в Ст/Al/Ti(в) не удалось достоверно обнаружить с помощью рентгеновской дифрактометрии, хотя соотношение между атомной концентрацией алюминия и титана близко к 3 (рис. 6). При другой последовательности осаждения металлов, когда на сталь вначале наносят алюминий, а затем – титан, в поверхностном слое образуются интерметаллиды  $\text{TiAl}_3$  и его аналог  $\text{Al}_3\text{Ti}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ , в котором часть атомов титана замещена железом. Рентгенограммы образцов

Ст/Ti/Al(а) и Ст/Ti/Al(в) схожи. С той лишь разницей, что в полученном в воздухе покрытии дополнительно присутствуют нитрид  $\text{TiN}$  и оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Микротвердость была определена по методу Виккерса при нагрузке 0,5Н на различных участках поверхности образцов с покрытиями. Результаты измерений показали, что микротвердость полученных покрытий в 3–4,5 раза выше, чем у стальной основы (табл. 2). Наибольшее значение  $\text{HV}$  имеет модифицированная поверхность образца Ст/Al/Ti(а), в котором содержание титана более высокое по сравнению с остальными. Испытания на микроабразивный износ по схеме

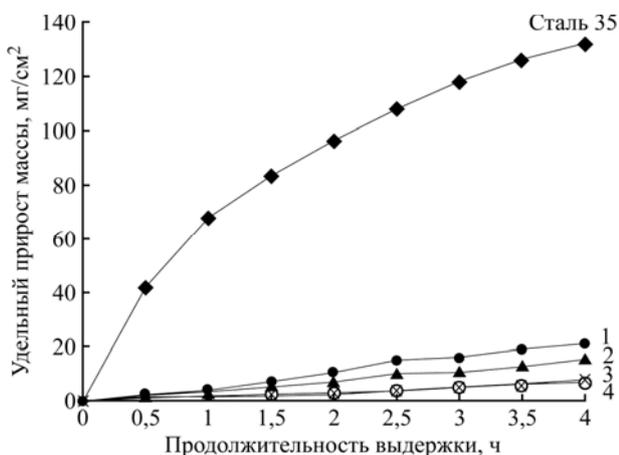


Рис. 8. Термогравиметрические кривые изотермического окисления стали 35 и образцов с покрытиями: 1 – Ст/Al/Ti (а); 2 – Ст/Al/Ti (в); 3 – Ст/Ti/Al (а); 4 – Ст/Ti/Al (в). Температура – 800°C.

«шар – плоскость» были выполнены при скорости вращения 90 об/мин. Износостойкость рассчитывалась на основании экспериментальных данных по формуле

$$W = \Delta V / (l \cdot N),$$

где  $\Delta V$  – объем изношенного участка;  $l$  – длина пути трения;  $N$  – нагрузка. В проведенных испытаниях  $N = 0,2Н$  и  $l = 30$  м. Полученные значения износостойкости представлены в табл. 2. Из нее видно, что созданные в воздухе покрытия имеют более высокое сопротивление износу по сравнению с образцами, полученными в аргоне. Данные результаты можно объяснить присутствием в них нитрида титана, который широко используется для повышения стойкости режущего инструмента.

Наиболее высокой износостойкостью обладало покрытие, полученное путем осаждения титана на сталь с последующим нанесением алюминия в воздухе, однако она только в 1,5 раза превышала износостойкость стальной подложки. Это объясняется тем, что основу полученных двойных покрытий, как правило, составляет интерметаллид  $TiAl_3$ . Он менее плотный и прочный среди других интерметаллидов системы Ti-Al, таких как  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ , и имеет большую ценность в качестве материала для защиты от высокотемпературной коррозии [1]. В ходе термических испытаний было установлено, что при продолжительном нагреве образцов с покрытиями при температуре 800°C в воздушной среде их массы постепенно увеличивались (рис. 8). Как показал рентгенофазовый анализ, приращение массы обусловлено образованием оксида железа (III), о чем свидетельствует наличие соответствующих рефлексов на дифрактограммах всех испытанных образцов (рис. 9). Также замечено, что при нагреве образцов происходят фазовые изменения, в результате которых тройной ин-

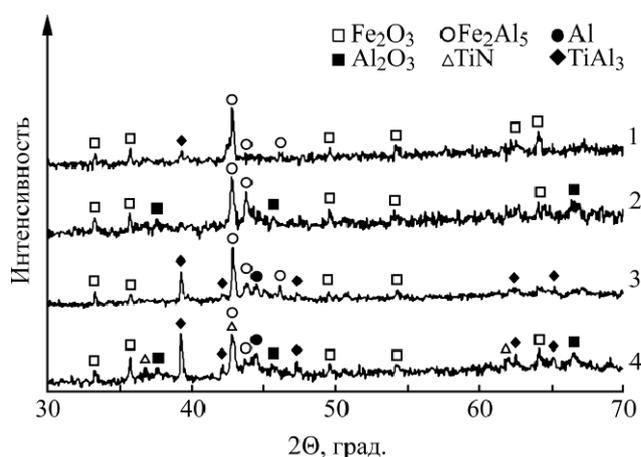


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы покрытий после выдержки в течение 4 ч при 800°C: 1 – Ст/Al/Ti (а); 2 – Ст/Al/Ti (в); 3 – Ст/Ti/Al (а); 4 – Ст/Ti/Al (в).

терметаллид  $Al_3Ti_{0,75}Fe_{0,25}$  модифицируется в алюминид титана  $TiAl_3$ . В целом термические испытания показали, что защитные покрытия снижают скорость окисления стали в 3,4–6,5 раза, при этом удельный прирост массы снижается в 11–16 раз. Наиболее высокой жаростойкостью обладают интерметаллидные покрытия Ст/Ti/Al(а) и Ст/Ti/Al(в) из-за повышенного содержания интерметаллида  $TiAl_3$ .

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что при электроискровом нанесении алюминия в качестве первого слоя и титана в качестве второго на сталь 35 в аргоне первоначально формируется интерметаллид  $FeAl_3$ , а затем –  $TiAl_3$ . При обратной комбинации осаждения металлов вначале образуются  $FeTi$  и  $Fe_2Ti$ , а потом осаждение алюминия поверх данного титанового покрытия приводит к образованию интерметаллидов  $TiAl_3$  и  $Al_3Ti_{0,75}Fe_{0,25}$ , причем в большем количестве. Таким образом, в полученных покрытиях количественное соотношение между алюминием и титаном смещено в сторону первого. Для образования других интерметаллидов системы Ti-Al необходимо увеличить концентрацию титана в покрытиях. Скорее всего, этого можно будет добиться, увеличив относительное время нанесения титана либо многократно повторив цикл осаждения титана и алюминия. Данные предположения требуют проверки и являются целью наших дальнейших исследований.

Примечательно, что распределение Ti и Al по глубине покрытий достаточно однородно. Это свидетельствует об их интенсивном перемешивании, несмотря на то что металлы осаждались в два этапа. Для полученных в воздухе интерметаллидных покрытий характерно наличие нитри-

да титана и оксида алюминия, что повышает микротвердость и износостойкость поверхностных слоев. Образцы с интерметаллидными покрытиями имеют жаростойкость, превышающую жаростойкость стали 35 в 11–16 раз, что говорит о перспективности их практического использования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проект 12-1-П8-02 «Физико-химические закономерности формирования ультрамелкодисперсных и наноструктурных композиционных материалов и покрытий на основе алюминидов титана и исследование их свойств»).*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Leyens C., Peters M., Kaysser W.A. Intermetallic Ti-Al Coatings for Protection of Titanium Alloys: Oxidation and Mechanical Behavior. *Surf Coat Tech.* 1997, **94–95**, 34–40.
- Wu X. Review of Alloy and Process Development of TiAl Alloys. *Intermetallics.* 2006, **14**, 1114–1122.
- PalDey S., Deevi S.C., Alford T.L. Cathodic Arc Deposited thin Film Coatings Based on TiAl Intermetallics. *Intermetallics.* 2004, **12**(7–9), 985–999.
- Budilov V., Kireev R., Kamalov Z. Intermetallic Products Formed by Joint Cold Cathode Vacuum Arc Sputtering of Titanium and Aluminium. *Mater Sci Eng A.* 2004, **375–377**, 656–660.
- Setsuhara Y., Ohsako H., Makino Y., Miyake S. Synthesis of Ti-Al Alloys by Ion-beam-enhanced Deposition. *Surf Coat Tech.* 1994, **66**, 495–498.
- Kurzina I.A., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P. et al. Influence of Ion Implantation on Nanoscale Intermetallic-phase Formation in Ti–Al, Ni–Al and Ni–Ti Systems. *Surf Coat Tech.* 2007, **201**, 8463–8468.
- Adachi S., Nakata K. Improvement of Adhesive Strength of Ti–Al Plasma Sprayed Coating. *Surf Coat Tech.* 2007, **201**, 5617–5620.
- Ротштейн В.П., Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А. и др. Синтез поверхностных сплавов на основе  $Ti_3Al$  и TiAl путем импульсного электронно-пучкового плавления системы Al(пленка)/Ti(подложка). *Письма в ЖТФ.* 2011, **37**(5), 72–80.
- Hirose A., Ueda T., Kobayashi K.F. Wear and Oxidation Properties of Titanium Aluminides Formed on Titanium Surface by Laser Alloying. *Mater Sci Eng A.* 1993, **160**(1), 143–153.
- Guo B., Zhou J., Zhang S. et al. Phase Composition and Tribological Properties of Ti–Al Coatings Produced on Pure Ti by Laser Cladding. *Appl Surf Sci.* 2007, **253**, 9301–9310.
- Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р. Электроискровое легирование металлических поверхностей. *ЭОМ.* 1977, (3), 12–16.
- Верхотуров А.Д. *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании.* Владивосток: Дальнаука, 1995. 282 с.
- Jamnapara N.I., Frangini S., Avtani D.U. et al. Microstructural Studies of Electrospark Deposited Aluminide Coatings on 9Cr Steels. *Surf Eng.* 2012, **28**(9), 700–704.
- Frangini S., Masci A. Intermetallic FeAl Based Coatings Deposited by the Electrospark Technique: Corrosion Behavior in Molten (Li+K) Carbonate. *Surf Coat Tech.* 2004, **184**, 31–39.
- Heard D.W., Brochu M. Development of a Nanostructure Microstructure in the Al–Ni System using the Electrospark Deposition Process. *J Mater Process Technol.* 2010, **210**, 892–898.
- Пячин С.А., Бурков А.А., Комарова В.С. Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2013, (6), 16–24.
- Ghosh G. Aluminium–iron–titanium. In book: Landolt-Bornstein. *New Series. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology/ Group IV: Physical Chemistry. Vol. 11D1: Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data.* Part I. Subvolume D. Springer: Berlin-Heidelberg-New York. 2008. P. 223–257.

Поступила 27.11.13

#### Summary

This paper deals with the formation of titanium aluminide coatings by the electrospark deposition and the investigation of their properties. The coatings were prepared by the sequential deposition of titanium and aluminum onto steel 35 in various atmospheres (argon, air). It has been established that intermetallics  $TiAl_3$  and  $Al_3Ti_{0.75}Fe_{0.25}$  are formed as a result of the doping of the surface layer on the steel substrate. The preferred deposition arrangement is "titanium–aluminum". Titanium nitride and aluminum oxide have been detected in the coatings deposited in air. The protective coatings allowed us to increase the wear resistance of the steel substrate 3–4 times and the heat resistance – 11–16 times.

*Keywords: electrospark deposition, titanium, aluminum, intermetallic, wear resistance, heat resistance.*

# Investigation of Tribological Properties of Carbide Coatings Deposited by Electrospark at Piezoelectric Tribocontact

J. Padgurskas<sup>a</sup>, A. Žunda<sup>a</sup>, R. Rukuiža<sup>a</sup>, A. Andriušis<sup>a</sup>, V. Mihailov<sup>b</sup>, D. Metrikaitė<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Power and Transport Machinery Engineering,  
Aleksandras Stulginskis University,*

*Studentu 15, Akademija LT-53362, Kaunas, Lithuania,*

*e-mail: [juzas.padgurskas@asu.lt](mailto:juzas.padgurskas@asu.lt), [raimundas.rukuiza@asu.lt](mailto:raimundas.rukuiza@asu.lt)*

<sup>b</sup>*Laboratory of Electroerosion for Materials Treatment and Corrosion Protection,  
Institute of Applied Physics,*

*5, Academiei str., Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova*

Investigations presented in this paper were carried out using an originally designed rotary piezoelectric motor of a standing wave tribotester. Test conditions, such as the normal force value in the friction pair, the rotor stop torque value, and the test duration can be programmed and changed in a desirable mode. The rotating speed, covered distance and loading torque of a piezo actuator were measured. Two different coatings (WC-Co8 and TiC15-Co6) were tested as the rotor friction surface and the wear of friction pairs (rotor, counter body) was evaluated after the tests. Investigations reveal an incidental advantage of output parameters of the piezo actuator with the TiC15-Co6 coating on the friction pair. Besides, high hardness of carbide surfaces requires paying more attention to the wear resistance of the frictional material of the counter body.

*Keywords: piezo actuator, friction pair, coating, WC-Co8, TiC15-Co6, wear, rotating speed.*

УДК 621.983.073.048.7:621.373.826.11

## INTRODUCTION

Piezoelectric actuators are considered to be micro-engines of the 21<sup>st</sup> century. They are used in precise positioning equipment where high accuracy is required. This property is very important in such application areas as medical technologies, measurement techniques, space engineering, etc. Modern high-tech technologies enable easy automation of small-size and precise details manufacturing. Assembly of such components is taking place at the scale of microns [1, 2].

Regardless of the application, the efficiency of friction joints depends on the mechanical properties (hardness, brittleness, and elasticity), surface roughness and operation conditions (load, speed, presence of lubrication, etc.). Tribological processes in the friction contacts of such actuators are very important. Their investigation is complicated because of high frequency vibrations – up to 500 kHz and higher, [3] and low amplitude of motion – up to 10 μm [4, 5]. The efficiency of a piezoelectric actuator friction pair is influenced by roughness and hardness of surfaces in contact. The wear of the counter-body is a very important characteristic for the longevity of friction pair because piezoelectric ceramic materials are very hard. When the counter-body is too soft, its roughness reduces significantly and a wear spot appears in the contact zone [6, 7]. Interaction of the friction pair materials in the contact zone is worth studying with the aim of finding efficient solutions of this problem.

Dynamic properties of piezoelectric ultrasonic motors depend on the optimum frictional materials. A piezo-ceramic contact with widely used materials, such as steel, alumina, copper, bronze, cause the surface wear of a softer counter-body [2, 8, 9, 10]. Interaction of such materials requires investigations of tribological processes in the contact zone and finding possible solutions of this problem by using suitable coatings that can strengthen the friction surfaces. The surface roughness and hardness parameters could be controlled by using metal carbides and oxides, ceramic, and other tribo-active materials [2, 8, 9].

Tungsten and titanium carbides, such as WC-Co8 and TiC15-Co6, have unique physical and mechanical properties, which makes them attractive for the manufacturing of electrodes used in the electrospark welding (ESW) for the formation of surface layers of different functional purposes. This process is based on the phenomenon of the polar transport of the anode material (treating electrode) on the cathode surface (workpiece), when the electrical impulse discharges in the gas medium [11]. The ESW is characterized by an opportunity of usage of any conductive material, by easy implementation, low power consumption, high adhesion strength of the deposited layers to the substrate, etc. Comprehensive research was carried out on the processes of formation of coatings, including the use of electrode materials based on alloys of tungsten and titanium carbides with the cobalt binder. Those coatings have high hardness, wear, and abrasion resistance, but

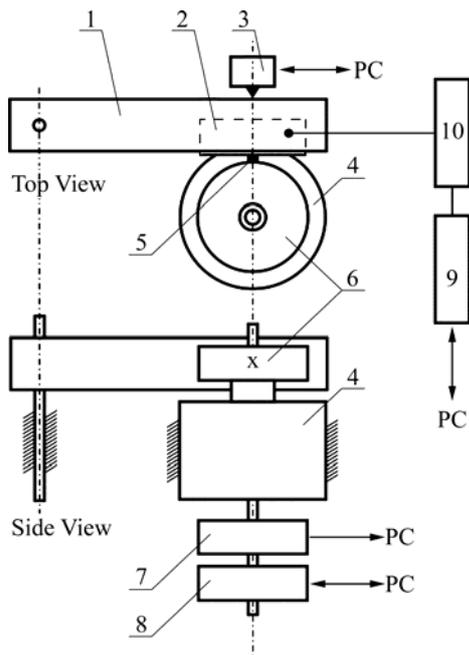
they have limited use in friction joints because of a high friction coefficient [12, 13]. However, this disadvantage apparently can be advantageous in circumstances where there is a need for a higher friction coefficient. Such operation surfaces are required in piezoelectric actuators which can efficiently function at a high friction torque and are highly wear resistant.

Tribological properties of rotary piezoelectric motors of a standing wave type were investigated in this study when the friction pair of a piezoelectric actuator consists of the rotor surface with the coatings of titanium ( $\text{TiC}_{15}\text{-Co}_6$ ) and tungsten ( $\text{WC-Co}_8$ ) carbides and that of the counter body – of a composite frictional material.

## EXPERIMENTAL DETAILS

### *Testing equipment and operation*

The research was carried out using the originally designed friction bench for investigations of tribological properties of a rotary piezoelectric motor of a standing wave type. A conceptual diagram of the test bench is presented in Fig. 1.



**Fig. 1.** Principal scheme of ultrasonic piezo actuator test equipment: 1 – stator (holder of piezoelectric element); 2 – piezoelectric element; 3 – pneumatic cylinder with load sensor; 4 – air bearing; 5 – friction material element (counter body); 6 – rotor (roller with special contact surface); 7 – revolution counter; 8 – torque sensor with non-contact break; 9 – frequency generator; 10 – voltage amplifier; PC – personal computer.

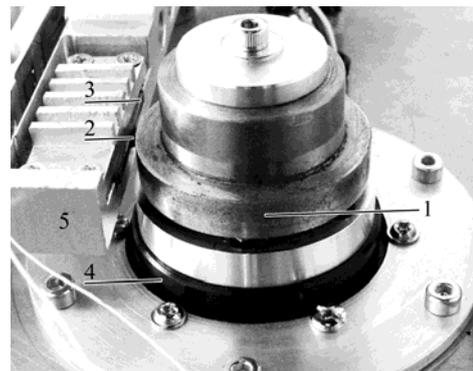
The sinusoidal current of the required amplitude and frequency is supplied from the frequency generator 9 through an amplifier 10 to the piezoelectric element 2, thus exciting there the standing wave effect. So the rotation torque appears in the friction pair between the friction material element 5 and the rotor 6 cylindrical surface.

The optimal excited frequency can be selected semi-automatically according to the maximum rotation speed. To this end, the output of the exciting frequency generator can be regulated using special software by a required step from a selected initial frequency. When the maximum rotating speed is reached, the operation frequency must be adjusted manually by entering a particular value.

The normal load in the friction pair of a piezo contact can be adjusted and sensed automatically as increasing or decreasing by selected steps, as well as continuously during the testing time. The electrical break of a rotor can be switched on/off automatically, so the rotating torque can be measured. The stopping torque can be created by the required steps or continuously, as well as till a deadlock, or in accordance with the adjusted minimal rotating speed. All test modes can be programmed and performed automatically.

### *Materials of friction pair*

The rotors surfaces were covered with two types of carbides –  $\text{TiC}_{15}\text{-Co}_6$  (79% WC + 15% TiC + 6% Co) and  $\text{WC-Co}_8$  (92% WC + 8% Co) deposited by the ESW. Such coatings are up to 100  $\mu\text{m}$  thick and have a heterogeneous structure. Heterogeneity of the coating structure is accounted for by the peculiarity of the formation process. When electrical pulses are passing between the anode (processing electrode) and the cathode (surface), the material of both the vapor and liquid phases is transferred from the anode to the cathode. It intensively interacts with the cathode material and the environment (nitrogen and oxygen), forming on its surface a coating with the properties and structure different from the material of the anode and the cathode.



**Fig. 2.** Tribo-pair: 1 – rotor with coated surface; 2 – counter body; 3 – piezoelectric element; 4 – airbearing; 5 – piezo element holder.

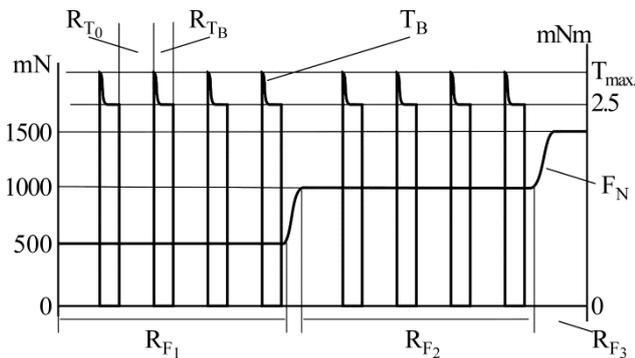
The rotors surfaces were treated mechanically by the diamond flattening after the coating deposition. The Vickers hardness after the processing was 1250 MPa and 932 MPa of  $\text{WC-Co}_8$  and  $\text{TiC}_{15}\text{-Co}_6$ , respectively. The picture of a tribo-pair is presented in Fig. 2.

A prism-shaped counter body 2 was made from a composite frictional material of an automotive brake system M5113. The geometrical dimensions of it were: width – 1.5 mm, length – 2.5 mm and height – 1 mm. The Vickers hardness of the friction material was 145 MPa, the elasticity modulus – 20 GPa.

### Test conditions

The tests of a piezo actuator friction pair were performed changing the normal load in a tribo-contact and applying the rotor brake during testing. Two tests on each of the two coatings were made. An initial normal load of 500 mN was applied during every test; after half of the testing time it increased up to 1000 mN. The rotor brake was applied four times with selected intervals and the run time during every load. The aim of the rotor stopping was to measure the maximum torque, which was performed by the piezo actuator, and to evaluate the rotation speed change at the given 2.5 mNm constant stopping torque. Figure 3 illustrates the principal scheme of test conditions.

Input parameters for the piezo actuator were: DC current – 100 V, exciting frequency of piezo element – 134.37 kHz, range of frequency – sinusoidal, 90°.



**Fig. 3.** Principal scheme of test conditions:  $R_{T0}$  – idle running interval;  $R_{TB}$  – loading torque running interval;  $R_{F1}$ ,  $R_{F2}$ ,  $R_{F3}$  – running with different normal force intervals;  $T_B$  – application of the piezo actuator loading output torque;  $F_N$  – curve of application of normal contact force.

During all tests the data on the normal contact force, loading output torque, rotating speed, and covered distance were recorded.

The microscopic surface analysis and hardness tests were performed. Hardness tests were made using a CSM micro hardness-scratch tester. The changes of friction surfaces were evaluated visually using an optical microscope Nikon Eclipse (magnification rate from x50 to x1000).

## RESULTS AND DISCUSSION

Output parameters, such as the speed and the loading torque, were measured during the tribological tests of a piezo actuator with different rotors

coated by WC-Co8 and TiC15-Co6. The wear of the friction pairs was evaluated after the tests.

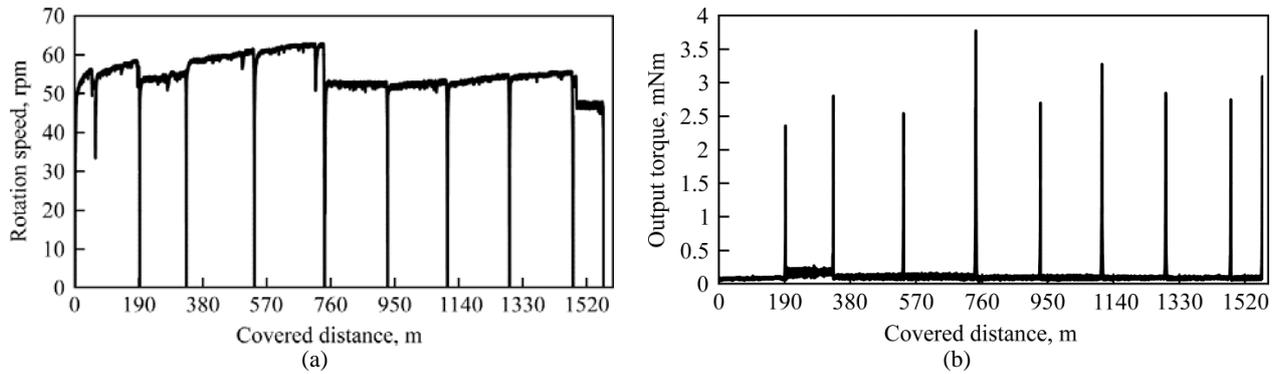
The analysis of the test results shows that the speed and the output torque of a piezo actuator with the rotor coated with the WC-Co8 carbide layer were lower under the same test conditions comparing to those with the TiC15-Co6 coating (Figs. 4 and 5).

The rotation speed was unstable for both coatings under the normal force of the piezo contact  $F_N = 500$  mN. The rotation speed was increasing steadily, up to 63 rpm, during the entire first phase, at  $F_N = 500$  mN, when using the coating WC-Co8 (Fig. 8a, the covered distance up to 760 m). The rotation speed decreased to 54 rpm, when braking with the normal force of  $F_N = 1000$  mN was applied, and later decreased to 48 rpm when the contact force went up to  $F_N = 1500$  mN. The rotation speed has reached the maximal value of 80 rpm after 180 m run of the initial phase, when using TiC15-Co6 coating (Fig. 9a). The rotation speed decreased to an average value of 68–69 rpm after that, but it did not decrease after applying a higher contact force and remained stable at the level of 69–72 rpm. Only after applying the normal force  $F_N = 1500$  mN, the rotation speed decreased to 64 rpm.

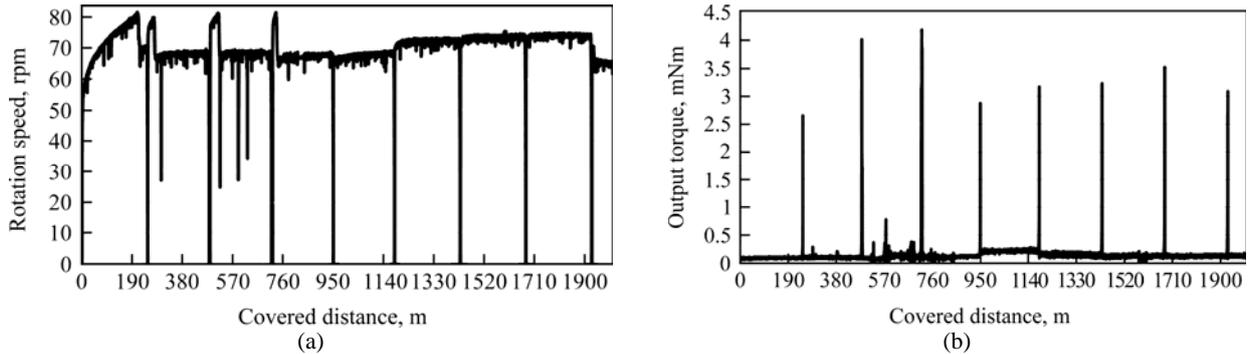
In both cases, a gradual increase of the speed up to the maximum value can be explained by the surface running-in phenomenon, which in many cases depends on the initial roughness and the hardness ratio of contacting surfaces. This period takes longer for the harder surface of the WC-Co8 coating (up to 550–700 m covered distance) and shorter for the softer surface of the TiC15-Co6 coating (200 m run). Instability of the rotation speed during separate loading phases could be related to the peculiarities of a rotor with the ESW coatings, which are of high roughness and disparities of the surface. It could also be the cause of the irregularity of the output torque (Figs. 4b and 5b).

The analysis of the rotor speed variation in Figs. 4 and 5, when a zero or 2.5 mNm constant loading torque of a piezo actuator (according to the test conditions in Fig. 3) is applied, shows that those speed fluctuations were not periodically recurring during one full revolution. Therefore, it is possible to conclude that the speed inequality and complete stop of the piezo actuator is caused not by the parameters of the piezo element but by the mechanical-tribological factors in the friction pair.

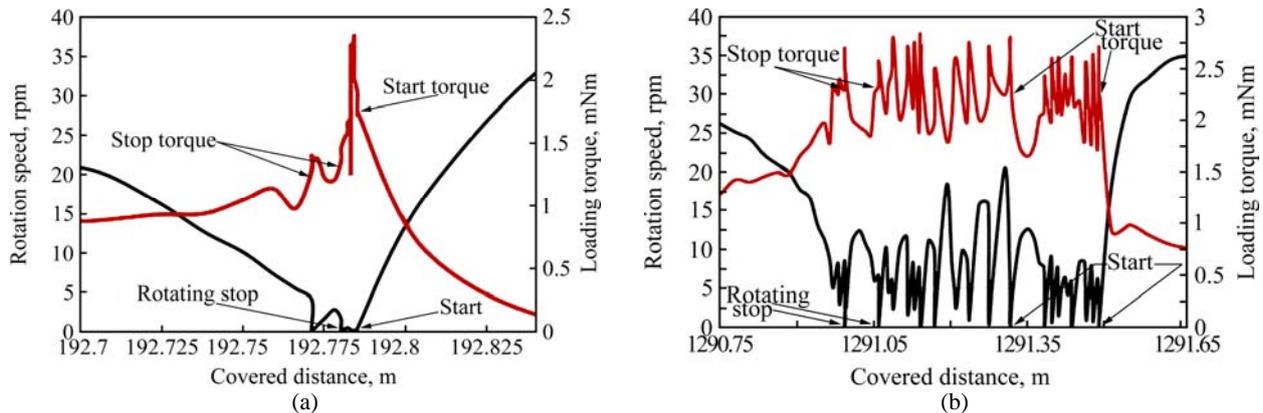
This is why it was necessary to analyse the speed/torque dependency curves at the period of the actuation and release under the conditions of loading of the piezo actuator. It contributes to clearing the loading possibilities of a piezo actuator. Figure 6 presents the typical speed/torque curves at the loading of the piezo actuator with the rotor coated by



**Fig. 4.** Typical curves of piezo actuator operation using rotor surface with WC-Co8 coating: (a) rotation speed; (b) output torque.



**Fig. 5.** Typical curves of piezo actuator operation using the rotor surface with TiC15-Co6 coating: (a) rotation speed; (b) output torque.



**Fig. 6.** Change of rotating speed and loading torque during test of rotor with WC-Co8 at actuation and release moment of loading at normal contact force of: (a) 500 mN; (b) 1000 mN.

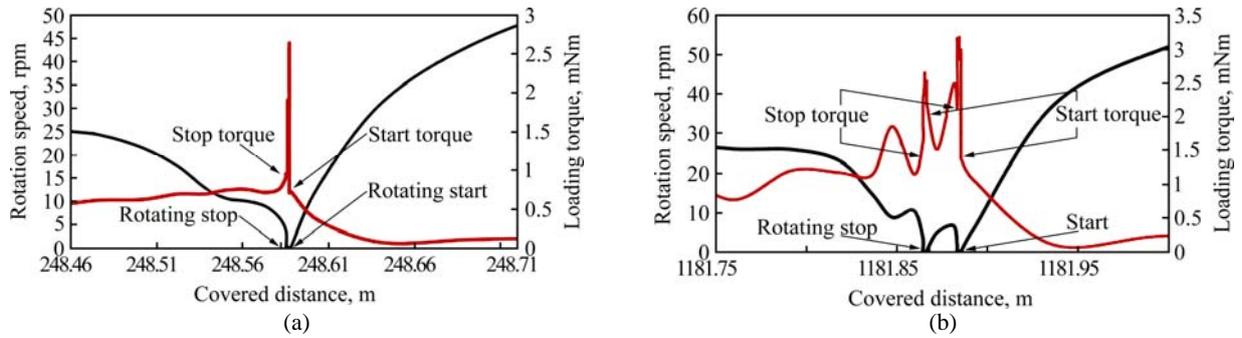
WC-Co8, and Fig. 7 displays the speed/torque curves of the rotor coated by TiC15-Co6.

The loading procedure and its recording are important for understanding of the rotation speed behaviour. At the beginning, loading is applied up to reaching the maximal output torque, which is recorded when the rotation decreases to a minimal value (in this case, up to 18% of the maximum speed). It means that it is not the maximal braking output torque that is recorded, so the rotor should not stop completely. A full stop of the rotor indicates that a constant reliable contact is not assured between the friction surfaces. This is illustrated also by the fact that braking of the output torque has different values (see Figs. 6 and 7).

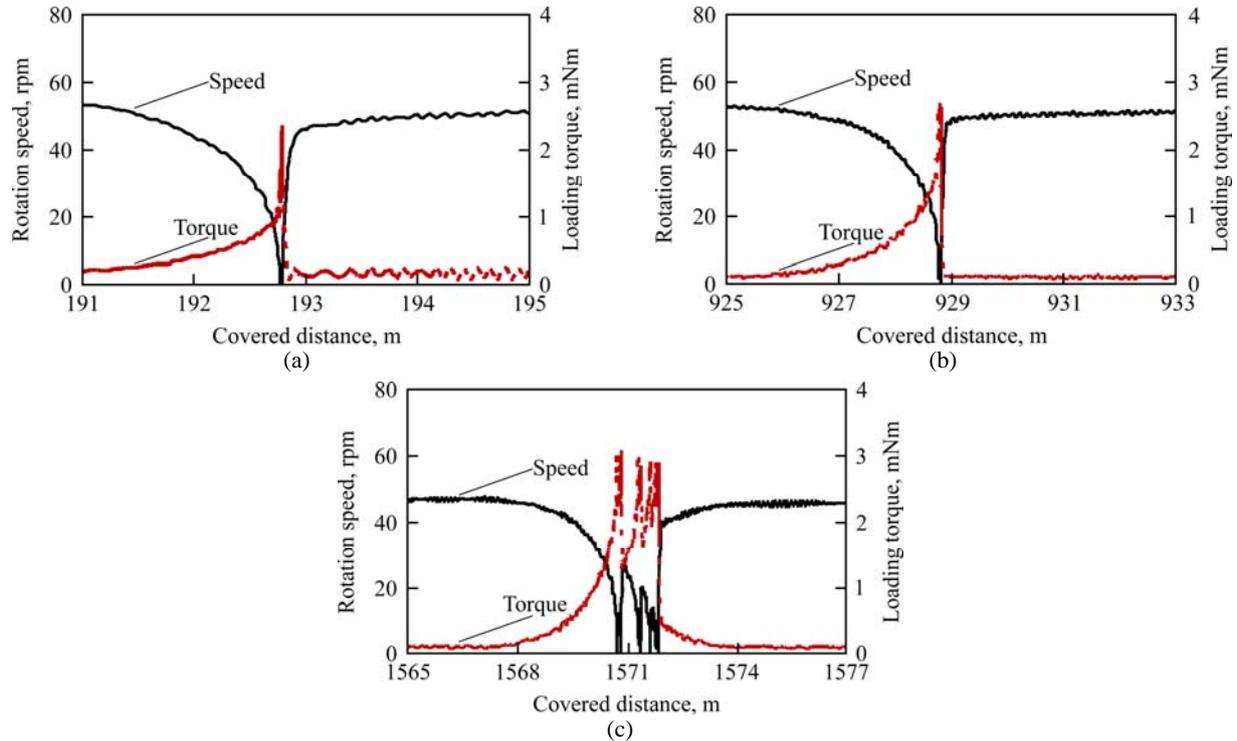
The tests of the rotor with the WC-Co8 coating show that the piezo actuator begins to slow down and then stops at the ca 1.3 mNm loading torque,

when the normal contact force is 500 mN. Releasing the loading, the rotor begins to rotate at the 1.7 mNm loading torque value (Fig. 6a). At the 1000 mN normal contact force, the stop and start of the rotation takes place when the output torque values start ranging at about 2.25 mNm (Fig. 6b).

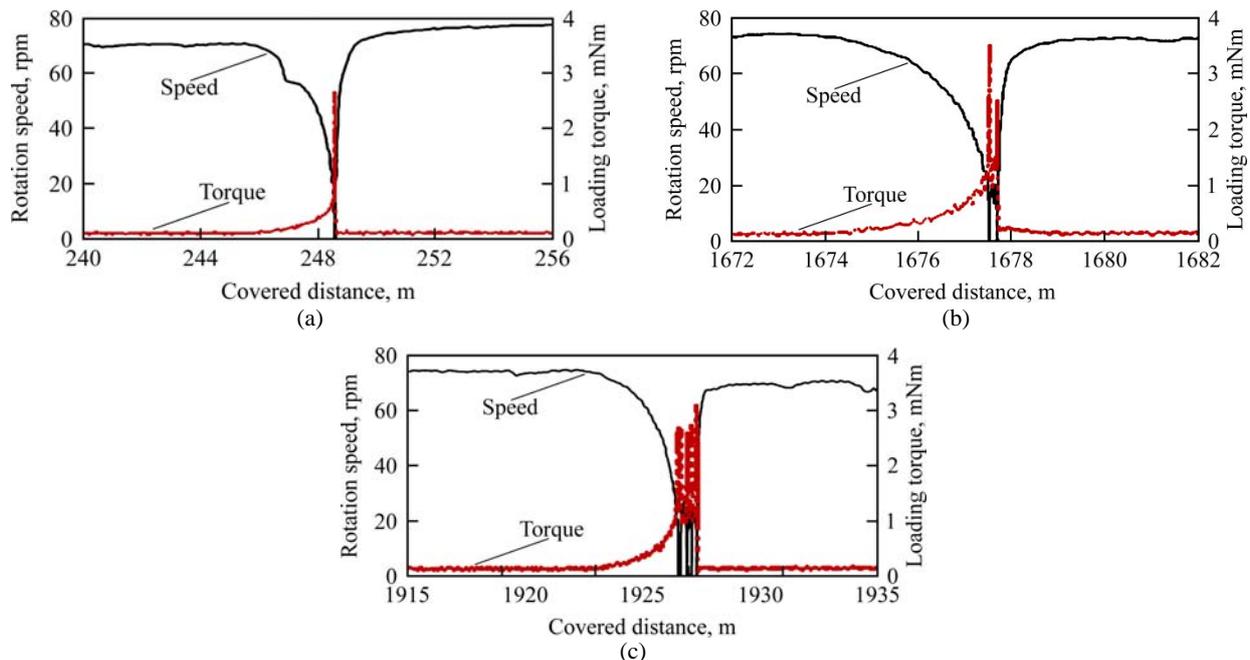
The values of the output braking torque were significantly lower when the rotor with the TiC15-Co6 coating was loaded (Fig. 7). When the normal force of a tribo-contact was 500 mN, the value of the stopped rotor loading torque was 0.9 mNm. After stopping, the rotor began to spin at a higher output torque – on ca 0.7 mNm (Fig. 7a). When the normal contact force is raised up to 1000 mN, the complete stop of the rotor occurs when loading reaches 1.5–2 mNm, and rotation starts at the release of loading up to 1–1.4 mNm (Fig. 6b).



**Fig. 7.** Change of rotating speed and loading torque during test of rotor with TiC15-Co6 at actuation and release moment of loading when normal contact force is: (a) 500 mN; (b) 1000 mN.



**Fig. 8.** Correlation of rotation speed and loading torque change during test of the piezo actuator rotor with WC-Co8 coating when normal contact forces are: (a) 500 mN; (b) 1000 mN; (c) 1500 mN.



**Fig. 9.** Correlation of rotation speed and loading torque change during test of the piezo actuator rotor with TiC15-Co6 coating when normal contact force is: (a) 500 mN; (b) 1000 mN; (c) 1500 mN.

The period of a steady rise of the loading and its correlation with the changing speed is an especially important dependency for operation of a piezo actuator. Figures 8 and 9 show that a steady rotation speed does not depend on the applied contact load and it is different for rotors with WC-Co8 and TiC15-Co6 coatings. The unloaded piezo actuators with WC-Co8 coating run at 50–53 rpm, while the speed of the rotors with TiC15-Co6 coating is 70–75 rpm. However, at the increase of the loading there is a limit until the output torque and the rotation speed are stable. This limit is close to the 20 rpm rotation speed for all three versions of the contact loading for both rotor coatings.

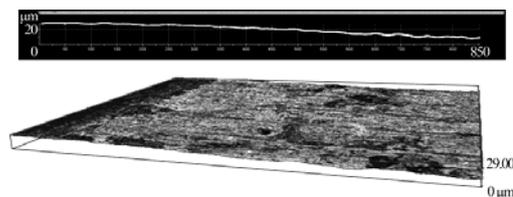
The graphs in Fig. 8 tell us that when using the rotor with the WC-Co8 coating, the output loading reaches the value of 0.9 mNm at the 500 mN contact force and the 20 rpm rotation speed. At the output loading at 1000 mN it is 1.4–1.6 mNm and at 1500 mN – 1.8–2.0 mNm. It means that it is possible to increase the output torque twice when increasing the contact force from 500 to 1500 mN. Taking into account a higher reference speed, the increase of the output torque is slightly lower, e.g., at 40 rpm the same rise of the contact force causes the 60% higher output torque.

Speed/torque graphs of the rotor with the TiC15-Co6 coating (Fig. 9) demonstrate that at the reference speed of 20 rpm the output loading is 0.6 mNm at the 500 mN contact force. The output loading is 1.2 mNm at the 1000 mN contact force, and 1.3–1.4 mNm at 1500 mN.

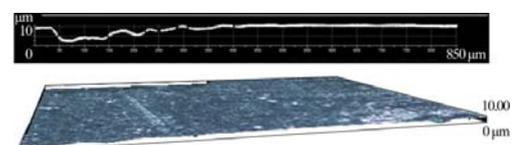
The trends of the rotation speed and loading torque show that the unloaded piezo actuator with rotor coated by TiC15-Co6 operates at 10–20% higher rotation speed comparing with WC-Co8 coating rotor. However, the piezo actuator with WC-Co8 coating rotor can be loaded 1.5 times more in the range of the stable speed/torque at 20 rpm.

The analysis of the piezo actuator operation shows that the normal contact force is inversely proportional to the rotation speed. In the loading regime, the output torque is directly proportional to the contact force.

The microscopic analysis of friction surfaces reveals that the surface of the counter body abraded most significantly. Figures 10 and 11 are, in fact, 3D pictures and profiles of the frictional material counter bodies with carbide coating surfaces. The wear scars and ripples (axes pass through the rotation direction of the rotor) are seen on the surface of the frictional material. The profiles show an average 20  $\mu\text{m}$  depth pitting on the surface of the frictional block when it operates with the WC-Co8 coating (Fig. 10). The depth of pits is lower (10  $\mu\text{m}$ ) when the block operates with the TiC15 coating (Fig. 11).

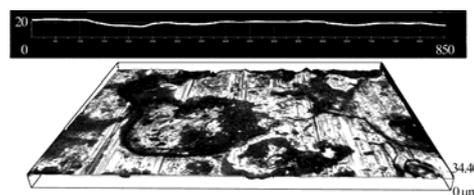


**Fig. 10.** Surface of counter body after friction test with WC-Co8-coated rotor surface. Rotation direction is left to right.

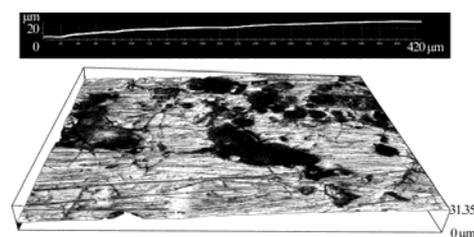


**Fig. 11.** Surface of counter body after friction test with TiC15-Co6-coated rotor surface. Rotation direction is left to right.

Surface pictures and profiles of WC-Co8 and TiC15-Co6 coatings are displayed in Figs. 12 and 13, respectively. No wear traces were observed on much harder rotor surfaces with the carbide coatings. A common property of the surfaces of both coatings is that they are not smooth. A peculiarity of the ESW is that on the surface the craters are formed that are not smoothed by the diamond flattening of the surface. The craters depths were from 1 to 3  $\mu\text{m}$  and diameters – 10–350  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 12.** WC-Co8-coated rotor surface. Sliding direction is from right to left.



**Fig. 13.** TiC15-Co6-coated rotor surface. Sliding direction is from right to left.

High asperities and presence of the craters on the coating surface can explain the instability of the rotation speed (Figs. 4a and 5a). The size of craters is similar to the contact area of the counter body. Therefore, the rotor surface was not always contacting equally with the surface of the counter body.

Those coated surface irregularities cause the fluctuations of the rotation speed and of the output torque during the loading of a piezo actuator. The number of craters on the surface of the WC-Co8 coating was higher and they were also wider (Fig. 12). It could be the reason why the rotation speed and the output torque were less stable with the WC-Co8 rotor (Fig. 6) compared to the loading of

the rotor with the TiC15-Co6 coating under identical conditions.

Comparison of the operation of differently coated rotors show that the rotor with a harder and rougher WC-Co8 coating ensures a higher output torque of the piezo actuator (Fig. 8). However, such coatings cause higher wear of the counter body (Fig. 9) and instability of both the speed and the torque. Consequently, the rotation speed is decreasing with the covered distance. The TiC15-Co6-coated rotors can achieve a more stable and longer-lasting rotation speed due to lower wear of a counter body, but such piezo actuators have lower loading possibilities.

### CONCLUSIONS

An increase in both the speed and the output torque up to their maximum values at the beginning of the tests can be explained by the surface running-in phenomenon, when the surfaces should run-in up to the optimal contact area of the surfaces is formed. It takes longer for harder surfaces (WC-Co8 coating) and shorter for softer surfaces (TiC15-Co6 coating).

An unloaded piezo actuator with the TiC15-Co6-coated rotor operates at a 10–20% higher rotation speed compared with the WC-Co8-coated rotor. The piezo actuator with the latter rotor can be loaded 1.5 times more in the range of a stable speed/torque at 20 rpm. However, the structure of this hard and rough coating causes higher wear of the counter body, instability of the speed and the torque, and, consequently, a decreasing trend of the rotation speed.

Investigations show a promising use of carbide coatings for the friction surface of the rotor of a piezo actuator. In future it is desirable to find best coating materials which could ensure the optimal ratio of the rotation speed and loading possibilities of piezo actuators. In addition, a high hardness of carbide surfaces is worth paying more attention to the frictional material of the counter body, which also should be wear resistant enough.

### ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the Research Council of Lithuania (Project TriboPiezo, contract MIP-079/2012).

### REFERENCES

1. Wallaschek J. Contact Mechanics of Piezoelectric Ultrasonic Motors. *Smart Materials and Structures*. 1998, **7**(3), 369–381.
2. Padgurskas J., Kurtinaitis A., Žunda A., Rukuiža R., Andriušis A., Bubulis A., Jankauskas V. Tribological Evaluation of Nano-composite Coatings in Piezoelectric Contact. *J of Vibroengineering*. 2012, **14**(4), 1801–1806.
3. Claeysen F., Belly C., Le Letty R., Bagot M. Dynamic Strain Limits of Amplified Piezo Actuators. *Proceedings 12<sup>th</sup> International Conference on New Actuators and 6<sup>th</sup> International Exhibition on Smart Actuators and Drive Systems*. 14–16 June 2010, Bremen, Germany. PP. 141–144.
4. Kuo W.M., Chuang S.F., Nian C.Y., Tarn Y.S. Precision Nano-alignment System using Machine Vision with Motion Controlled by Piezoelectric Motor. *Mechatronics*. 2008, **18**, 21–34.
5. Wang Z.L. Progress in Piezotronics and Piezophotonics. *Adv mater*. 2012, **24**, 4632–4646.
6. Padgurskas J., Bansevicius R., Žunda A., Rukuiža R., Andriušis A. Investigation of Tribological Properties in Piezoelectric Contact. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(5), 401–407.
7. Padgurskas J., Zunda A., Andriusis A., Metrikaite D., Jankauskas V., Rukuiza R., Bansevicius R. The Effect of Fluorine Oligomer Coatings on the Tribocontacts of a Piezoelectric Actuator. *J of Friction and Wear*. 2014, **35**(1), 1–6.
8. Ko Hyun-Phill, Kim Sangsig, Kim Jin-Sang, Kim Hyun-Jai, Yoon Seok-Jin. Wear and Dynamic Properties of Piezoelectric Ultrasonic Motor with Frictional Materials Coated Stator. *Mater Chem Phys*. 2005, **90**, 391–395.
9. Olofsson J., Lindberg F., Johansson S., Jacobson S. On the Role of Tribofilm Formation on the Alumina Drive Components of an Ultrasonic Motor. *Wear*. 2009, **267**, 1295–1300.
10. Spaltman D., Hartelt M., Woydt M. Triboactive Materials for Dry Reciprocating Sliding Motion at Ultrahigh Frequency. *Wear*. 2009, **266**, 167–174.
11. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 198 с.
12. Коваленко С.В., Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Куценко В.С. Исследование влияния механических параметров механизированной установки для ЭИЛ вращающимся торцевым электродом на формирование поверхностного слоя. *ЭОМ*. 2003, (3), 14–21.
13. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Коневцов Л.А. Электроискровое легирование металлами и керамикой на основе ZrB<sub>2</sub> вольфрамсодержащих твердых сплавов для повышения их работоспособности. *ЭОМ*. 2007, **43**(6), 10–19.

Received 16.07.14

Accepted 28.08.14

### Реферат

В работе представлены результаты исследований трибологических характеристик электроискровых карбидных покрытий (WC-Co8, TiC15-Co6) на испытательном стенде оригинальной конструкции, в котором моделировалась работа пьезоэлектрического двигателя стоячей волны. Этот стенд позволял управлять нагрузкой в пьезоконтакте, нагрузкой пьезодвигателя (крутящим моментом), продолжительностью испытаний, а также регистрировать скорость вращения и путь ротора. Из испытанных двух типов карбидных покрытий более высокие трибологические свойства показали покрытия TiC15-Co6.

*Ключевые слова:* пьезоэлектрическая пара трения, покрытие, WC-Co8, TiC15-Co6, момент нагрузки, скорость вращения.

# Мультифрактальный анализ микроструктур алюминиевых сплавов, обработанных электрогидроимпульсным методом

В. В. Картузов<sup>а</sup>, Я. Ю. Дмитришина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: [vyk@ipms.kiev.ua](mailto:vyk@ipms.kiev.ua)

<sup>б</sup>Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: [dpta@iip.com.ua](mailto:dpta@iip.com.ua)

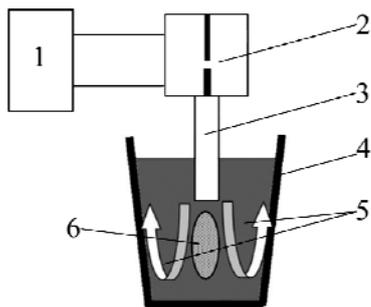
Проведен мультифрактальный анализ изображений микроструктур алюминиевых сплавов, обработанных электрогидроимпульсным методом. Выявлены взаимосвязь мультифрактальных характеристик с механическими свойствами и общие тенденции в формировании структур алюминиевых сплавов при разных режимах и параметрах обработки. Полученные результаты указывают на возникновение структурных преобразований в расплаве в процессе электрогидроимпульсного воздействия и позволяют определить принципы формирования структуры сплава в результате указанной обработки.

*Ключевые слова:* электрогидроимпульсная обработка, алюминиевые сплавы, структура, мультифрактальный анализ.

УДК 519.2:621.9

## ВВЕДЕНИЕ

Электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО) относится к одному из перспективных инструментов влияния на структуру и свойства расплава на предразливочной стадии [1]. Ее задача заключается в генерировании периодически повторяющихся импульсов давления, создаваемых при высоковольтном разряде в воде посредством электроразрядного генератора упругих колебаний (ЭРГУК), и передаче этих импульсов в расплав через волноводно-излучательную систему (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема ЭГИО. 1 – генератор импульсных токов на основе емкостного накопителя; 2 – электроразрядный генератор упругих колебаний; 3 – волновод; 4 – ковш с расплавом; 5 – зоны турбулизации гидродинамических течений; 6 – зона развитой кавитации.

ЭГИО относится к категории многофакторных и многопараметрических технологических методов материаловедения. Это существенно усложняет исследование его воздействия на структуру и свойства расплава, а в итоге – литого изделия, усложняет выбор принципов управления процессами получения качественных отливок. Принцип электрогидроимпульсной обработ-

ки расплава может быть представлен следующим образом. Акустическое поле, генерируемое ЭРГУК, порождает в расплаве гидродинамические течения и мощные акустические волны. Последние вызывают перепад давлений в последнем, что приводит к локальным разрывам сплошности жидкометаллической среды, то есть образованию акустической кавитации. Рост и схлопывание кавитационных пузырьков, как и турбулизация гидродинамических течений, способствуют более интенсивной диссипации энергии в местах их локализации, о чем свидетельствует скачкообразное изменение структуры ближнего порядка и свойств алюминиевых расплавов после ЭГИО [2].

Для изучения сложных стохастических процессов, в том числе и процессов, происходящих во время ЭГИО, чаще всего привлекаются различные вероятностные подходы. В их основе лежат методы статистического анализа случайных величин и функций. В последние годы наряду с этими методами в материаловедении для анализа сложных неравновесных систем и их структур используются методы фрактальной и мультифрактальной параметризации. Они позволяют упростить описание сложных систем с помощью математического аппарата фрактальной геометрии. Мультифракталы отличаются некоторым спектром фрактальных размерностей и как информационные элементы характеризуют процессы структурных перестроек, происходящих под действием внешних условий.

Принципы мультифрактальной параметризации структур достаточно полно описаны автора-

ми [3], поэтому в рамках данной работы излагать их подробно нет необходимости.

Цель работы – проанализировать взаимосвязь мультифрактальных характеристик микроструктур алюминиевого сплава АК5М2 с режимами ЭГИО и механическими свойствами, а также установление (на основе проведенного анализа) наличия либо отсутствия структурных преобразований в обработанном сплаве и определении принципов формирования структуры расплава при ЭГИО.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опишем характеристики генератора импульсного тока (ГИТ), определяющие параметры нагружения расплава на торце волновода [1]. От напряжения на обкладках конденсатора  $U_0$  (кВ) и его емкости  $C$  (мкФ) зависит запасенная энергия разряда как половина произведения емкости на квадрат напряжения. Величина межэлектродного промежутка определяет режим выделения электрической энергии при разряде: колебательный, согласованный или аperiodический. Эти режимы при  $W_0 = \text{const}$  отличаются прежде всего скоростями выделения энергии (мощностью разряда), что является важным фактором при генерировании импульсных процессов, в том числе электроразрядных [4]. Частота следования импульсов  $f$  (Гц) вместе с энергией  $W_0$ , с одной стороны, влияет на мощность электроразрядного электротехнического комплекса  $N = f \cdot W_0$ , а с другой – на совокупность импульсов, которые в свою очередь могут повлиять на релаксационные процессы в расплаве.

Исследовались микроструктуры образцов алюминиевого сплава АК5М2, подвергнутого перед разливкой ЭГИО. В эксперименте варьировались частота посылки импульсов (от 1 до 7 Гц при напряжении 30 кВ и величине межэлектродного промежутка 20 мм), напряжение разряда (от 25 до 50 кВ при частоте 1 Гц и величине межэлектродного промежутка 20 мм) и величина межэлектродного промежутка в электроразрядном генераторе упругих колебаний (от 10 до 30 мм при частоте 1 Гц и напряжении 30 кВ). Емкость конденсатора варьировалась так, чтобы энергия, запасаемая на обкладках последнего, составляла 1,25 кДж. Масса обрабатываемого металла – 800 г.

Анализ полученных контрастных изображений микроструктуры размером 850x850 пикселей (рис. 2) осуществлялся с помощью программы MFRDrom [4].

Результатом компьютерной обработки электронно-микроскопических фотографий является получение канонических спектров и обобщенных размерностей Реньи для исследуемых струк-

тур. С помощью этих спектров определены следующие мультифрактальные характеристики [3]:

- коэффициент упорядоченности структуры отражает относительную степень упорядоченности и нарушения фрактальной симметрии для общей конфигурации исследуемой структуры в целом; указывает на количество периодической составляющей;

- коэффициент однородности структуры – показатель степени однородности исследуемой структуры;

- фрактальная размерность  $D_0$  – это размерность анализируемой структуры;

- фрактальная размерность  $D_1$  – это размерность, основанная на энтропии Шеннона, указывает на меру беспорядка по отношению к масштабу разбиения изображения. Также  $D_1$  можно определить как количество информации, необходимое для установления месторасположения точки в некоторой элементарной ячейке.

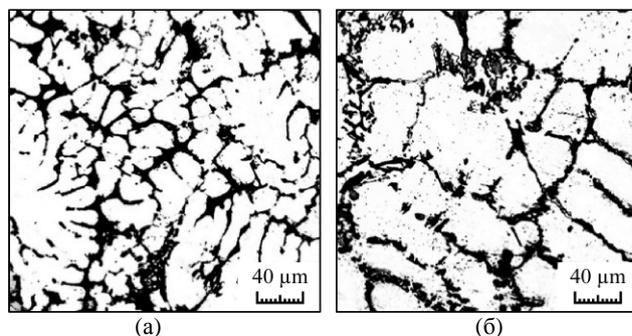
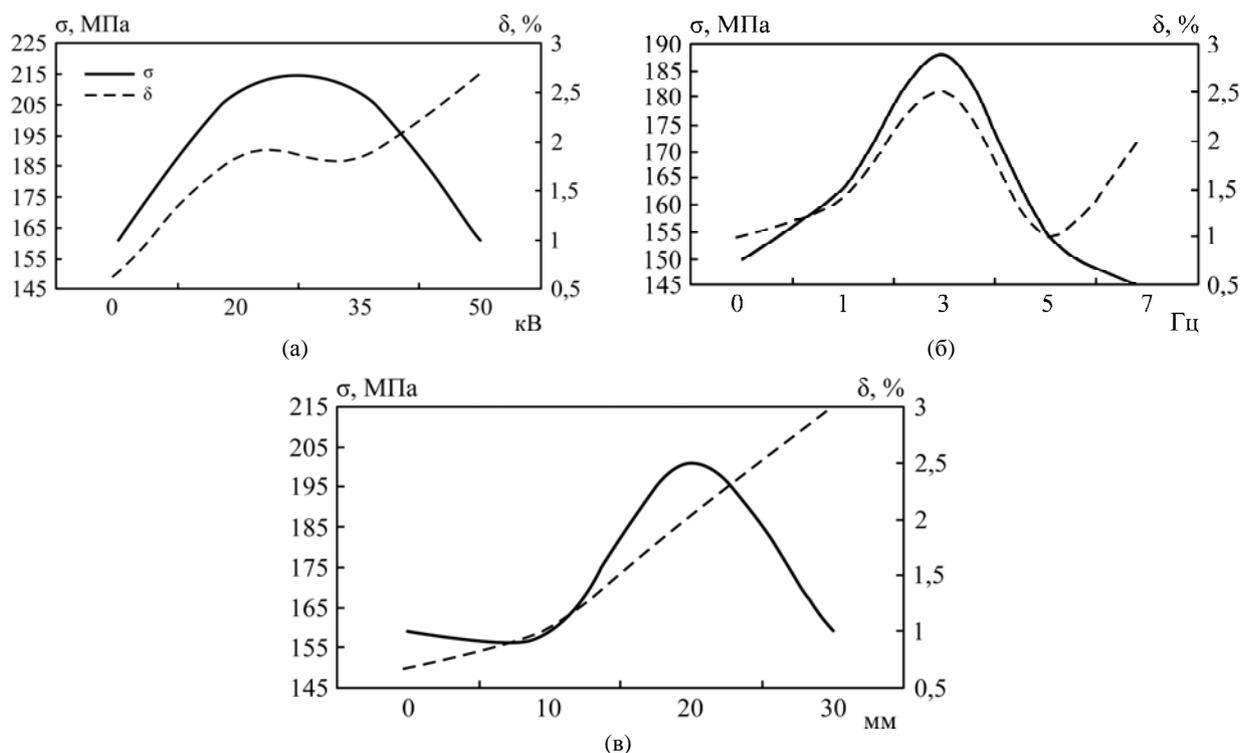


Рис. 2. Контрастные изображения микроструктур при увеличении  $\times 125$ : (а) – опытный образец; (б) – контрольный.

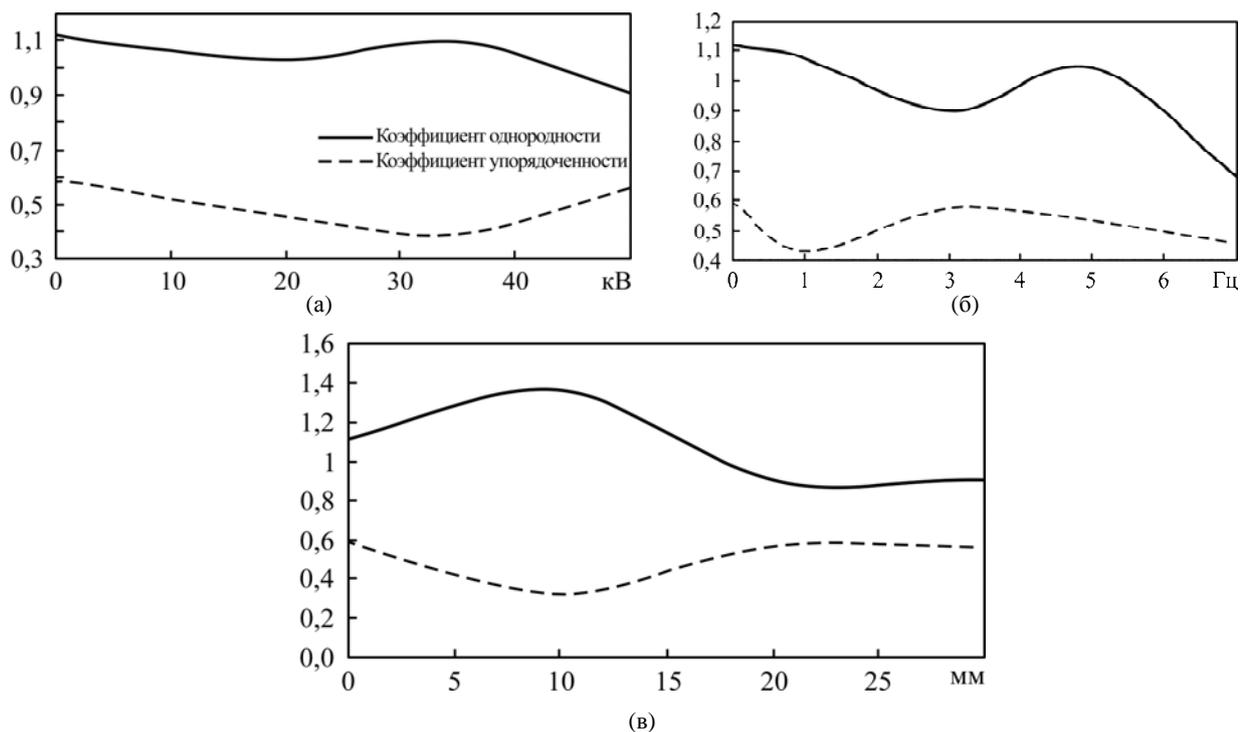
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 и 4 показаны корреляции механических свойств и мультифрактальных характеристик исследованных образцов с режимами обработки. Можно заметить, что мультифрактальные характеристики, как и механические свойства, находятся в нелинейной зависимости от режимов и параметров обработки. При этом наиболее выгодное сочетание механических свойств (достаточно высокий коэффициент относительного удлинения на фоне повышенного показателя предела прочности) соответствует снижению коэффициента однородности и повышению коэффициента упорядоченности структуры.

На рис. 5 представлена взаимосвязь фрактальных размерностей микроструктуры образцов с их механическими свойствами. Обобщая рис. 5а–в можно заключить, что размерность  $D_1$ , отражающая степень хаотичности структуры, в результате обработки всегда возрастает с 1,65 до 1,95 и держится примерно на том же уровне при дальнейшем воздействии ЭГИО. Это означает, что структура обработанных образцов сформирована в неравновесных условиях с повышенной



**Рис. 3.** Влияние параметров обработки на механические свойства сплава АК5М2:  $\sigma$  – предел прочности;  $\delta$  – коэффициент относительного удлинения.



**Рис. 4.** Влияние параметров обработки на мультифрактальные характеристики.

энтропией. Фрактальная размерность структуры  $D_0$  с ростом количества разрядных импульсов увеличивается незначительно, однако начинает превышать 2 (рис. 5а), что может свидетельствовать о ее усложнении по сравнению со структурой изображения контрольного образца.

Наличие характерных перегибов на рис. 3а и 4а является признаком структурных преобразований в расплаве в результате ЭГИО. Наиболее упорядоченные и неоднородные структуры, об-

ладающие повышенным уровнем механических свойств, чередуются со структурами более однородными и неупорядоченными с заметно более низкими механическими свойствами. Это означает, что состояния, соответствующие повышенному уровню механических свойств, достигаемые при различных параметрах ЭГИО, неустойчивы и являются локальными. Согласно принципу локального равновесия [5] эволюция такой системы может быть рассмотрена как переход

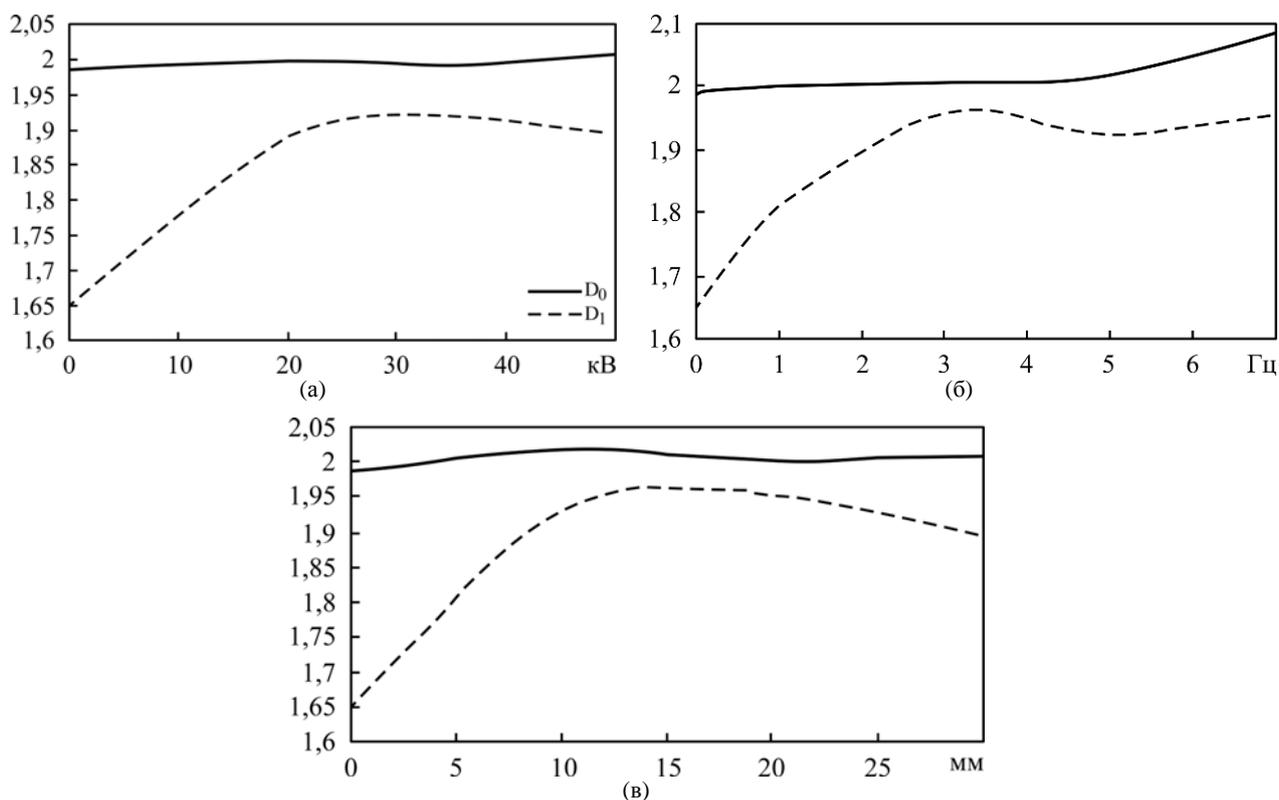


Рис. 5. Влияние параметров обработки на фрактальные размерности.

через ряд квазиравновесных состояний и описана в рамках уравнений классической термодинамики для бесконечно малых элементов системы, например на субмикро- и/или мезоуровне.

Соотношения количества разрядных импульсов с плотностью энергии, запасенной в конденсаторе, которые необходимы для достижения структурных превращений

$W_0$ , кДж	$m$ , кг	Плотность энергии, кДж/кг	$n$ , шт.	$\varphi$ , кДж·имп·кг <sup>-1</sup>
0,75	0,3	2,5	160	400
1,25	0,8	1,5625	180	281,25
1,25	0,4	3,125	90	281,25
1,8	100	0,018	900	16,2
1,8	200	0,009	1500	13,5
2,5	7,5	3	135	405
2,5	800	0,003125	1800	2,25

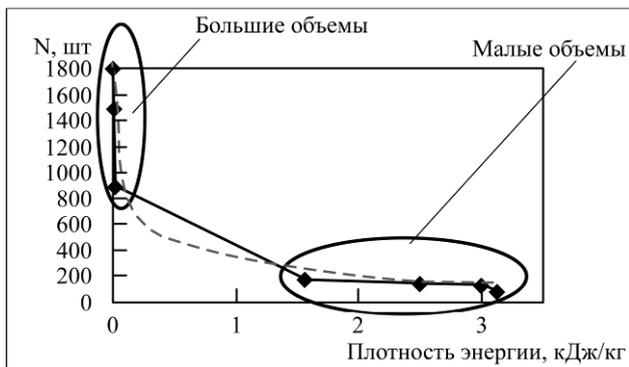
Для выявления общих тенденций в изменении механических свойств и мультифрактальных характеристик структуры алюминиевых сплавов в результате ЭГИО исследованы мультифрактальные характеристики алюминиевых сплавов, обработанных при разных значениях запасенной в конденсаторе энергии  $W_0$  (0,75, 1,25, 1,8 и 2,5 кДж). Необходимо отметить, что результаты исследований как для различных алюминиевых сплавов, так и для чистого алюминия указывают на возникновение структурных превращений. Для разных значений запасенной энергии эти превращения наступают при различном коли-

честве разрядных импульсов. Очевидно, что для разной плотности запасенной энергии существуют определенные соотношения (обозначим их  $\varphi$ ) количества разрядных импульсов  $n$  (шт.) с плотностью энергии, запасенной в конденсаторе, которые необходимы для достижения структурных превращений:

$$\varphi = W_0 \cdot n / m. \quad (1)$$

Для каждой плотности энергии определим эти соотношения (см. таблицу).

На рис. 6 точками показаны зависимости необходимого для структурных преобразований количества импульсов от плотности запасенной энергии (см. таблицу), штрихом обозначена предполагаемая идеализированная зависимость. Из рисунка следует, что с увеличением плотности запасенной энергии количество импульсов, необходимых для достижения структурных преобразований, уменьшается, но эта зависимость не линейна, а подобна экспоненциальной. Количество импульсов возрастает не пропорционально для больших и малых масс расплава. И это свидетельство того, что эффективность обработки обусловлена активацией таких процессов, как кавитация и турбулизация гидродинамических течений в локальных зонах расплава. Например, кавитация, как показали исследования в работе [6], становится более развитой при обработке больших объемов расплава.



**Рис. 6.** Отношение количества разрядных импульсов, необходимых для достижения структурных преобразований в расплаве, к плотности запасенной энергии.

## ВЫВОДЫ

При анализе мультифрактальных характеристик микроструктур алюминиевого сплава АК5М2, обработанного электрогидроимпульсным методом, установлена взаимосвязь этих характеристик с механическими свойствами в зависимости от параметров обработки. Структуры, соответствующие сочетанию повышенных механических свойств, наиболее упорядочены и неоднородны.

Характерные перегибы на графиках рис. 3б, 4б и 5б свидетельствуют о наличии структурных преобразований во время ЭГИО. Чередование упорядоченных и неоднородных структур с неупорядоченными и однородными в зависимости от частоты посылки разрядных импульсов свидетельствует об установлении в расплаве локального равновесия.

Исследование мультифрактальных характеристик алюминиевых сплавов, обработанных при разных значениях плотности запасенной энергии, показало существование областей структурных преобразований для различных масс расплава при разном количестве разрядных импульсов. Полученные зависимости указывают на неоднозначную роль процессов, возникающих при ЭГИО (кавитация, турбулизация гидродинамических течений), в формировании упорядоченных структур с повышенным уровнем механических свойств. Таким образом, данные мультифрактального анализа микроструктур алюминиевых сплавов позволяют выбрать принципы описания эволюции их формирования с целью дальнейшего изучения и выявления способов управления структурой и, следовательно, эксплуатационными свойствами литого металла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Синчук А.В. Функциональные возможности ЭГИ обработки расплава в ковше. *ЭОМ*. 2006, (5), 55–61.
2. Базин Ю.А., Бутаков Б.И., Тишкин А.П. Влияние электрогидроимпульсной обработки на структуру ближнего порядка расплава многокомпонентного сплава на основе алюминия. *Расплавы*. 1992, (3), 89–91.
3. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. *Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов*. Москва. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 112 с.
4. Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. Расчетная методика для определения влияния параметров разряда на характеристики акустического поля в расплаве при электрогидроимпульсной обработке. *ЭОМ*. 2004, (1), 82–87.
5. Vstovsky G.V., Kolmakov A.G., Terentjev V.F. Using Multifractal Information for Quantitative Evaluation of Broken Symmetries of Materials Structure. *Materials Science (Medžiagotyra)*. Kaunas, Technologija, 1999, 9(2), 62–65.
6. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. *Синергетика и фракталы в материаловедении*. М.: Наука. 1994, 384 с.

Поступила 16.09.13  
После доработки 15.11.13

## Summary

Multifractal analysis of the aluminum alloys microstructure treated by the electrohydropulse method is performed. The correlations between the multifractal characteristics with mechanical properties and general trends in the structure formation of aluminum alloys under different conditions and processing parameters are identified. The results indicate the occurrence of structural changes in the melt during electrohydropulse treatment and allow determining principles of the structure formation of the alloy resulting from the said processing.

*Keywords:* electrohydropulse treatment, aluminum alloys, structure, multifractal analysis.

# Влияние униполярного коронного разряда на свойства целлюлозно-бумажных материалов

А. А. Перепелкина, М. Ф. Галиханов, Л. Р. Мусина

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, Россия, e-mail: [aelita.p@mail.ru](mailto:aelita.p@mail.ru)

Исследована возможность получения целлюлозно-бумажного материала с повышенными эксплуатационными свойствами с помощью процессов обработки бумаги в поле униполярного коронного разряда. Показано, что повышение физико-механических свойств целлюлозно-бумажного материала при воздействии электрического поля обусловлено ориентацией элементов его структуры и усилением связей между целлюлозными волокнами при их взаимном сближении. Увеличение барьерных характеристик бумаги при обработке в униполярном коронном разряде объясняется возникновением энергетического барьера, на преодоление которого расходуется движущаяся сила растекания жидкости по поверхности материала.

*Ключевые слова:* целлюлозно-бумажный материал, бумага, униполярный коронный разряд, термообработка.

УДК 676.014

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из самых востребованных материалов остаются целлюлозно-бумажные, такие как электротехническая бумага, гофрокартон, упаковочная бумага, патронная бумага и т.д., обладающие оптимальными функциональными характеристиками. Они привлекают своей дешевизной, легкостью, универсальностью, удобством при процессах транспортировки и переработки. Основным недостатком целлюлозно-бумажных материалов считаются низкие показатели механической прочности. Это значительно снижает сферу их применения в тех случаях, когда требуется сохранение прочности материала при больших нагрузках [1–3].

Отличительной особенностью научных исследований в данном направлении являются разработка и применение прогрессивных методов в процессе изготовления и обработки целлюлозно-бумажных материалов с целью улучшения тех или иных их характеристик [4–6]. Одними из путей повышения качества бумажных материалов могут быть различные физические воздействия – термическая обработка, обработка электрическим полем высокого напряжения, радиационные и микроволновые излучения и т.п. [3].

В настоящее время для модификации структуры и свойств листовых и пленочных материалов зачастую используют коронный разряд, основанный на переносе заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре на поверхность диэлектрика. Образующиеся в коронном разряде различные ионы и ионные группы ускоряются электрическим полем короны и взаимодействуют с поверхностью материалов. Некоторые из них рекомбинируются на поверхно-

сти, вызывая различные химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в так называемые энергетические ловушки [7–9]. Положительно или отрицательно заряженные кислородосодержащие ионы, осаждаемые на поверхности, могут образовывать постоянное электрическое поле в объеме материала, что создает дополнительное распределение зарядов или ориентацию полярных структур в его объеме.

Цель настоящей работы – исследование влияния воздействия поля коронного разряда на эксплуатационные свойства целлюлозно-бумажных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны упаковочная бумага марок М-70 и М-78 (ГОСТ 2228-81) плотностью 70 и 78 г/м<sup>2</sup> и типографская бумага (ГОСТ 9095-89) плотностью 60 г/м<sup>2</sup>.

Структура бумаги изучалась под электронным сканирующим микроскопом с элементным анализом EVEX Mini SEM SX-3000.

Термическую обработку образцов проводили в термошкафу при 80°C в течение 600 с. Электрическим полем на бумагу воздействовали в отрицательном коронном разряде 60 или 120 с при напряжении 35 кВ.

Показателями качества бумаги служили: разрушающее усилие при растяжении  $\sigma_p$  (ГОСТ 30436-96); сопротивление продавливанию  $\sigma_{np}$  (ГОСТ 13525.8-86); поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97); краевой угол смачивания  $\theta$  водой; характер растекания воды по поверхности бумаги.

Ошибка измерения прочностных и барьерных свойств бумаги не превышала 5%.

Для определения краевого угла смачивания на поверхность бумаги наносилась капля дистиллированной воды объемом 0,2 мл, размер которой фиксировали через 60 с. Значения  $\theta$  рассчитывались с помощью формулы

$$\cos \theta = r^2 - h^2 / r^2 + h^2,$$

где  $r$  – высота капли;  $h$  – основание капли [10].

Характер растекания капли по бумаге фиксировался оптическим микроскопом со встроенной цифровой камерой. Для наглядности вода подкрашивалась метиленовым голубым (0,2%).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследования показали, что обработка бумаги в униполярном (отрицательном или положительном) коронном разряде влияет на значения ее разрушающего напряжения при растяжении, но не существенно (табл. 1).

**Таблица 1.** Разрушающее напряжение при растяжении исходной бумаги и бумаги, обработанной в коронном разряде

Бумага	$\sigma_p$ , МПа	Изменение $\sigma_p$ , %
М-70	6,86	–
М-70, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	7,32	+6,7
– 120 с	7,47	+8,8
М-78	6,79	–
М-78, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	6,98	+2,8
– 120 с	7,20	+6,1

Видно, что обработка бумаги в отрицательном коронном разряде увеличивает значения разрушающего усилия при растяжении на 3–8%. Это связано с тем, что при воздействии электрического поля могут происходить ориентация элементов структуры целлюлозно-бумажного материала (например, сегментов макромолекул целлюлозы или крахмала) и усиление связей между свободными поверхностными гидроксильными группами целлюлозных волокон при их взаимном сближении, что приводит к упрочнению материала. Вероятность реализации такого механизма повышения прочностных и адгезионных характеристик целлюлозно-бумажных материалов обсуждалась и ранее [4].

Также известно, что свойством растительного волокна, самопроизвольно проявляющим себя, является образование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности свободных сегментов волокон и в коагуляционных контактах. Элек-

трокинетический потенциал ДЭС может изменяться под действием рН, вида и концентрации в бумажной массе химических веществ (особенно ионогенных), вида волокнистого полуфабриката (целлюлоза, древесная масса, вторичное волокно) и степени его гидратации, воздействия электрического поля, а также ряда других факторов [11–13]. Значит, при обработке бумаги в униполярном коронном разряде происходит увеличение потенциала двойного электрического слоя, то есть усиление взаимодействия между волокнами. Это вполне возможно, учитывая, что в отрицательной короне на воздухе образуются ионы  $O_2^-$ ,  $CO_3^-$ ,  $(H_2O)_nCO_3^-$ , которые осаждаются на поверхности обрабатываемого материала [9].

При верности данных рассуждений положительное влияние униполярного коронного разряда на бумагу должно подтверждаться и при других механических испытаниях, например при определении сопротивления продавливанию. Видно (табл. 2), что наблюдаемые закономерности сохраняются и для этой прочностной характеристики целлюлозно-бумажного материала.

**Таблица 2.** Сопротивление продавливанию исходной бумаги и бумаги, обработанной термически и в коронном разряде

Бумага	$\sigma_{np}$ , кПа	Изменение $\sigma_{np}$ , %
М-70	292	–
М-70, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	297	+1,7
– 120 с	327	+11,9
М-70, обработанная термически	298	–
М-70, обработанная термически и в коронном разряде:		
– 60 с	319	+7,0
– 120 с	322	+8,0
М-78	293	–
М-78, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	299	+2,0
– 120 с	305	+14,2
М-78, обработанная термически	267	–
М-78, обработанная термически и в коронном разряде:		
– 60 с	312	+6,4
– 120 с	287	+7,4

Оказывается, при выдержке бумаги в поле коронного разряда значение ее  $\sigma_{np}$  повышается. Причем если при малых временах обработки

наблюдаемое повышение прочностных свойств может находиться в пределах ошибки эксперимента, то при большей продолжительности воздействия электрического поля эффект существен.

Как уже отмечалось, модификация бумаги возможна и термическими методами. Для выяснения степени влияния температуры на прочностные характеристики целлюлозно-бумажного материала часть образцов была выдержана в термошкафу. При этом может незначительно изменяться сопротивление продавливанию бумаги, что связано с удалением влаги из структуры материала, то есть из межволоконного пространства. Данные изменения приводят к сближению волокон, изменению их способности противостоять разрушающим нагрузкам и, как следствие, степени жесткости бумаги. Длительное кондиционирование бумаги ведет к восстановлению значений ее влажности и значений сопротивления продавливанию.

Зачастую обработку различных материалов в коронном разряде сочетают с предварительным прогревом, что способствует улучшению комплекса их свойств. Интересно было проследить совместное влияние действия повышенной температуры и коронного разряда на свойства бумаги. Видно (табл. 2), что вышеописанное положительное влияние коронного разряда на сопротивление продавливанию бумаги сохраняется и в случае применения термообработки, хотя и не столь значительно. Так, под действием коронного разряда на термообработанные образцы бумаги в течение 60 с их  $\sigma_{np}$  повышается на 6,5–7,0%, в течение 120 с – на 7,5–8,0%.

Кроме прочностных характеристик, большое значение при эксплуатации различных видов целлюлозно-бумажных материалов имеют барьерные свойства, в частности по отношению к влаге. Проникновение воды в межволоконное пространство бумаги происходит из-за того, что волокна не прилегают вплотную друг к другу, а образуют поры (рис. 1). Когда это свободное пространство заполняется водой, молекулы жидкости начинают раздвигать волокна, образуя новые пустоты, которые снова заполняются водой. Плотность молекулярного взаимодействия в структуре бумаги значительно снижается, что приводит к снижению ее прочностных характеристик. Следующим этапом работы стало изучение влияния коронного разряда на барьерные свойства целлюлозно-бумажного материала (табл. 3).

Выяснилось, что обработка бумаги в коронном разряде уменьшает ее впитываемость на 5–11%. Для подтверждения увеличения гидрофобности материала были измерены краевой

угол смачивания исходного целлюлозно-бумажного материала водой и характер растекания воды по поверхности исходной бумаги и бумаги, обработанной в поле униполярного коронного разряда (табл. 4, рис. 2).

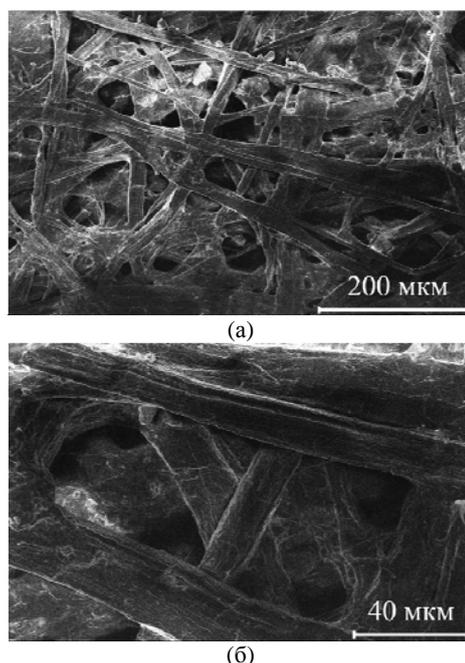


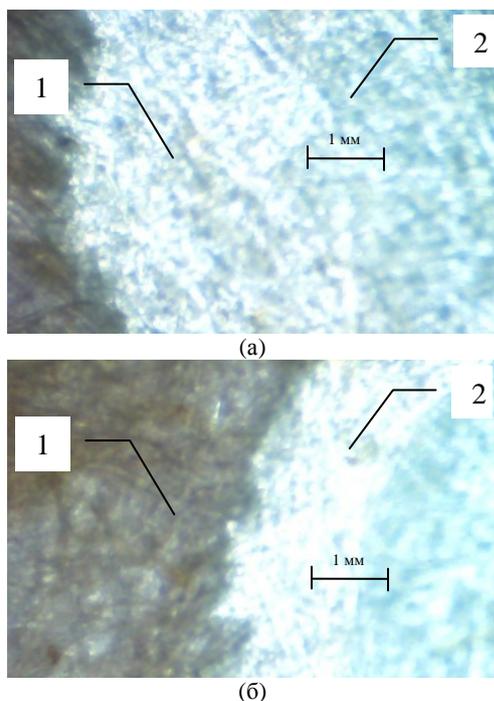
Рис. 1. Фотографии поверхности бумаги М-70 при увеличении: (а) –  $\times 300$ ; (б) –  $\times 1000$ .

Таблица 3. Поверхностная впитываемость исходной бумаги и бумаги, обработанной в отрицательном коронном разряде при одностороннем смачивании водой

Бумага	Поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup>	Изменение показателя, %
М-70	12,2	–
М-70, обработанная в коронном разряде 60 с	11,6	–4,8
М-78	13,1	–
М-78, обработанная в коронном разряде 60 с	11,7	–10,8

Таблица 4. Краевой угол смачивания водой исходной бумаги и бумаги, обработанной в коронном разряде

Бумага	$\theta$ , °	Изменение $\theta$ , %
М-70	61	–
М-70, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	67	+9
– 120 с	70	+14
М-78	62	–
М-78, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	68	+9
– 120 с	72	+16



**Рис. 2.** Фотографии поверхности исходной типографской бумаги (а) и бумаги, обработанной в коронном разряде (б) через 20 секунд после растекания по ней воды: 1 – область сухой бумаги; 2 – область бумаги, смоченной водой.

Стоит отметить, что изучение краевого угла смачивания капиллярно-пористых материалов различными жидкостями представляет определенные сложности – для них невозможно достижение равновесия капли. Поэтому расчеты поверхностных свойств (например, поверхностного натяжения) подобных материалов по используемой методике не допустимы. В представленных данных угол смачивания мешочной бумаги водой используется лишь как сравнительная характеристика, наглядно иллюстрирующая действие коронного разряда на целлюлозно-бумажный материал.

На рис. 2а наглядно видно, что к 20-й секунде капля воды полностью растеклась по поверхности типографской бумаги, при этом рассчитанная средняя скорость растекания воды составила 2,26 мм/с. В то же время по поверхности бумаги, обработанной в коронном разряде, капля растекается гораздо медленнее – 1,73 мм/с. К 20-й секунде (рис. 2б) отчетливо виден контур капли воды. Это обусловлено тем, что перемещение молекул жидкости по поверхности бумаги затруднено имеющимся электростатическим взаимодействием, ведущим к увеличению работы, которую необходимо совершить капле воды против поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой фаз вследствие скачка электрического потенциала на этой границе. Другими словами, обработка материала в коронном разряде приводит к возникновению энергетического барьера, на преодоление которого расходуется

движущаяся сила растекания. Подобную картину наблюдали ранее при изучении растекания различных жидкостей по поверхности полимерных пленок, обработанных в электрическом поле [14–16].

Таким образом, воздействие электрического поля униполярного коронного разряда на целлюлозно-бумажные материалы ведет к повышению их прочностных свойств. Это обусловлено ориентацией элементов структуры целлюлозно-бумажного материала и усилением связей между целлюлозными волокнами при их взаимном сближении, в том числе за счет возрастания электрокинетического потенциала двойного электрического слоя. Увеличение барьерных характеристик бумаги при обработке в униполярном коронном разряде объясняется возникновением энергетического барьера, на преодоление которого расходуется движущаяся сила растекания жидкости по поверхности материала. Зная закономерности действия поля коронного разряда на целлюлозно-бумажные материалы, в будущем можно будет управлять уровнем физико-механических свойств бумаги и картона. Можно также предложить эффективную технологию получения упрочненных видов целлюлозно-бумажной продукции, включающую стадию обработки материала в электрическом поле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чемезов А.С. О производстве и использовании тары и упаковки из картона и бумаги. *Аграрный вестник Урала*. 2006, (1), 18–19.
2. Кейси Д. П. *Свойства бумаги и ее переработка*. Под ред. А.И. Бродоцкого М.: Гослесбумиздат, 1960. 586 с.
3. Фляте Д.М. *Технология бумаги*. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
4. Мусина Л.Р. Практические решения повышения физико-механических и барьерных свойств целлюлозно-бумажного материала с применением полимерного покрытия. *Вестник Каз. технол. унта*. 2011, (2), 86–90.
5. Мусина Л.Р. Условия достижения высоких показателей механической прочности целлюлозно-бумажных материалов. *Вестник Каз. технол. унта*. 2011, (5), 44–46.
6. Остапенко А.А. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами. *Химия растительного сырья*. 2012, (1), 187–190.
7. Electrets, Ed Sessler G. Berlin: Springer, 1987, 453p.
8. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.

9. Yovcheva T. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
10. Старостина И.А., Стоянов О.В. *Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах*. Казань: КГТУ, 2010. 200 с.
11. Юрьев В.И. О поверхностном (термодинамическом) потенциале целлюлозных волокон. *Межвуз. сб. науч. тр.*, Л., 1980, (6), 50–53.
12. Ковернинский И.Н. Роль Z-потенциала в межволоконном взаимодействии. Физикохимия растительных полимеров. *Материалы IV Международной конференции*. Архангельск, 2011, 133–134 с.
13. Кожевников С.Ю. Межволоконные электростатические связи в бумаге. *Химия растительного сырья*. 2012, (3), 197–202.
14. Плевачук В.Г., Вертячих И.М., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Влияние заряда полимерного электрета на растекание жидкости. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1995, **37**(10), 1728–1731.
15. Вертячих И.М., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Влияние электрического поля полимерного электрета на сорбцию паров органического растворителя. *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 1982, **24**(9), 683–687.
16. Galikhanov M.F., Borisova A.N., Deberdeev R.Ya. The Effect of Polarization of Polyethylene Films on Migration of Low-Molecular-Mass Contaminants. *Polymer Science. Ser. A*. 2006, **48**(2), 133–137.

Поступила 30.09.13

После доработки 31.03.14

### Summary

We have studied a possibility of producing pulp and paper materials with an improved performance by means of unipolar corona discharge treatment of the paper. An increase of physical and mechanical properties of the electric-field-treated material was shown to occur due to its structural elements orientation and bond strengthening between the cellulose fibers during their mutual approach. A barrier performance increase of the unipolar corona discharge treated paper was caused by the energy barrier appearance, on overcoming of which the moving force of the liquid spreading on the surface of the material is spent.

*Keywords: pulp and paper material, paper, unipolar corona discharge, heat treatment.*

# Синергетика пылевой плазмы и технологические аспекты применения криогенной пылевой плазмы

Д. Н. Поляков, Л. М. Василяк, В. В. Шумова

Объединенный институт высоких температур РАН,  
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, e-mail: [cryolab@ihed.ras.ru](mailto:cryolab@ihed.ras.ru)

Представлены основные достижения в области исследований криогенной пылевой плазмы и обзор состояния проведенных исследований в данной области. Рассмотрены особенности криогенной плазмы газовых разрядов, влияющие на процессы самоорганизации плазменно-пылевых структур. Показано, что исследование криогенной пылевой плазмы является перспективным направлением для ряда разделов фундаментальной и прикладной физики, в том числе в области нанотехнологий.

*Ключевые слова:* пылевая плазма, криогенные температуры, кластеры, плазмохимический синтез, наночастицы, нанотехнологии.

УДК 533.922, 537.525

## 1. СИНЕРГЕТИКА ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Под синергетикой плазмы понимается взаимосвязь динамических и диссипативных процессов в плазме, происходящих при переходе вкладываемой извне в плазму энергии в энергию элементарных и коллективных процессов ее самоорганизации. К газоразрядной плазме подводится энергия от источника тока или напряжения, с помощью которых формируется плазма и обеспечиваются условия ее поддержания.

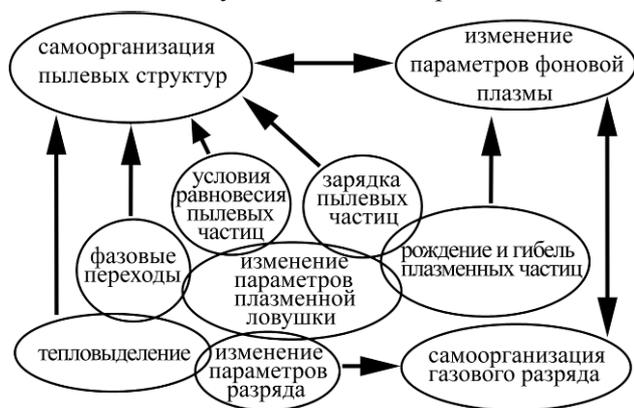


Рис. 1. Синергетика пылевой плазмы газового разряда.

Взаимосвязь наиболее значимых процессов, описывающая синергетику пылевой плазмы в газовом разряде, показана на рис. 1. В общем виде эти процессы можно представить следующим образом. Самоорганизация плазменно-пылевых структур наблюдается, как правило, в плазменно-пылевых ловушках, которыми в тлеющем разряде являются страты положительного столба. Взаимодействие пылевых частиц между собой и с плазмой определяется их зарядом, который образуется вследствие гибели электронов и ионов на пылевых частицах. Условие равновесия пылевой структуры определяется балансом сил элект-

рического поля, ионного увлечения, термофореза и гравитации. Дополнительная гибель частиц плазмы на пылевых частицах вызывает нарушение равновесия в положительном столбе разряда между ионизацией и гибелью заряженных частиц на стенке разрядного устройства, которое при низких давлениях хорошо описывается в рамках диффузионно-дрейфового приближения. Гибель ионов и электронов на пылевых частицах приводит к росту величины продольного электрического поля, что определяется условием сохранения полного тока разряда.

С ростом электрического поля растет температура электронов, вследствие чего растет ионизация плазмы. Изменение концентрации электронов приводит к изменению параметров плазменной ловушки, что может привести к изменению самоорганизации пылевой структуры (размера, формы, фазового и структурного состояния) или повлиять на самоорганизацию разряда: изменить период страт, вызвать развитие бегущих страт, или вызвать переход к однородному свечению положительного столба разряда, или привести к погасанию разряда. Развитие неустойчивостей разряда или переход к однородной форме может инициировать высыпание пылевых частиц и переход к автоколебательному разряду. Изменение тока разряда приводит к изменению тепловыделения в плазме, что влияет на равновесие структур в радиальном направлении через изменение величины силы термофореза. Изменение условий равновесия приводит к изменению радиальных размеров пылевой структуры, плотности частиц и образованию тепловых войдов, что в свою очередь при определенных плотностях пылевых частиц и параметрах фоновой плазмы может изменить условия протекания тока и зарядки пылевых частиц.

При получении и использовании пылевой плазмы при низких температурах необходимо учитывать сложные процессы, происходящие в криогенной газоразрядной плазме. Рассмотрим роль наиболее известных явлений, которые могут влиять на кинетику процессов в криогенных разрядах с пылевой компонентой.

## 2. ОСОБЕННОСТИ КРИОГЕННОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ

Криогенная плазма газовых разрядов исследовалась в основном в гелии, азоте и неоне [1–5]. При температурах до 4,2 К изучены свойства криогенной плазмы гелия. Особенности криогенной плазмы заключаются в том, что при низкой температуре газа на характеристики пылевой плазмы существенное влияние могут оказывать метастабильные атомы и молекулы, которые накапливаются в разряде, связанные с ними процессы ионизации [1, 3–6] и их дополнительная гибель на пылевых частицах. Например, в кинетике криогенной плазмы гелия значительную роль играют метастабильные атомы последнего, концентрация которых при уменьшении температуры резко возрастает из-за снижения скорости их разрушения атомами в основном состоянии и уменьшения скорости диффузии метастабильных атомов. Парные столкновения метастабильных атомов гелия, например, в процессе ассоциативной ионизации, приводят к инжекции в плазму электронов с энергиями от 15 до 17,6 эВ, заметно воздействуя на функцию распределения электронов [4]. Этим фактом можно объяснить, в частности, наблюдаемое снижение приведённой напряжённости электрического поля тлеющего разряда в гелии в области малых токов ( $I < 0,5$  мА) и приведенных давлений (везде далее по тексту)  $P > 7$  Торр при температурах 77 К [5] и 4,2 К. Эффект аномального поведения ВАХ (уменьшение приведенной напряжённости электрического поля при понижении тока), связанный с кинетикой метастабильных атомов, зарегистрирован также для неона при температуре 77 К для  $P > 14$  Торр и  $I < 0,1$  мА [5]. В аргоне и неоне при понижении температуры газа наблюдается уменьшение приведенной напряжённости электрического поля (рис. 2), что объясняется уменьшением амбиполярной диффузии заряженных частиц на стенки разрядной трубки [5]. В этом случае для поддержания разряда требуются меньшая скорость образования заряженных частиц и соответственно меньшая величина электрического поля в разряде, необходимая для восполнения диффузионных потерь.

На возможное влияние электронов, образованных при парных столкновениях метастабиль-

ных атомов неона, на функцию распределения электронов по энергиям в плазме криогенного тлеющего разряда в неоне указывалось также в работах [2, 6]. Накопление метастабильных частиц при понижении температуры происходит также вследствие того, что их диффузия обратно пропорциональна квадратному корню из температуры газа. Например, для гелия уменьшение коэффициента диффузии метастабильных атомов наблюдается вплоть до температур 10 К [3].

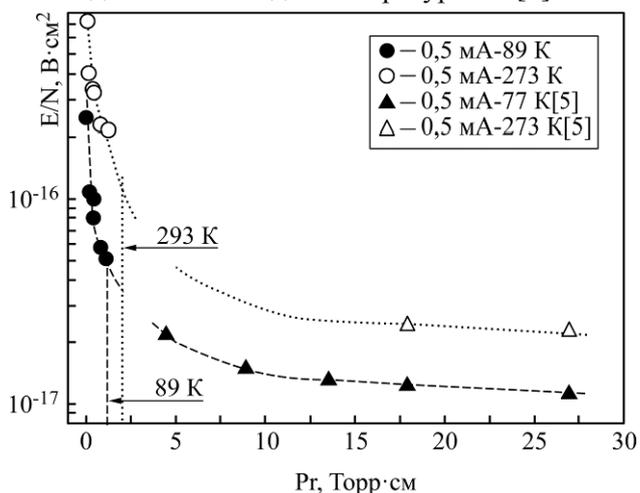


Рис. 2. Приведенная напряженность электрического поля  $E/N$  в положительном столбе тлеющего разряда в неоне в зависимости от приведенного давления  $Pr$  при криогенной и комнатной температуре, при токе разряда  $I = 0,5$  мА совместно с данными из работы [5]. Стрелками показаны примерные границы существования пылевой плазмы.

## 3. ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В КРИОГЕННОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ

Если пылевую плазму в газовом разряде обнаружил нобелевский лауреат Ирвинг Ленгмюр с соавторами еще в 1924 году [7], то криогенную плазму с пылевыми частицами впервые экспериментально получили авторы данной статьи сравнительно недавно [9]. Криогенная пылевая плазма была исследована при температуре кипения жидкого азота (77 К) в тлеющем и высокочастотном разрядах в воздухе [8–10, 15]. Были обнаружены сверхплотные пылевые образования с расстояниями между пылевыми частицами, близкими к ионному радиусу Дебая (10–30 мкм), при размере пылевых частиц несколько микрон. Фотография плотной структуры, полученной в пылевой плазме высокочастотного разряда в воздухе при температуре 77 К в экспериментах [8–10], представлена на рис. 3а.

В тлеющем разряде обнаружены нерегулярные пылевые кластеры, состоящие из нескольких пылевых частиц, с расстояниями между последними в кластерах 30–80 мкм и 100–200 мкм – между кластерами и частицами (рис. 3б). Обнаружено, что уменьшение давления газа в тлею-

шем разряде приводило к разбиению протяженной пылевой структуры на слои толщиной 700 мкм (рис. 4). В высокочастотном разряде уменьшение давления газа сопровождалось образованием периодической структуры из слоев толщиной 150 мкм, каждый слой которой состоял из трех продольных слоев пылевых частиц. Измеренная скорость пылевого звука в 2–3 раза превышала скорость звука при комнатной температуре и соответствовала скорости звука в структуре с получаемой плотностью пылевых частиц.

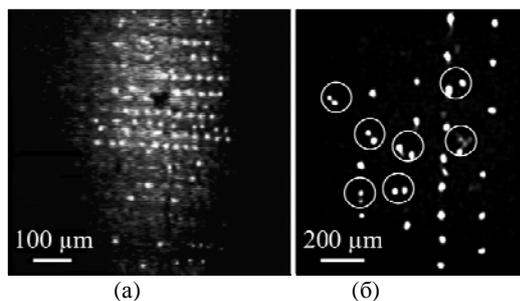


Рис. 3. Фрагменты характерных изображений пылевого облака (аксиальное сечение) в криогенной плазме в воздухе: в высокочастотном (а) и тлеющем (б) разрядах. Кругами обведены кластеры.

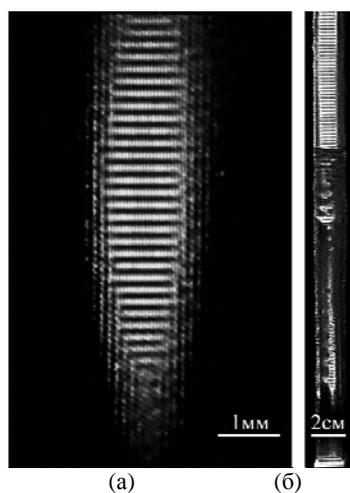


Рис. 4. Фрагмент изображения слоистых пылевых структур в криогенной плазме в воздухе в тлеющем разряде (б) и ВЧ разряде (а).

Экспериментально было обнаружено, что при самоорганизации плазменно-пылевых структур (при определенных размерах пылевых частиц и параметрах плазмы) значительную роль играют термофоретические силы [11, 12]. Микрочастица в газе или плазме с градиентом температуры испытывает действие силы, называемой термофоретической силой, в случае, когда энергия подводится к частице средним тепловым движением молекул окружающего газа. Термофоретическая сила вызывает движение частицы от более теплых к более холодным областям газа, то есть возникает под воздействием температурного градиента [13, 14]. С помощью продольного гра-

диента температуры порядка 10 К/см для частиц микронного размера можно реализовать ловушки нового типа – тепловые [15]. В работе [15] получена протяженная (30 см) пылевая структура в криогенном тлеющем разряде, удерживаемая в электростатически-тепловой ловушке в вертикальном направлении.

В последующих работах была получена и исследована криогенная пылевая плазма в тлеющем разряде в гелии при температурах 77 и 4,2К [16–19]. Получена [18] зависимость межчастичного расстояния от температуры стенки  $T_c$  разрядного устройства. Криогенная пылевая плазма в радиочастотном разряде в гелии при температурах 77 и 4,2К исследована в [20, 21], где приведены экспериментальные зависимости заряда пылевых частиц от температуры. Обнаружено уменьшение заряда пылевых частиц  $eZ$  ( $Z$  – зарядовое число,  $e^-$  – элементарный заряд электрона) при уменьшении температуры газа, например для частиц диаметром 0,4 мкм при понижении температуры от 300 до 77К заряд уменьшился от 1100 до 600  $e^-$ , и для частиц диаметром 0,75 мкм – от 1600 до 600  $e^-$ , при понижении температуры от 300 до 4,2К соответственно. Показано [22], что, когда размер пылевой частицы сравним с дебаевским радиусом, необходимо учитывать квантовые эффекты и поляризационные механизмы в моделях зарядки пылевых частиц. Обнаруженное уменьшение степени зарядки пылевых частиц в гелиевой плазме объясняется конденсацией гелия с образованием пленки жидкого гелия на поверхности частиц. Это явление ограничивает зарядку пылевых частиц электронами плазмы, так как гелиевая пленка является малопроницаемой для электронов [22].

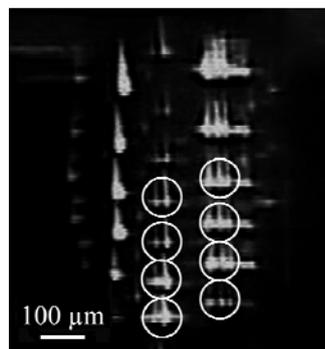
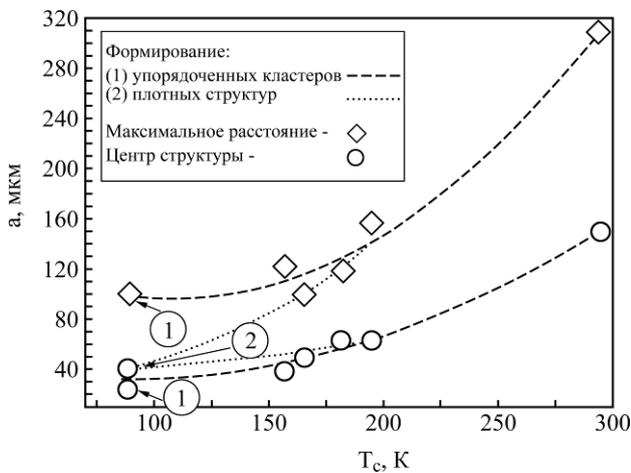


Рис. 5. Упорядоченные кластеры (обведены кружками) в неоне при  $T_c = 89\text{K}$ .

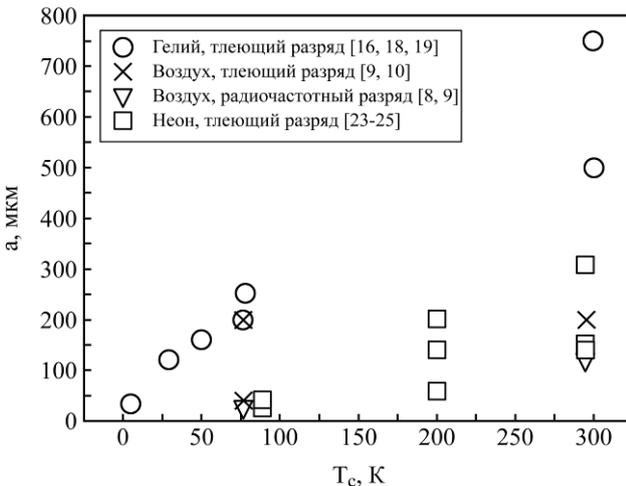
В неоне криогенную пылевую плазму впервые экспериментально получили при температуре кипения жидкого азота  $T = 77\text{K}$  [23]. Обнаружено, что расстояния между пылевыми частицами, виды и формы пылевых образований имели сложную зависимость от температуры тяжелой компоненты, давления газа и параметров разря-

да. Охлаждение пылевой плазмы приводило к уменьшению расстояния между пылевыми частицами [24]. Были обнаружены фазовые переходы и упорядоченная кластеризация пылевых структур при уменьшении температуры газа (рис. 5, 6) [25–27].

Получена зависимость расстояния между пылевыми частицами от температуры стенки разрядного устройства в диапазоне температур 77–295 К [24, 25] (рис. 6). Измеренные минимальные расстояния между пылевыми частицами (25–40 мкм) близки к значению радиуса Дебая. Продольный градиент температуры, возникавший при охлаждении плазмы разряда, приводил к развитию продольных колебаний пылевых частиц.



**Рис. 6.** Зависимость расстояний между пылевыми частицами от температуры стенки разрядного устройства (неон,  $P = 0,63$  Торр,  $I = 0,61$  мА) и различные направления самоорганизации пылевых структур.



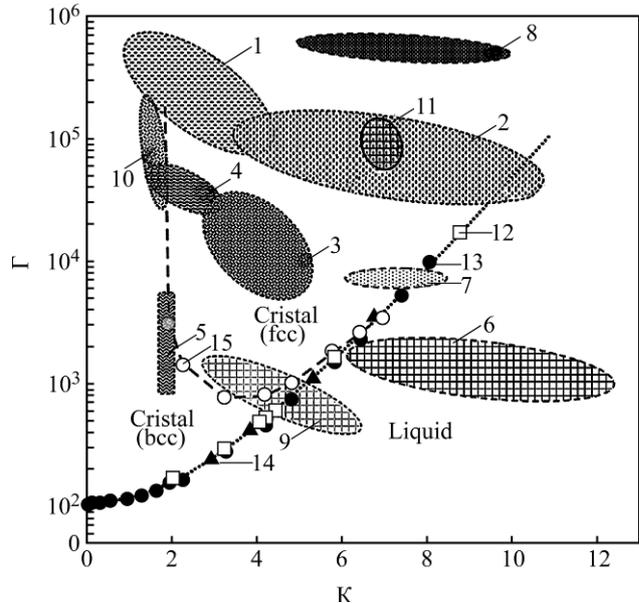
**Рис. 7.** Расстояния между пылевыми частицами в зависимости от температуры стенки разрядного устройства, полученные разными авторами.

На рис. 7 показаны экспериментальные данные разных авторов по измерению расстояний между пылевыми частицами в криогенной плазме различных газов (воздух, неон, гелий) и раз-

личных типов электрического разряда. Во всех экспериментах наблюдалось уменьшение расстояний между пылевыми частицами с уменьшением температуры газа (принимается равной  $T_c$ ).

#### 4. НЕИДЕАЛЬНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ КРИОГЕННОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЫ

Основной характеристикой системы взаимодействующих частиц в плазме является параметр неидеальности, равный отношению потенциальной энергии кулоновского взаимодействия между соседними частицами к их средней кинетической энергии  $\Gamma = (eZ)^2/akT$  [28], где  $eZ$  – заряд пылевых частиц;  $a = n_d^{-1/3}$  – среднее расстояние между частицами;  $n_d$  – концентрация пылевых частиц;  $T$  – кинетическая температура пылевых частиц;  $k$  – константа Больцмана. Для пылевой криогенной плазмы параметр неидеальности может достигать рекордно высоких значений (свыше  $10^5$ ).



**Рис. 8.** Области существования пылевой плазмы на фазовой диаграмме систем с экранированным кулоновским потенциалом для разрядов в разных газах: 1–5 – оценки экспериментальных данных [8–10, 15] для воздуха; 6–8 – оценки экспериментальных данных [18, 19, 28, 34] для гелия; 9–11 – оценки экспериментальных данных [23–27] для неона; 12–14 – численный расчет границ перехода между фазами [33].

Большинство теорий, описывающих пылевую плазму, используют модель взаимодействия между частицами, где это взаимодействие определяется посредством изотропного экранированного кулоновского потенциала Дебая-Хюккеля  $U = (eZ)^2 \exp(-K)/a$  до расстояний  $(3-5)\lambda_D$ , которые наблюдаются в плазме между пылевыми частицами [28] ( $K = a/\lambda_D$  – параметр экранирования, или безразмерный структурный параметр;  $\lambda_D$  – дебаевская длина). Для экранированного кулоновского потенциала параметр неидеальности

Параметры пылевой плазмы в тлеющем разряде в гелии (название структур взяты из цитируемых работ)

Пылевые структуры	$T_c$ , К	$\lambda_{Di}$ , мкм	$Z$	$a$ , мкм	Источник
Анизотропные кристаллические из вертикально ориентированных цепочек частиц	300	40	–	500–750	[28]
		60–80	–		[18]
	293	37	3701, 6558		[19]
Хаотически двигающиеся частицы	300	–	–	250–300	[34]
Упорядоченные цепочки частиц, ориентированных в вертикальном направлении		20	–	200–250	[28]
		30–40	–		[18]
	77	21	2752		[19]
Цилиндрическое пылевое облако с поверхностным натяжением	77	15	–	20	[34]
Вибрирующая сфера	4,2	4	–	$a \sim \lambda_{Di} \approx 4$ < 20–30	[28]
			–		[18]
С винтовым вращением	4,2	3–4	–	10	[18]
С вихревым движением	4,2	3–4	2009	30	[19]
Вращающаяся сфера	4,2	4	20	5–6 при $(a/\lambda_{Di})_{4,2K} \approx (a/\lambda_{Di})_{77K}$	[34]

$\Gamma_D$  записывается с кулоновской поправкой, учитывающей, что взаимодействие пылевых частиц друг с другом ослаблено экранирующим действием притягивающихся к отрицательно заряженным пылевым частицам ионов, и  $\Gamma_D = \Gamma_{exp}(-K)$  [29], который для криогенной пылевой плазмы составляет величину  $\sim 10^2-10^3$ . Сильное межчастичное кулоновское взаимодействие  $\Gamma > 1$  может приводить к образованию упорядоченных пылевых структур – кулоновских жидкостей, а при  $\Gamma > 106$  – кулоновских кристаллов [28]. Свойства таких систем исследованы методами численного моделирования, из результатов которого следует, что фазовые переходы определяются двумя безразмерными параметрами –  $\Gamma$  и  $K$  [30–32]. Примерные области, занимаемые криогенной пылевой плазмой и пылевой плазмой при комнатной температуре, полученные нами путем оценок по экспериментальным данным разных авторов, и данные численных расчетов межфазных границ, взятые из работы [33], нанесены на фазовую диаграмму пылевой плазмы (рис. 8).

Области 1–5 получены в результате оценок параметров пылевой плазмы по результатам экспериментов [8–10, 15] в воздухе: 1 – тлеющий разряд при 77К (для частиц в кластерах); 2 – тлеющий разряд при 77К; 3 – тлеющий разряд при 295К; 4 – ВЧ разряд при 77К; 5 – ВЧ разряд при 295К. Для результатов, полученных в гелиевой плазме, характерны сильный разброс предлагаемых параметров и различные описания наблюдаемых пылевых структур (см. таблицу). Поэтому параметры для построения областей 6–8 пылевой плазмы для тлеющего разряда в гелии выбраны так, чтобы эти области менее всего противоречили описаниям фазового состояния [18, 19, 28, 34] относительно фазовой диаграммы по данным [30–32]. Области 6–8 построены по

экспериментальным данным из работ [18, 19] с учетом расчета заряда пылевых частиц из работы [19] и оценок из [18] для  $\lambda_D$  для экспериментов в тлеющем разряде в гелии: 6 – при 300К; 7 – при 77К; 8 – при 4,2К (см. таблицу). Области 9–11 получены в результате оценок параметров пылевой плазмы по результатам экспериментов [23–27] в тлеющем разряде в неоне: 9 и 11 – при 295 и 89К соответственно, 10 – при 89К для частиц в кластерах. 12 [30], 13 и 15 [31], 14 [32] – численный расчет границ перехода между фазами, где bcc (body-centered cubic) – твердая фаза с объемно-центрированной кубической решеткой, и fcc (face-centered cubic) – твердая фаза с гранецентрированной кубической решеткой. Из диаграммы (рис. 8) видно, что в криогенной пылевой плазме реализуются рекордно высокие параметры неидеальности. В этом случае межчастичное взаимодействие, приводящее к структурному упорядочению, на порядки превосходит разрушающее структурное тепловое движение с характерной энергией  $kT$ .

На рис. 9 приведена диаграмма состояния криогенной пылевой плазмы в тлеющем разряде диаметром 16,5 мм в неоне при температуре  $T = 89К$  в диапазоне давлений  $P = 0,14-1,4$  Торр при токах разряда  $I = 0,01-3,2$  мА, где показаны области фазовых переходов в пылевых структурах [23]. Обнаружено, что структурные фазовые переходы «упорядоченные кластеры – однородные структуры» определяются в основном давлением газа, а плавление структур, состоящих из кластеров, и разрушение кластеров наблюдаются при увеличении разрядного тока, то есть при увеличении энергозклада в плазму, сопровождающемся нагревом газа и увеличением заряда пылевых частиц [24–27] (рис. 9). Экспериментально наблюдалось, что от температуры газа также за-

висит направление структурных переходов в плазменно-пылевых образованиях [24–27].

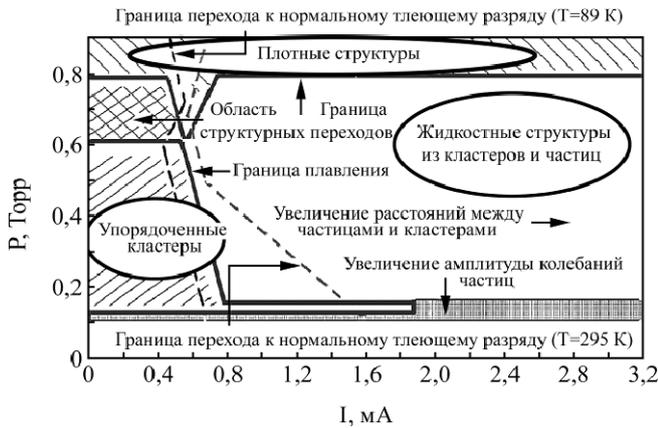


Рис. 9. Диаграмма состояния криогенной пылевой плазмы в неоне при 89К в тлеющем разряде диаметром 16 мм.

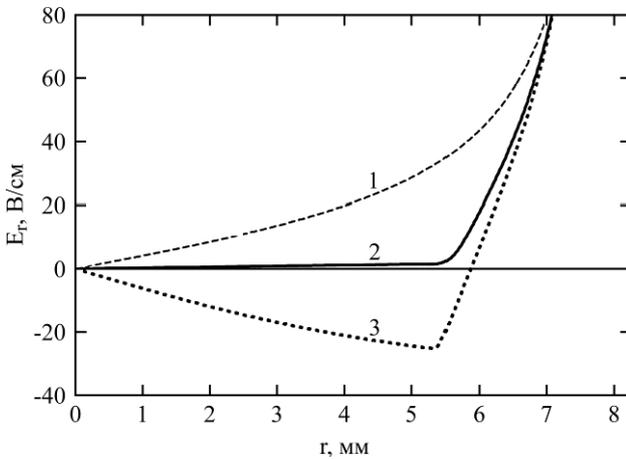


Рис. 10. Распределения радиальной компоненты электрического поля при токе 0,5 мА, давлении неона 0,35 Торр и различных значениях концентраций микрочастиц ( $n_d \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ : 1 – 0; 2 – 2,4; 3 – 3,8) на оси разряда.

## 5. ВЛИЯНИЕ ПЫЛЕВЫХ ЧАСТИЦ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЫ

Вопросы влияния пылевых частиц на положительный столб тлеющего разряда при комнатной и криогенной температурах рассмотрены, например в работах [35–37]. Обнаружено, что увеличение плотности пылевых частиц приводит к инверсии радиального электрического поля и возникновению уплотнения частиц вблизи границы пылевой структуры, которое вызвано действием электрической силы, направленной от ее центра. Эта сила, направленная из пылевой структуры наружу, совместно с силой электрического поля, направленной к центру пылевой структуры, удерживает и сжимает последнюю в радиальном направлении (рис. 10) и повышает плотность пылевых частиц на ее границе. С увеличением концентрации пылевых частиц концентрация электронов в области, заполненной пылевыми частицами, уменьшается. Пылевое облако с концентрацией микрочастиц

$n_d = 3,8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$  снижает равновесную концентрацию электронов на оси разряда более чем в 3 раза, в результате чего напряженность продольного электрического поля возрастает более чем на 50% [36].

Теория тлеющего разряда при низких давлениях и комнатных температурах газа показывает слабую зависимость его свойств от температуры газа при сохранении плотности, тогда как при переходе к криогенным температурам электрические характеристики такого разряда, как указывалось выше, претерпевают в ряде газов существенные изменения [1, 5]. Речь идет в первую очередь о роли метастабильных атомов, которые при низких температурах являются дополнительным интенсивным источником свободных электронов, компенсирующим их гибель в объеме плазмы и на стенках разрядного устройства. Эти дополнительные электроны, изменяя потоки в пылевые частицы, изменяют их заряд, тем самым влияют на параметр межчастичного взаимодействия. Одновременно уменьшение диффузионной гибели частиц, связанное с уменьшением температуры, и увеличение концентрации свободных электронов могут приводить к существенным изменениям напряженности электрического поля в разряде, что в свою очередь приводит к изменению температуры электронов и соответственно к изменению ионизации в плазменном объеме. Изменение параметров фоновой плазмы влечет за собой изменение свойств образующихся пылевых структур (фазовые переходы и пр.) и направления процессов их самоорганизации. При этом последнее влечет изменение свойств фоновой плазмы (электрического поля, концентрации заряженных частиц, температуры электронов, функции распределения и пр.) [35, 36]. В этой взаимосвязи процессов заключается синергетичность пылевой плазмы [35]. Напряженность приведенного электрического поля  $E/N$  является одной из важнейших характеристик плазмы, которая определяет величину электронной температуры и соответственно интенсивность ионизационных процессов в плазме. Изучение изменения электрического поля в пылевой плазме – важный инструмент в исследовании свойств пылевой плазмы и анализе процессов ее самоорганизации. В работе [38] рассматривалось поведение приведенной продольной напряженности электрического поля  $E/N$  в зависимости от тока разряда и температуры газа. Обнаружено уменьшение  $E/N$  в положительном столбе разряда при увеличении общего напряжения на разряде при охлаждении газа. Оказалось, что области существования упорядоченных кластеров и структурного перехода характеризуются более высокими значениями приведенной напря-

женности продольного электрического поля, чем области их плавления и области перехода к однородным структурам.

## 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КРИОГЕННОЙ ПЛАЗМЫ С ПЫЛЕВОЙ КОМПОНЕНТОЙ

Исследование пылевой плазмы при охлаждении до криогенных температур представляет фундаментальный интерес для физики низкотемпературной плазмы с точки зрения изучения сильнонеидеальных систем [28] и физики нуклеации [39]. Как отмечалось выше, свойства пылевой плазмы во многом определяются величиной параметра неидеальности. Охлаждение пылевой плазмы до криогенных температур приводит к уменьшению температуры тяжелых частиц и расстояний между пылевыми частицами, а также к значительному увеличению неидеальности плазмы [8]. Плазмохимические процессы при гомогенной нуклеации, приводящие к образованию пылевой плазмы, или гетерогенной нуклеации при газофазном осаждении стимулированной плазмой (PECVD), подчиняются термодинамическому принципу подвижного равновесия Ле Шателье–Брауна. Граница равновесия между синтезом продуктов реакции и их распадом подчиняется температурной зависимости. Здесь исключительно важны фундаментальная и прикладная стороны вопроса, связанные с кинетикой фазового перехода. Процессы фазового перехода первого рода начинаются с возникновения критического зародыша новой фазы, изучение развития которого является основной фундаментальной задачей в физике нуклеации. Кинетика развития зародыша определяет ход процессов агломерации и распада кластеров, что важно при разработке технологий, использующих регулирующую конденсацию при нанесении кластерных и нанопокрываний. Здесь необходимо управлять скоростью нуклеации, поскольку она оказывает влияние на вид функции распределения по размерам осаждающихся кластеров и, как следствие, на характеристики получаемого покрытия или выращенной микрочастицы.

Экспериментальное подтверждение зависимости кинетики нуклеации в гомогенных химических реакциях в пылевой плазме при процессах плазмохимического синтеза наночастиц от температуры газа получено в работах [39, 40]. Здесь изучалась кинетика гомогенной нуклеации кремния и образования наночастиц кристаллического кремния при плазменно-химическом разложении смеси силана ( $\text{Ar}/\text{SiH}_4$ ) в радиочастотном разряде при изменении температуры газа. Начало времени зародышеобразования кремния

принято за индикатор развития кинетики при изменении газовой температуры. Показано, что увеличение температуры газа приводит к экспоненциальному запаздыванию начала фазообразования. Уменьшение температуры  $T$  сопровождается увеличением радиуса частиц нитрометана, являющихся зародышами кристаллизации кремния. Этот радиус зависит от температуры, как  $1/T$ , что предсказано в соответствии с теорией гомогенной нуклеации, и быстро увеличивается, когда газовая температура становится ниже  $0^\circ\text{C}$ . Такой характер зародышеобразования соответствует теории нуклеации перенасыщенных систем, где критический радиус соответствует максимальному свободному теплосодержанию, и увеличивается, когда температура уменьшается.

В случае охлаждения равновесие процессов синтеза и распада смещается в сторону увеличения выхода продуктов синтеза, что также наблюдается при увеличении давления. Это связано с увеличением плотности газа при понижении его температуры. Поэтому исследование, например, процессов плазмохимического синтеза при криогенных температурах является весьма перспективной фундаментальной задачей, потенциально включающей в себя множественные технологические аспекты. Например, в технологиях получения ориентированных покрытий, где необходимо управление процессами конденсации: образования зародышей новой фазы и роста кластеров. Управление скоростью нуклеации позволит получать необходимый размер осаждающихся кластеров и управлять процессами их агломерации, что соответственно будет задавать необходимые характеристики получаемых покрытий и свойства синтезируемых микрочастиц. Изменением температуры также можно изменять фазовые состояния получаемых покрытий, например в PECVD процессах гетерогенного осаждения аморфных кремниевых и углеродных покрытий [41].

Получение однородных либо ориентированных покрытий необходимой толщины, например на пылевых частицах, и реализация максимального выхода порошковых материалов с заданными поверхностными свойствами зависят, в частности, от технологически допустимой концентрации пылевых частиц, зависящих в реакционном объеме, которая определяет возможность одновременного нанесения покрытий на множество микрочастиц. Эта концентрация зависит от пространственной формы плазменно-пылевого облака и задается средней плотностью частиц, которая зависит и от температуры газа. Изменение температуры реакционного объема, например охлаждение до криогенных температур, поз-

воляет управлять плотностью частиц в пылевых структурах [42].

Таким образом, пылевая плазма может быть использована для реализации прикладных задач в различных областях техники и технологии. Например, для плазмохимического синтеза частиц (с уникальными физическими свойствами), в области нанотехнологий [39, 43] и микроэлектроники [41, 44], а также нанесения ориентированных покрытий [44–48].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование криогенной пылевой плазмы является перспективным направлением для ряда разделов фундаментальной и прикладной физики. Физические предпосылки, определяемые результатами изучения криогенной плазмы и пылевой плазмы в криогенных газовых разрядах, дают основание для их возможного применения в достаточно важных областях, в первую очередь использующих нанотехнологические процессы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Раковец А.А. *Криогенные разряды*. М.: Наука, 1988. 64 с.
2. Loneková H. Experimental Study on Influence of Cooling on Glow Discharge Parameters. I. Results of Probe Measurements. *Czech J Phys.* 1975, **25**(11), 1231–1239.
3. Fugol' I.Ya., Pakhomov P.L. Diffusion of Metastable Helium Atoms in a Cryogenic Plasma. *J Exp Theor Phys Lett+*. 1966, **3**(10) 254–256.
4. Белевцев А.А., Мнацаканян А.Х. Влияние ионизирующих столкновений метастабилей на функцию распределения электронов в криогенном гелиевом разряде. *ТВТ*. 1975, **13**(5), 943–946.
5. Раковец А.А. *Влияние элементарных процессов с участием метастабильных частиц на характеристики плазмы тлеющего разряда*. Автореф. дис. к.ф.-м.н. М., 1985.
6. Hrachová-Řezačová V. and Loneková H. Experimental Study on Influence of Cooling on Glow Discharge Parameters. II. Study of the Electron Distribution Function. *Czech J Phys.* 1975, **25**(12), 1355–1361.
7. Langmuir I., Found C.G., Dittmer A.F. A New Type of Electric Discharge: The Streamer Discharge. *Science*. 1924, **LX**(1557), 392–394.
8. Fortov V.E., Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Nefedov A.P. and Polyakov D.N. Plasma-Dust Structures at Cryogenic Temperatures *Doklady Physics*. 2002, **47**(1), 21–24.
9. Fortov V.E., Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Polyakov D.N. Dusty Structures in Cryogenic Plasma. *9-th Workshop on the Physics of Dusty Plasmas (Iowa, May 21–23 2001)*, URL: <http://dusty.physics.uiowa.edu/~goree/workshop/03oralsessions.pdf>, P.2.
10. Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Nefedov A.P., Polyakov D.N., Fortov V.E. Dusty Structures in Cryogenic Plasma. *Proceedings XXV ICPIG (July 17–22 2001, Nagoya, Japan)*, Nagoya University 2001, **3**, P. 55–56.
11. Jellum G.M., Daugherty J.E. and Graves D.B. Particle Thermophoresis in Low Pressure Glow Discharges. *J Appl Phys.* 1991, **69**(10), 6923–6934.
12. Balabanov V.V., Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Nefedov A.P., Polyakov D.N. and Fortov V.E. The Effect of the Gas Temperature Gradient on Dust Structures in a Glow-Discharge Plasma *J Exp Theor Phys+*. 2001, **92**(1), 86–92.
13. Green H.L. and Lane W.R. *Particulate Clouds: Dusts, Smokes and Mists*. Second Edition, Spon Ltd., London, 1964.
14. Gallis M.A., Rader D.J. and Torczynski J.R. Thermophoresis in Rarefied Gas Flows. *Aerosol Sci Technol.* 2002, **36**, 1099–1117.
15. Vasilyak L.M., Vetchinin S.P., Zimnukhov V.S., Polyakov D.N., Fortov V.E. Dust Particles in Thermophoretic Trap in Plasma. *J Exp Theor Phys+*. 2003, **96**(3), 436–439.
16. Asinovskii E.I., Fortov V.E., Kirillin A.V., Markovets V.V., Nefedov A.P., Petrov O.F. Dusty Structures in Helium Plasma at Temperatures of 300, 77 and 4,2K. *Contr. Pap. IV Int. Conf. Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk 2003)*, **2**, 849–852.
17. Uotani N., Kubota J., Sekine W., Chikasue M., Shindo M. and Ishihara O. Dust Charging in Collisional Plasma in Cryogenic Environment. *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES*. 2010, **9**, 404–409.
18. Antipov S.N., Asinovskii E.I., Fortov V.E., Kirillin A.V., Markovets V.V., Petrov O.F. and Platonov V.I. Dust Structures in Cryogenic Gas Discharges. *Phys Plasmas*. 2007, **14**, 090701(4).
19. Antipov S.N., Asinovskii E.I., Kirillin A.V., Maiorov S.A., Markovets V.V., Petrov O.F. and Fortov V.E. Charge and Structures of Dust Particles in a Gas Discharge at Cryogenic Temperatures. *J Exp Theor Phys+*. 2008, **106**(4), 830–837.
20. Kubota J., Kojima C., Sekine W. and Ishihara O. Coulomb Cluster in a Plasma under Cryogenic Environment. *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES*. 2009, **8**, 286–289.
21. Ishihara O. Low-dimensional Structures in a Complex Cryogenic Plasma. *Plasma Phys Contr F.* 2012, **54**, 124020(7).
22. Dyugaev A.M., Grigor'ev P.D., Lebedeva E.V. Charged Macroparticles Over Liquid Helium. *Low Temp Phys+*. 2012, **38**, 1001–1004.
23. Vasilyak L.M., Petrov O.F., Polyakov D.N., Shumova V.V., Fortov V.E. Dense Dust Clouds Formation in Cryogenic Plasma of Glow Discharge in Neon. *XXV International Conference on Equations of State for Matter (March 1–6, 2010, Elbrus)*, Book of Abstracts, 170–171.

24. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. and Fortov V.E. Structural Phase Transitions in Cryogenic Dust Plasma of Glow Discharge. *Strongly Coupled Coulomb Systems SCCS-2011*. Final programme & Book of abstracts, P. 129.
25. Поляков Д.Н., Василяк Л.М., Шумова В.В. Сверхплотные пылевые структуры в криогенной плазме тлеющего разряда в неоне. *Физическая электроника. Материалы VI Всероссийской конференции по физической электронике ФЭ-2010*. ДГУ, Махачкала 2010, 164–169.
26. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. Second Order Phase Transitions in Cryogenic Dust Plasma of Glow Discharge. *XXVII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (March 1–6, 2012, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia)*, Book of Abstracts, P. 147.
27. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. The Electric Field Alteration in Self-organizing of Dusty Plasma under Cryogenic Temperatures. *Dusty Plasmas in applications. 4th International Conference on the Physics of Dusty and Burning Plasmas (Odessa, Ukraine, 25–29 August 2013)*, Book of articles, 101–104.
28. Fortov V.E., Morfill G.E. *Complex and Dusty Plasmas From Laboratory to Space*. CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2009. 418 p.
29. Ikezi H. Coulomb Solid of Small Particles in Plasmas. *Phys Fluids*. 1986, **29**, 1764–1766.
30. Stevens M.J. and Robbins M.O. Melting of Yukawa Systems: A Test of Phenomenological Melting Criteria. *J Chem Phys*. 1993, **98**, 2319–2324.
31. Hamaguchi S., Farouki R.T., Dubin D.H.E. Triple Point of Yukawa Systems. *Phys Rev. E*. 1997, **56**, 4671–4682.
32. Meijer E.J. and Frenkel D. Melting Line of Yukawa System by Computer Simulation. *J Chem Phys*. 1991, **94**, 2269–2271.
33. Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A., Molotkov V.I., Petrov O.F. Dusty Plasmas. *Usp Fiz Nauk+*. 2004, **47**(5), 447–492.
34. Антипов С.Н., Кириллин А.В., Низовский В.Л. *Криогенная плазма газового разряда*. М.: ЯНУС-К, 2011. 132 с.
35. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. Positive Column of Glow Discharge with Dust Particles. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 114–124.
36. Vasilyak L.M., Polyakov D.N., Shumova V.V. Glow Discharge Positive Column with Dust Particles in Neon *Contrib Plasm Phys*. 2013, **53**(4–5), 432–435.
37. Vasilyak L.M., Polyakov D.N., Shumova V.V. Dust Particles Influence on Cryogenic Plasma of Glow Discharge in Neon. *AIP Conf Proc*. 2011, **1397**, 401–402.
38. Polyakov D.N., Vasilyak L.M., Shumova V.V. On the Reduced Electric Field in the Region of Phase Transitions in Cryogenics Dust Plasma of Glow Discharge. *XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (March 1–6, Elbrus 2013, Russia)*, Book of Abstracts, 158.
39. Boufendi L., Jouanny M.Ch., Kovacevic E., Berndt J. and Mikikian M. Dusty Plasma for Nanotechnology. *J Phys D Appl Phys*. 2011, **44**, 174035 (6).
40. Cavarroc M., Mikikian M., Couedel L., Boufendi L. Formation of Single-crystal Silicon Nanoparticles at Very Low Gas Temperature in a RF Silane-based Discharge. *Europhysics Conference Abstracts*. 2006, **30**(I), P-4.043.
41. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J. Gas Discharge Plasmas and their Applications. *Spectrochimica Acta*. 2002, **57**(B), 609–658.
42. Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Поляков Д.Н., Форттов В.Е. Способы изменения плотности частиц в кулоновских структурах КДФ в плазме. *Вестник Дагестанского университета (естественные науки)*. 2007, **4**, 24–28.
43. Cavarroc M., Mikikian M., Tessier Y. and Boufendi L. Nanostructured Silicon thin Films Deposited under Dusty Plasma Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2008, **36**(4), 1016–1017.
44. Tsyтович V.N., Morfill G.E., Vladimirov S.V. and Thomas H.M. *Elementary Physics of Complex Plasmas. Springer Series on Lect. Notes Phys.*, 2008, Springer, Berlin Heidelberg, 2008. 370 p.
45. Konuma M. *Film Deposition by Plasma Techniques. Springer Series on Atoms+Plasmas*. 1992, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992. 224 p.
46. Kersten H., Thieme G., Frohlich M., Bojic D., Tung D. H., Quaas M., Wulff H. and Hippler R. Complex (Dusty) Plasmas: Examples for Applications and Observation of Magnetron Induced Phenomena. *Pure Appl Chem*. 2005, **77**(2), 415–428.
47. Vasilyak L.M., Vasiliev M.N., Vetchinin S.P., Polyakov D.N., Fortov V.E. Vapor Phase Deposition of Coatings onto Dust Particles in Combined Plasma. *Tech Phys Lett+*. 2005, **31**(10), 827–829.
48. d'Agostino R., Favia P., Oehr C., Wertheimer M.R. *Plasma Processes and Polymers*. Wiley-VCH, 2005. P. 455.

Поступила 02.12.13  
После доработки 17.01.14

### Summary

The main achievements in the field of cryogenic dusty plasma research and the review of the status of the study in this area are represented. The features of the cryogenic gas discharge plasmas affecting the self-organization processes of dust structures in dusty plasma are considered. It is shown that the study of cryogenic dusty plasma is a promising direction for a number of branches of fundamental and applied physics, including application in nanotechnologies.

*Keywords: dusty plasma, cryogenic temperature, cluster, plasma-chemical synthesis, nanoparticle, nanotechnology.*

# Исследование характеристик тонких слоев жидкости в неоднородном электрическом поле

И. Н. Карпович

*Национальный университет водного хозяйства и природопользования,  
ул. Соборная, 11, г. Ровно, UA – 33028, Украина, e-mail: [karpivan@ukr.net](mailto:karpivan@ukr.net)*

На основании данных по скорости перемещения столбика льда в цилиндрических капиллярах под влиянием неоднородного электрического поля получены оценки вязкости тонкой прослойки жидкости между льдом и поверхностью кварца.

*Ключевые слова:* адгезия, жидкая прослойка, капилляр, неоднородное электрическое поле.

УДК 532.685:537.228

## ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие пористых материалов с влагой часто происходит под влиянием электрических полей природного и промышленного происхождения. Массообмен как в пористой среде, так и на поверхности твердого тела определяет кинетику многих технологических процессов. Неоднородное электрическое поле (НЭП) может существенно влиять на динамику массообмена в капиллярно-пористых телах за счет силового воздействия на микрообъем жидкого диэлектрика и дипольные молекулы пара. В частности, применение электрических полей является действенным методом интенсификации процесса конденсации паров как диэлектрических, так и электропроводящих жидкостей, включая воду, что открывает возможность повышения эффективности работы электрогидродинамических генераторов за счет использования атмосферной влаги. Особенно заметно влияние электрического поля на жидкую и газовую фазы при повышении его напряженности и неоднородности: в таких условиях неоднородное поле вызывает интенсивное диспергирование жидкой пленки и изменение ее толщины [1, 2].

Подтверждением этого являются результаты модельных исследований массообмена в капиллярах, заполненных жидкостью не полностью. Установлено [3], что в области больших градиентов электрического поля смачивающая пленка, которая покрывает стенки капилляров, становится неравновесной. Возникающие флуктуации ее толщины приводят к смыканию жидкости. При этом наблюдается электромиграция неравновесных пленок и столбиков капиллярной жидкости в область большей неоднородности поля. Таким образом, могут быть созданы условия, обеспечивающие подтягивание жидкости к поверхности дисперсного материала, что позволяет применять НЭП для разработки и совершенствования мето-

дов удаления влаги, не связанных с ее преобразованием в пар.

Для описания нестационарных процессов тепломассопереноса, как известно, служат системы дифференциальных уравнений с учетом основных закономерностей термодинамики необратимых процессов. Практические расчеты сопряжены здесь с большими трудностями, обусловленными нелинейностью дифференциальных уравнений, а также отсутствием надежных данных по тепловлажностным характеристикам и фазовым переходам. Поэтому для исследования особенностей механизма массообмена в пористой среде выбирают капиллярные модели различной сложности.

Постоянные и переменные неоднородные электрические поля могут существенно влиять на массообмен в капиллярах, являющихся моделью поровых структур [4,5]. Силовые поля наиболее эффективны в случае использования жидкостей с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью и когда обычные процессы массообмена протекают медленно. Полученные результаты показывают, что с помощью градиентных полей можно ускорять увлажнение, капиллярную пропитку или сушку дисперсных материалов, существенно снижая длительность указанных операций. Это способствует снижению энергетических затрат и повышению эффективности различных технологических процессов.

В работе [6] на основании данных по скорости течения в НЭП пленок жидкости на поверхности капилляров различных радиусов получены изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок, а также зависимости толщины пленок от температуры. Заслуживает внимания исследование в НЭП основных характеристик тонких прослоек жидкости, которые при определенных условиях разъединяют поверхность капилляра и столбик замороженной капиллярной жидкости.

Состояние и характеристики влажных пористых тел (строительные материалы, грунты, адсорбенты) при отрицательных значениях температуры в значительной степени определяются фазовым составом и свойствами раствора, который заполняет поры. Использование отдельных кварцевых или стеклянных капилляров как модели порового пространства позволяет вести непосредственные оптические наблюдения за процессами теплового расширения или кристаллизации поровой жидкости и плавлением образующегося льда.

В соответствии с исследованиями [7] сильное сцепление льда со стенками кварцевых капилляров, которое наблюдается при температуре ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ , может увеличивать прочность пористого материала. Это согласуется с известными фактами повышения прочности промерзших бетонов и глин. При температуре, превышающей  $-20^{\circ}\text{C}$ , происходит ослабление адгезии льда к поверхности твердой фазы. При дальнейшем повышении температуры возможно образование тонкой жидкой прослойки между поверхностью льда и стенками капилляров. Полимолекулярные жидкие пленки появляются, как было показано рядом авторов, при  $t \geq -5^{\circ}\text{C}$ . В частности, по данным [8], при этой температуре толщина жидких пленок составляет около трех слоев молекул.

В растворах, близких по составу к поровой влаге бетонов, сцепление льда со стенками кварцевого капилляра полностью теряется при температуре, превышающей  $-5 \dots -7^{\circ}\text{C}$ . Можно считать, что при этой температуре образуется сплошная жидкая прослойка между поверхностями кварца и льда. Возникновение жидкофазной прослойки вызывает появление нормальной к поверхности кварца составляющей давления, обусловленного расклинивающим действием жидкой пленки [9]. При повышении температуры толщина жидкого слоя растет, следовательно, расклинивающее давление может уменьшаться.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования электромиграции тонких прослоек жидкости между льдом и поверхностью кварца капилляр длиной 4–5 см с замороженным столбиком жидкости длиной 0,5–3,5 мм помещался в неоднородном электрическом поле (рис. 1а). НЭП создавалось с помощью игольчатого электрода с радиусом закругления острия  $R = 0,1$  мм, на который подавалось постоянное напряжение  $U$  от высоковольтного источника, и плоского металлического электрода в форме круга диаметром 6 см, заземленного через микроамперметр. Значение  $U$  в разных опытах могло изменяться от 0 до 10 кВ, а межэлектродное расстояние – от 2 до 5 см. Способ калибровки, поз-

воляющий рассчитать распределение значений  $2E\nabla E = \nabla(E^2)$  ( $E$  – напряженность электрического поля и  $\nabla E$  – градиент напряженности НЭП) как функцию расстояния от электродов, подробно описан ранее [10]. На рис. 1б в качестве примера показано распределение значений  $E$  по продольной оси исследуемого капилляра для  $U = 6$  кВ,  $R = 0,1$  мм и межэлектродного расстояния 3 см. За начало отсчета принято положение верхнего конца столбика льда.

Теплоинерционный съемный блок со встроенными электродами и капилляром помещали в специальную камеру, оборудованную электронной системой термостабилизации. Капилляр проходил через отверстие диаметром 2 мм в плоском электроде и закреплялся в держателе, который с помощью микровинта, приводимого во вращение от электродвигателя, мог перемещаться таким образом, чтобы смещающийся столбик льда все время находился на одном и том же расстоянии от электродов (рис. 1б). Это позволяло поддерживать постоянное значение  $\nabla(E^2)$  в ходе измерений.

Модельными объектами служили цилиндрические кварцевые капилляры, изготовленные по методике, разработанной в Институте физической химии РАН [11]. Капилляры, полученные быстрым растягиванием разогретого участка трубки из кварца высокой чистоты (более 99,99%  $\text{SiO}_2$ ), имели высокую химическую стойкость и гладкую ювенильную поверхность. Радиус капилляров измерялся оптическим методом. Их конусность не превышала  $10^{-5}$ .

Сначала столбик жидкости вводили в капилляр и концы последнего запаивали. После этого его помещали в морозильную камеру (при температуре  $-26^{\circ}\text{C}$ ) не менее чем на 24 часа. При таких условиях чистая вода (бидистиллат) замерзает полностью, поскольку, как известно, объемная вода не может быть в равновесии со льдом при температуре ниже  $-22^{\circ}\text{C}$ .

Съемный блок с закрепленным капилляром, содержащим столбик льда, выводился на определенный температурный режим. Затем концы капилляра вскрывали, и блок переносили в камеру-термостат. Включалось НЭП и начинались наблюдения за перемещением столбика льда, которое происходило в результате втягивания жидкости в зону большей напряженности поля, при постепенном повышении температуры. Смещение верхнего конца столбика относительно неподвижного капилляра фиксировалось с точностью 5 мкм (с помощью катетометра КМ-6) через окно в камере при боковом освещении канала капилляра. Перемещения столбика льда без наложения НЭП не происходило, что свидетельствует о цилиндричности капилляра на

участке измерений. После окончания опыта по известной методике [12] определялся радиус капилляра.

Значение  $\nabla(E^2)$  изменяли путем регулирования напряжения на высоковольтном электроде. Для каждого значения  $\nabla(E^2)$  измеряли скорость перемещения столбика  $V$ , которая при фиксированной температуре оставалась постоянной.

Смещение столбика льда происходит вследствие перемещения жидкой прослойки, которая играет роль «смазки». Для определения реологических свойств прослойки используем модель вязкопластического тела. Запишем уравнение для напряжения сдвига в виде [13]:

$$\tau = \theta + \eta(dv/dx), \quad (1)$$

где  $\theta$  – предельное напряжение сдвига;  $\eta$  – пластическая вязкость;  $dv/dx$  – градиент скорости.

Напряжение  $\tau$  приложено к прослойке толщиной  $h$  со стороны цилиндра льда. При отсутствии других сил  $\tau = \text{const}$  и не зависит от  $x$  - координаты по нормали к поверхности капилляра. Приняв  $\theta$  и  $\eta$  постоянными, получим

$$dv/dx = \text{const} = V/h, \quad (2)$$

где  $V = dz/dt$  – скорость движения столбика льда.

При равномерном движении ( $V = \text{const}$ ) сила, которая действует на ледяной цилиндр, уравновешивается силой, приложенной к его боковой поверхности. Из условия равенства этих сил, учитывая соотношения (1) и (2), имеем

$$V = \frac{h}{\eta} \left( \frac{r}{2} \nabla P - \theta \right), \quad (3)$$

где  $\nabla P$  – градиент давления;  $r$  – радиус капилляра.

Для перемещения жидкой пленки, которая служит транспортным средством для столбика льда, может быть использовано неоднородное электрическое поле. Как известно, в НЭП на единицу объема жидкого диэлектрика действует пондеромоторная сила, которая вызывает втягивание жидкости в область большей напряженности электрического поля [14]. Тогда скорость перемещения столбика льда можно найти из уравнения

$$V = \frac{h}{\eta} \left( \frac{r\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{4} \nabla E^2 - \theta \right), \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость вакуума и жидкости соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны некоторые из экспериментально полученных зависимостей смещения столбика льда  $z$  от времени  $t$  для воды в капилля-

ре  $r = 47,4$  мкм при температуре  $-0,6^\circ\text{C}$  под влиянием НЭП. Как видно из рисунка, перемещение столбика происходит с постоянной скоростью  $V$ , значения которой растут с увеличением градиента напряженности поля. Изменение знака  $\nabla(E^2)$  при изменении расположения электродов вызывала лишь изменение направления движения столбика.

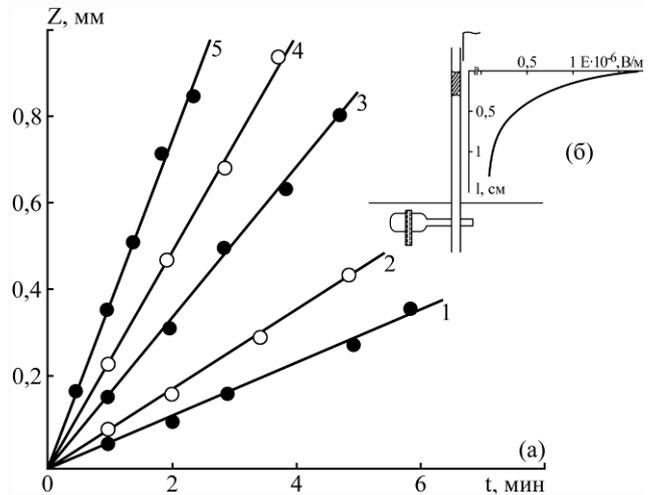
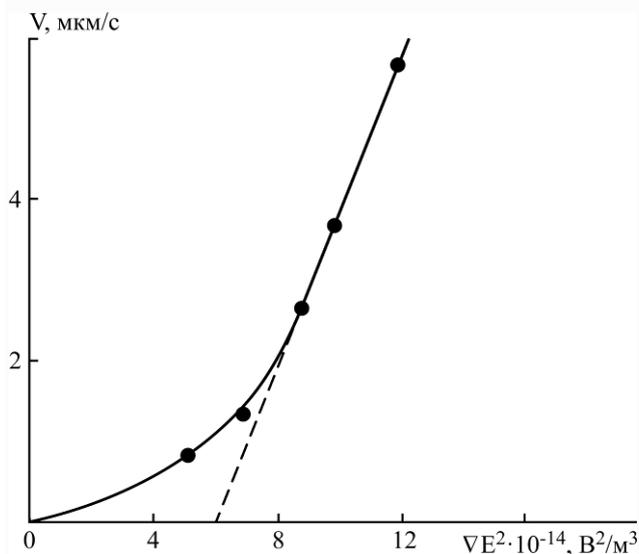


Рис. 1. Зависимость смещения столбика льда длиной  $l = 2,9$  мм от времени в капилляре  $r = 47,4$  мкм при различных значениях градиента квадрата напряженности НЭП  $\nabla(E^2) \cdot 10^{-14}$ ,  $\text{В}^2/\text{м}^3$ : 1 – 5; 2 – 7; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 12 (а) и схема расположения капилляра в НЭП (б).

На рис. 2 представлены зависимости  $V(\nabla E^2)$ , рассчитанные на основе экспериментальных данных, полученных при температуре столбика льда  $-0,6^\circ\text{C}$ . Используя соотношение (4), можно найти предельное напряжение сдвига жидкой прослойки  $\theta$  и оценить значение отношения  $h/\eta$ . Для линейного участка кривой оно составляет  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{с})$ . Определение значений толщины прослойки  $h$  и ее пластической вязкости  $\eta$  в отдельности требует дополнительных исследований. Однако с учетом данных работы [15] ( $h = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ) получим  $\eta = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Рассчитанные на основании экспериментальных данных значения вязкости незамороженного слоя жидкости заметно превышают значения вязкости объемной воды при той же температуре. Эта особенность отмечалась многими авторами как одна из причин, замедляющая перемещение льда и незамерзшей влаги в пористых телах. Повышение температуры приводит как к увеличению толщины жидких прослоек, так и к снижению их вязкости.

Нелинейность начального участка кривой на рис. 2 подтверждает выводы авторов работы [7] о том, что незамороженные слои воды отличаются от ньютоновских жидкостей. Используя точку пересечения продолжения линейной части графика с осью абсцисс, можно найти предельное

напряжение сдвига. Рассчитанное из уравнения (4) при температуре  $-0,6^{\circ}\text{C}$  предельное напряжение сдвига  $\theta$  составляет  $5 \text{ Н/м}^2$ .



**Рис. 2.** Зависимость скорости сдвига столбика льда длиной  $l = 2,9 \text{ мм}$  от градиента квадрата напряженности НЭП  $\nabla E^2$  в капилляре  $r = 47,4 \text{ мкм}$  при температуре  $-0,6^{\circ}\text{C}$ .

Приведенные результаты согласуются со значениями  $\theta$ , полученными в работе [16] для тонких граничных слоев воды в глинах и керамике при исследовании аномалий электроосмоса и фильтрации. Авторами [17] установлено, что образование жидкой прослойки между льдом и поверхностью капилляра наблюдается не только для бидистиллированной воды, но и в случае растворов электролитов. Более того, если для чистой воды адгезия льда к поверхности кварцевых капилляров резко уменьшается при температуре  $-3,5^{\circ}\text{C}$ , то для поровой влаги бетонов это происходит при  $-4...-6^{\circ}\text{C}$ .

В выполненных расчетах использованы усредненные значения  $E$  и  $\nabla E$  в связи с отсутствием реальных значений этих величин внутри кварцевых капилляров. Для уточнения решений необходимо также исследовать влияние НЭП на краевой угол смачивания. Интересно оценить роль электризации диэлектрической жидкости и электрической зарядки поверхности капилляра [18, 19], которые могут оказывать влияние на свойства жидкой пленки.

Таким образом, разработанная методика позволяет проводить исследования граничного слоя при различных температурах. Использование тонких капилляров дает возможность получить более обширную и убедительную информацию о свойствах жидких слоев, поскольку здесь значительно проще геометрия поверхности скольжения.

Автор выражает благодарность профессору Ровенского государственного гуманитарного универ-

ситета М.С. Панченко за содержательные советы и помощь при организации и проведении экспериментов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Поликарпов А.А., Моторин О.В. Конденсация парогазовой смеси в электрическом поле. *ЭОМ*. 2009, (2), 57–60.
2. Ланин В.Л. Растекание расплавов по поверхности твердых тел при взаимодействии с электрическими и магнитными полями. *ЭОМ*. 2010, (4), 13–17.
3. Карпович И.Н., Панченко М.С. Пульсирующее движение жидкости в капиллярах под влиянием силового поля. *Инженерно-физический журнал*. 2006, **79**(5), 20–26.
4. Мосиевич А.С., Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Карпович И.Н. Течение жидкости в длинных капиллярных трубках в электрическом поле. *ЭОМ*. 2006, (6), 44–49.
5. Polishchuk N.V., Panchenko I.M., Panchenko M.S., Karpovich I.N. Influence of Electric Fields on Water Displacement in Capillary Tubes. *Surf Eng Appl Elect*. 2003, (4), 27–35.
6. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С. Течение смачивающих пленок полярных жидкостей в неоднородном электрическом поле. *Коллоидный журнал*. 1984, **46**(1), 114–118.
7. Киселева О.А., Кладько С.Н., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Кристаллизация и плавление водных растворов в капиллярах как модели пористого тела. *Коллоидный журнал*. 1975, **37**(1), 49–56.
8. Ананян А.А. Нетермоактивная вода в тонкопористых горных породах. *ДАН СССР*. 1970, **195**(4), 821–822.
9. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Течение незамерзающих прослоек воды и морозное разрушение пористых тел. *Коллоидный журнал*. 1980, **42**(5), 842–852.
10. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С. Влияние неоднородного электрического поля на испарение воды из капилляров. *Коллоидный журнал*. 1980, **42**(4), 634–638.
11. Соболев В.Д., Чураев Н.В., Велард Н.Г., Зорин З.М. Динамические краевые углы воды в ультратонких порах. *Коллоидный журнал*. 2001, **63**(1), 127–131.
12. Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Измерение капиллярного давления и вязкости жидкостей в кварцевых микрокапиллярах. *ДАН СССР*. 1970, **193**(3), 630–633.
13. Ребиндер П.А. *Физико-химическая механика*. М.: Знание, 1958. 372 с.
14. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*. М.: Наука, 1989. 616 с.
15. Бардасов С.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Зависимости толщин незамерзающих прослоек воды от внешнего давления. *Коллоидный журнал*. 1992, **54**(2), 28–35.

16. Бондаренко Н.Ф., Нерпин С.В. *Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах*. М.: Наука, 1972. С. 281–287.
17. Киселева О.А., Кладько С.Н., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Исследование адгезии льда к поверхности кварцевых капилляров. *Коллоидный журнал*. 1975, **37**(6), 1220–1222.
18. Гросу Ф.П., Болога М.К., Блощицын В.В., Стишков Ю.К., Кожевников И.В. Зарядообразование в жидких диэлектриках под влиянием электростатического поля. *ЭОМ*. 2007, (5), 16–38.
19. Болога М.К., Гросу Ф.П., Поликарпов А.А., Моторин О.В. Конденсация парогазовой смеси в усло-

виях коронного разряда. *ЭОМ*. 2011, **47**(4), 118–122.

*Поступила 28.11.13*

*После доработки 30.12.13*

### **Summary**

The data on the speed of movement of a column of ice in cylindrical capillaries under the influence of the inhomogeneous electric field has been used as the base for the estimations of viscosity of a thin layer of liquid between the ice and the surface of quartz.

*Keywords: adhesion, liquid layer, capillary, inhomogeneous electric field.*

# Влияние обработки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* миллиметровыми волнами на показатели сбраживания в технологии производства биоэтанола

А. В. Якунов<sup>а</sup>, А. И. Нижельская<sup>а</sup>, Л. В. Маринченко<sup>б</sup>,  
В. А. Маринченко<sup>с</sup>, В. А. Макара<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Учебно-научный центр «Физико-химическое материаловедение»  
Киевского университета им. Тараса Шевченко и НАН Украины,  
ул. Владимирская, 64, г. Киев-33, 01033, Украина,  
e-mail: [yakunov@univ.kiev.ua](mailto:yakunov@univ.kiev.ua), [aljona.nizhelska@gmail.com](mailto:aljona.nizhelska@gmail.com)

<sup>б</sup>Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
пр. Победы, 37, г. Киев-56, 03056, Украина, e-mail: [lolitamar@ukr.net](mailto:lolitamar@ukr.net)

<sup>с</sup>Национальный университет пищевых технологий,  
ул. Владимирская, 68, г. Киев-33, 01601, Украина

В технологии производства биоэтанола рассмотрено воздействие электромагнитного излучения миллиметрового диапазона (ЭМИ ММД) на технoхимические показатели сбраживания мелассного сула облученными засевными дрожжами. Экспериментально определены оптимальные параметры облучения в диапазоне 53–55 ГГц культуры дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* М-09. В спиртовой бражке повысилось (по сравнению с контролем) накопление биомассы, спирта, количество выделенного диоксида углерода. Одновременно уменьшилось количество несброженных углеводов. Эффект от действия ЭМИ ММД на засевные дрожжи сохранялся примерно в течение четырех пересевов дрожжей и постепенно слабел, что может быть связано с адаптацией *Saccharomyces cerevisiae* к влиянию внешних факторов.

Ключевые слова: ЭМИ ММД, биоэтанол, дрожжи, брожение.

УДК 577.3.04

## ВВЕДЕНИЕ

Современный интерес к биоэнергетике как альтернативному пути получения энергии стимулировал поиски новых источников возобновляемой биомассы и новых методов биотехнологии. Существенная роль здесь отводится различным микроорганизмам. Так, дрожжи рассматривают как продуценты биоэтанола, микроводоросли – липидов для биодизеля, бактерии – биоагенты для деградации органических продуктов (тонкой химической ферментации). Для увеличения продуктивности применяют различные методы стимуляции роста и ускорения метаболических процессов у микроорганизмов. Один из таких методов предусматривает обработку биоматериала электромагнитным излучением миллиметрового диапазона (ЭМИ ММД).

Эффекты воздействия слабоинтенсивного ЭМИ ММД на живые клетки обнаружены почти полвека назад [1–3]. Исследовано достаточно много биологических объектов (бактерий, простейших, одноклеточных грибов, тканевых клеток), на которых в той или иной степени проявлялось воздействие ЭМИ ММД. Вероятно, наиболее перспективными в смысле достоверной восприимчивости к слабоинтенсивным волнам миллиметрового диапазона следует считать культуру дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*). Результаты классических экспе-

риментов Грюндлера и Кальмана [4] неоднократно воспроизводились в различных модификациях. В частности, нами подтверждены значения частот, облучение которыми способно ускорять или угнетать рост клеток [5–7], порядок величины пороговой мощности, оказывающей биологическое воздействие [8]. Есть данные о «резонансном» действии на дрожжи других частот ЭМИ ММД [9, 10]. Полученные результаты позволяют говорить о перспективах практического использования облучения в биотехнологии.

Цель данной работы – исследование влияния нетеплового электромагнитного излучения в диапазоне частот 53–55 ГГц на производственную культуру спиртовых дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* расы М-09. Рассмотрены генеративная активность культуры и важные для технологии биоэтанола технoхимические показатели сбраживания мелассного сула. Проверено сохранение изменений в этих показателях при последующих пересевах облученной культуры. Полученные результаты обсуждаются в рамках концепции резонансной биостимуляции волнами миллиметрового диапазона.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с культурой спиртовых дрожжей *S. cerevisiae* расы М-09, которая отличается высокой регенеративной способно-

стью и осмофильностью [11]. Для приготовления образцов чистую культуру, выросшую в пробирке со скошенным агаром, пересеивали в пробирку со стерильным меласным сусликом с концентрацией сухих веществ (СВ) 10% и инкубировали 24 ч при +30°C. Содержимое пробирки переносили в колбу со стерильным сусликом (23% СВ) и сбраживали его 24 ч, после чего дрожжи отфильтровывали, разводили стерильной водой в пропорции 1:10 и охлаждали в термостате до +4°C. Отсутствие питательных веществ в среде и охлаждение повышают чувствительность клеток к воздействию слабого внешнего поля [12].

Облучение культуры проводили высокочастотным генератором Г4-142. Дискретность установки частоты составляла 0,01 ГГц. Излучение от генератора через волновод с помощью рупора подавали снизу на плоское дно стеклянной конической колбы с дрожжевой суспензией. Предварительно дрожжи осаждались ровным слоем толщиной около 0,3 мм, оптимальной с точки зрения волнового согласования с выходным излучателем (рупором) [13]. Мощность падающего и отраженного излучения через направленные ответвители контролировали измерителем М3-22А. Согласование отвечало минимуму отраженной энергии ЭМИ. Расчетная средняя объемная плотность поглощенной мощности в слое клеток составляла порядка  $10^{-12}$  Вт на клетку, что в несколько раз превышает пороговое значение эффективной мощности [8].

Облучение проводили на нескольких частотах в диапазоне 53–55 ГГц. Активность этого диапазона экспериментально подтверждена в работе [9]. Для исследования выбраны частоты 53,77; 54,17; 54,20 и 54,57 ГГц.

Экспозиция составляла 10 мин, что является оптимальным для стимуляции культуры [7]. Облученные и контрольные образцы дрожжей использовали для сбраживания меласного суслика (23% СВ) методом «броидильной пробы» [14] в колбах с сернокислыми затворами при +30°C в течение 72 ч.

Эффекты воздействия ЭМИ ММД на культуру *S. cerevisiae* оценивали по ряду технoхимических показателей [11, 14]. Динамику выделения диоксида углерода и концентрацию биомассы дрожжей после фильтрации определяли весовым методом [15]. Содержание этанола в зрелой бражке измеряли рефрактометрическим методом, а несброженных углеводов (сахаров) – фотоэлектроколориметрическим методом с резорциновым реактивом [16]. Биомассу дрожжей определяли после фильтрации весовым методом. Общее количество дрожжевых

клеток и количество мертвых клеток (с окрашиванием суспензии метиленовым синим) в 1 см<sup>3</sup> среды вычисляли методом прямого подсчета в камере Горяева [14]. Количество примесей в бражном дистилляте – методом газовой хроматографии на хроматографе Agilent technologies 6890N с пламенно-ионизационным детектором.

Полученные данные обрабатывали с помощью методов математической статистики. Оценка достоверности различий проводилась с помощью *t*-критерия Стьюдента при уровне значимости 0,05. Опыты проводили, как минимум, в трех повторностях для каждой серии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нашими предыдущими исследованиями были установлены полоса «активных» частот ЭМИ ММД – 41,75–41,78 ГГц, облучение которыми засевных дрожжей приводило к стимуляции роста дрожжевых культур *Saccharomyces cerevisiae* и уменьшению несброженных сахаров в зрелой бражке, и оптимальная продолжительность облучения для обработки образцов суспензии – 8–10 мин [5, 7, 17].

Представляется важным проверить влияние ЭМИ ММД других известных «активных» частот [9] на параметры жизнедеятельности облученной дрожжевой культуры.

В табл. 1 приведены показатели генеративной активности дрожжей, облученных на разных частотах, по отношению к контролю (всего выполнено 10 серий экспериментов). Время облучения составило 10 мин.

Исследования генеративной активности дрожжей показало значимый эффект увеличения биомассы и клеток при облучении засевных дрожжей на частоте 54,20 ГГц. Процентное соотношение этих показателей отличается, поскольку клетки могут иметь разную массу на разных стадиях роста. Если учесть, что облучение засевных дрожжей на частоте 54,20 ГГц приводит к увеличению скорости деления, то понятно, что накопление биомассы оказывается меньше, чем клеток. Об увеличении генеративной активности свидетельствует и снижение количества мертвых клеток.

С практической точки зрения целесообразно было исследовать возможные метаболические изменения, которые непременно происходят в живых клетках, реагирующих на ЭМИ ММД. В табл. 2 приведены сравнительные технoхимические показатели зрелой бражки, полученной с использованием дрожжей, облученных на разных частотах, по отношению к контролю (всего выполнено 10 серий экспериментов). Время облучения составляло 10 мин.

**Таблица 1.** Показатели генеративной активности дрожжей, облученных вблизи 54 ГГц

Частота, ГГц	Клетки, млн/см <sup>3</sup>	Изменение к контролю, %	Биомасса, г/дм <sup>3</sup>	Изменение к контролю, %	Мертвые клетки, %	Изменение к контролю, %
Контроль	297,5 ± 20	–	15,4 ± 0,2	–	2,95 ± 0,5	–
53,77	310,5 ± 20	4,4	15,9 ± 0,2	3,2	2,77 ± 0,5	-6,1
54,17	318,5 ± 20	7,1	16,2 ± 0,2	5,2	2,47 ± 0,5	-16,3
54,20	405,5 ± 20	36,3	17,6 ± 0,2	14,3	1,09 ± 0,5	-63,1
54,57	306,5 ± 20	3,0	15,7 ± 0,2	1,9	2,99 ± 0,5	+1,4

**Таблица 2.** Технохимические показатели зрелой бражки, сброженной засевными дрожжами, облученными вблизи 54 ГГц

Частота, ГГц	Выделившийся диоксид углерода, г	Изменение к контролю, %	Этанол, % об.	Изменение к контролю, %	Несброженные углеводы, г/100 см <sup>3</sup>	Изменение к контролю, %
Контроль	13,78 ± 0,01	–	9,0 ± 0,1	–	0,25 ± 0,01	–
53,77	13,82 ± 0,01	0,3	9,0 ± 0,1	0	0,25 ± 0,01	0
54,17	13,90 ± 0,01	0,9	9,0 ± 0,1	0	0,24 ± 0,01	-4,0
54,20	14,02 ± 0,01	1,7	9,1 ± 0,1	1,1	0,19 ± 0,01	-24,0
54,57	13,79 ± 0,01	0,1	9,0 ± 0,1	0	0,25 ± 0,01	0

Видно, что облучение клеток ЭМИ ММД на частоте 54,20 ГГц оказывает биостимулирующее, то есть ускоряющее метаболизм, влияние на такие технологические параметры брожения, как количество выделившегося диоксида углерода (показатель характеризует интенсивность брожения) и синтезированного этанола. Существенным можно назвать уменьшение количества несброженных углеводов в бражке (этот показатель характеризует полноту использования субстрата растущей культурой), что также свидетельствует об увеличении генеративной активности и является важным технологическим показателем производства спирта из мелассы. Согласно приведенным данным, вблизи частоты 54,0 ГГц существует зависимость биологического эффекта от частоты облучения ЭМИ ММД.

Значение «активной» частоты (54,20 ГГц) близко к определенной в [9] частоте ЭМИ (54,17 ГГц), облучение при которой приводило к увеличению скорости размножения дрожжей. На соседних частотах биостимулирующие эффекты не выражены (табл. 2). В [10] для частотной зависимости скорости газовой выделенности суспензии дрожжей обнаружен довольно широкий максимум на частоте 55 ГГц.

Ранее нами было показано [17], что однократное непродолжительное облучение дрожжей ЭМИ ММД на активной частоте 41,76 ГГц приводит к долговременным последствиям: изменения в скорости размножения сохраняются в течение еще нескольких пересевов. В данной работе последствия облучения определяли для выявленной нами стимулирующей частоты 54,20 ГГц.

В табл. 3 представлены результаты влияния облучения на частоте 54,20 ГГц при нескольких пересевах. Из полученной бражки выделяли дрожжи и использовали их в качестве засевных для сбраживания таким же образом еще несколько раз.

Как видно из таблицы, приобретенные дрожжами свойства по накоплению биомассы и содержанию несброженных углеводов сохранялись до пятой генерации. Содержание спирта в бражке, определенное рефрактометрически, не показало значимых отличий. Однако изменение на 0,1% объема является очень весомым для технологии. Постепенное «угасание» значимых различий показателей в контрольном и опытном образцах может свидетельствовать о передаче измененных функций на уровне внехромосомной ДНК, изменением сигналинга и постепенного «вырождения» эффекта. Это достаточно распространенное явление для мутагенных факторов, к которым, возможно, необходимо причислить и влияние ЭМИ ММД некоторых частот.

Согласно результатам исследований облучение дрожжевых клеток ЭМИ ММД приводит к широкому спектру полезных с точки зрения промышленного применения биологических эффектов. В частности, хроматографические исследования дистиллятов бражки, сброженной облученными на активной частоте засевными дрожжами, показали увеличение количества примесей по сравнению с контрольным образцом. Это, безусловно, связано с увеличением синтеза дрожжевых клеток и может служить позитивным фактором для применения облучения засевных дрожжей ЭМИ ММД в технологии производства биоэтанола. Все разработан-

**Таблица 3.** Технохимические показатели зрелой бражки при нескольких пересевах в случае однократного облучения засевных дрожжей (54,20 ГГц; 10 мин)

Дрожжи	Выделенный диоксид углерода, г	Биомасса, г/дм <sup>3</sup>	Этанол, % об.	Несброженные углеводы, г/100 см <sup>3</sup>	Мертвые дрожжевые клетки, %
<b>Первый засев</b>					
Облученные	14,02 ± 0,01	17,6 ± 0,2	9,1 ± 0,1	0,19 ± 0,01	1,09 ± 0,5
Контроль	13,78 ± 0,01	15,4 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,25 ± 0,01	2,95 ± 0,5
<b>Второй пересев</b>					
Облученные	14,00 ± 0,01	17,3 ± 0,2	9,1 ± 0,1	0,19 ± 0,01	1,97 ± 0,5
Контроль	13,73 ± 0,01	15,4 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,25 ± 0,01	4,03 ± 0,5
<b>Третий пересев</b>					
Облученные	13,92 ± 0,01	17,0 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,21 ± 0,01	2,04 ± 0,5
Контроль	13,73 ± 0,01	15,2 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,25 ± 0,01	4,01 ± 0,5
<b>Четвертый пересев</b>					
Облученные	13,83 ± 0,01	17,0 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,21 ± 0,01	2,14 ± 0,5
Контроль	13,73 ± 0,01	15,0 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,25 ± 0,01	3,92 ± 0,5
<b>Пятый пересев</b>					
Облученные	13,74 ± 0,01	16,3 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,23 ± 0,01	3,73 ± 0,5
Контроль	13,51 ± 0,01	15,2 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,25 ± 0,01	3,92 ± 0,5
<b>Шестой пересев</b>					
Облученные	13,64 ± 0,01	16,2 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,29 ± 0,01	4,13 ± 0,5
Контроль	13,46 ± 0,01	14,8 ± 0,2	9,0 ± 0,1	0,30 ± 0,01	4,43 ± 0,5
<b>Седьмой пересев</b>					
Облученные	13,38 ± 0,01	14,6 ± 0,2	8,9 ± 0,1	0,22 ± 0,01	4,15 ± 0,5
Контроль	13,21 ± 0,01	14,3 ± 0,2	8,9 ± 0,1	0,32 ± 0,01	4,51 ± 0,5

ные и внедренные способы спиртового сбраживания мелассного суслу направлены на получение максимального количества этилового спирта при минимальном количестве дрожжей и затрат сахара на их развитие и синтез биомассы. Также важен минимальный расход сахара на синтез побочных и вторичных продуктов брожения [11], которые ухудшают качество спирта. Наоборот, в технологии производства биоэтанола увеличение содержания побочных примесей, полученных во время брожения, а именно сложных эфиров и высших спиртов (сивушных компонентов), позволяет увеличить стойкость смесевых бензинов от расслоения, в том числе и в холодный зимний период.

Из сравнения с результатами, полученными ранее [17], видно, что облучение культуры спиртовых дрожжей *S. cerevisiae* расы М-09 на частотах 41,76 и 54,20 ГГц при прочих равных условиях вызывает похожие эффекты. Повышается выход биомассы (на 23,2 и 14,3% соответственно), увеличивается выход спирта (на 1,2 и 1,1%), диоксида углерода (на 7,8 и 1,7%) по отношению к контролю. Уменьшается количество несброженных углеводов (на 18,5 и 24%). Интересно, что явно выраженные изменения в способности накапливать биомассу и спирт при воздействии частоты 41,76 ГГц сохранялись только до третьего пересева культуры, а дальше наблюдалось даже некоторое угнетение биосин-

теза. При действии частоты 54,20 ГГц начальные эффекты меньше, но сохраняются до пятого пересева. Поэтому нельзя говорить о самой «эффективной» частоте, необходимо подбирать воздействие под определенную задачу.

К специфическим чертам клеточных эффектов ЭМИ ММД относятся: низкая (нетепловая) интенсивность облучения, универсальный, как правило, благоприятный характер воздействия, близкие количественные показатели биоэффектов. Похожим по характеру и конечному эффекту воздействия на биосистему является влияние низкоинтенсивного лазерного излучения, так называемая лазерная биостимуляция [18]. Отметим, что в обоих случаях нет четкого понимания физических механизмов преобразования электромагнитной энергии в клетке.

Среди возможных первичных рецепторов ЭМИ ММД рассматриваются внутриклеточная вода [19], мембраны [20], металлосодержащие белковые комплексы [21], свободные радикалы [22] и др. Однако универсальный характер действия ЭМИ ММД на разнообразные биологические системы ставит под сомнение существование единого первичного рецептора молекулярного уровня. Та же ситуация характерна для лазерной биостимуляции. Несмотря на попытки отыскать единую молекулярную мишень [23], большинство исследователей считают, что различных физических и химических механизмов

преобразования энергии лазерного излучения, влияющих на функциональное состояние живых систем, может быть множество и далеко не все из них известны.

В обоих случаях речь может идти о сложной цепочке связанных физико-химических процессов, которые реализуются по одному из многочисленных регуляторных механизмов, и с помощью которых ЭМИ данного спектрального диапазона организует определенные биохимические реакции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выявлено стимулирующее влияние ЭМИ ММД в диапазоне частот 53–55 ГГц для дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* расы М-09, используемых в качестве засевных в технологии производства биоэтанола. Выбранные для исследования параметры отражают технотехнические показатели биотехнологического процесса и одновременно являются важными с точки зрения характеристики жизнедеятельности культуры.

Исследования генеративной активности дрожжей после трехсуточного роста показали увеличение биомассы (на 14,3%) и количества клеток (на 36%) при облучении в течение 10 мин засевных дрожжей на частоте 54,20 ГГц. Количество мертвых клеток в культуре снизилось на 63%.

Изучение технологических параметров брожения показало, что облучение клеток ЭМИ ММД на частоте 54,20 ГГц оказывает биостимулирующее, то есть ускоряющее, метаболизм влияние. Количество выделившегося диоксида углерода увеличилось на 1,7% и синтезированного этанола на 1,1%, количество несброженных углеводов в бражке уменьшилось на 24%, что является важным технологическим показателем производства спирта из мелассы.

В диапазоне 53–55 ГГц существует зависимость биологического эффекта от частоты облучения ЭМИ ММД: наиболее «активна» частота 54,20 ГГц, а на частотах 53,77, 54,17 и 54,57 ГГц биостимуляция слабее.

Приобретенные дрожжами свойства по накоплению биомассы и содержанию несброженных углеводов сохранялись до пятой генерации. Постепенное «вырождение» эффекта – достаточно распространенное явление для мутагенных факторов, к которым, возможно, следует причислить и влияние ЭМИ ММД некоторых частот.

Таким образом, биостимуляция дрожжевой культуры ЭМИ ММД в технологии производства биоэтанола может применяться для повышения выхода биомассы, увеличения выхода

спирта, повышения утилизации субстрата (уменьшения количества несброженных углеводов), а также увеличения количества побочных продуктов – оксигенатов для оптимизации технологического процесса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Научная сессия Отделения общей физики и астрономии АН СССР. *Успехи физических наук*. 1973, 3(110), 452–469.
2. Смолянская А.З., Гельвич Э.А., Голант М.Б. Резонансные явления при действии электромагнитных волн мм диапазона на биологические объекты. *Успехи современной биологии*. 1979, 3(87), 381–392.
3. Webb S.J. Nonlinear Phenomena in Bioenergetics and Oncology as Seen as 25 years of Research with mm Microwaves and Raman Spectroscopy. *Nonlinear Electrodynamics in Biological Systems*, ed. by W.R. Adey, New York, London; Plenum Press, 1984. 603 p.
4. Grundler W., Keilmann F. Sharp Resonances in Yeast Growth Prove Nonthermal Sensitivity to Microwaves. *Phys Rev Lett*. 1983, 51(13), 1214–1216.
5. Андреев Е.А., Белый М.У., Караченцева А.И., Кислая Л.В., Маринченко Л.В., Якунов А.В. Резонансная реакция дрожжевых клеток на воздействие малоинтенсивного электромагнитного поля миллиметрового диапазона. *Известия вузов. Пищевая технология*. 1990, (2–3), 30–31.
6. Тишук С.П., Якунов А.В. Роль спектрального состава в клеточных эффектах миллиметровых волн. *ЭОМ*. 1992, (3), 59–60.
7. Нижельская А.И., Якунов А.В. Оптимизация экспериментальных исследований резонансной реакции *Saccharomyces cerevisiae* на воздействие ЭМИ миллиметрового диапазона. *Физика живого*. 2004, (1), 53–62.
8. Андреев Е.А., Белый М.У., Иванченко И.А., Якунов А.В. Определение пороговой мощности электромагнитного поля миллиметрового диапазона, влияющего на рост дрожжевых клеток. *ЭОМ*. 1990, (1), 61–63.
9. Гамаюрова В.С., Крыницкая А.Ю., Астраханцева М.И. Влияние ЭМИ КВЧ нетепловой интенсивности на рост дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. *Биомедицинские технологии и радиоэлектроника*. 2004, (1–2), 117–120.
10. Гаркуша О.М., Мазуренко Р.В., Махно С.Н., Горбик П.П. Закономерности влияния низкоинтенсивного электромагнитного излучения на биологические системы. *Поверхность*. 2010, 2(17), 340–354.
11. Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. *Технология спирта*. М.: Колос, «Колос-Пресс», 2002. 464 с.
12. Маринченко В.А., Нижельская А.И., Макара В.А., Якунов А.В., Маринченко Л.В. *Способ активациі чистої культури засівних дріжджів*

- Saccharomyces cerevisiae*. Украины пат. 102480, 2013. Бюл. № 13, 4 с.
13. Маринченко В.А., Нижельская А.И., Макара В.А., Якунов А.В., Маринченко Л.В. *Пристрій для обробки суспензій клітин електромагнітним випромінюванням міліметрового діапазону довжин хвиль нетеплової потужності*. Украины пат. 102905, 2013. Бюл. № 16, 4 с.
  14. Слюсаренко Т.П. *Лабораторний практикум по мікробіології пищевих производств*. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 82–88.
  15. Рухлядева А.П. *Інструкція по технічному і мікробіологічному контролю спиртового производства*. М.: Агропромиздат, 1986. 399 с.
  16. Фертман Г.И., Шойхет М.И. *Химико-технологический контроль спиртового и ликероводочного производства*. М.: Пищевая промышленность, 1975. 340 с.
  17. Маринченко Л.В., Нижельская А.И., Маринченко В.А. Стимуляція накоплення біомаси і бродильної активності культури дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с помощью сверхвысоко-частотного електромагнітного излучения. *Научные вестни НТУУ «КПИ»*. 2011, (3), 68–73.
  18. Рогаткин Д.А., Черный В.В. Низкоинтенсивная лазерная терапия. Взгляд физика на механизмы действия и опыт применения. «*Взаимодействие излучений и полей с веществом*» под ред. Ю.Н. Денисюка. Иркутск, 1999, 366–378.
  19. Бецкий О.В. Вода и электромагнитные волны. *Биомедицинская радиоэлектроника*, 1998, (2), 3–6.
  20. Казаринов К.Д. Роль клеточных мембранных систем в рецепции электромагнитных полей КВЧ диапазона биологическими объектами. *ИРЭ РАН. Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника*. 2008, 1(494), 42–55.
  21. Ситько С.П., Сугаков В.П. Роль спиновых состояний белковых молекул. *ДАН АН УССР. Сер. А*, 1984, (6), 63–64.
  22. Поцелуева М.М., Пустовидко А.В., Евтодиенко Ю.В., Храмов Р.Н. Образование реактивных форм кислорода в водных растворах под действием электромагнитного излучения КВЧ-диапазона. *ДАН СССР*. 1998, (3), 415–418.
  23. Кару Т.И., Афанасьева Н.И. Цитохром-с-оксидаза как первичный фотоакцептор при лазерном воздействии света видимого и ближнего ИК-диапазона на культуру клеток. *Доклады АН*. 1995, 342, 693–697.

Поступила 15.10.13

После доработки 23.12.13

### Summary

The influence of microwave irradiation on the technical and chemical indicators of molasses worth fermentation by the irradiated seed yeast has been investigated in the technology of bioethanol production. The optimum irradiation parameters of the microwave EMR in 53–55 GHz band for the yeast culture *Saccharomyces cerevisiae* M-09 were experimentally determined. In the alcoholic brew fermented with the irradiated yeast the accumulation of biomass, alcohol and the amount of carbon dioxide emissions increased compared to the control. At the same time, the quantity of residual carbohydrates decreased. The effect of the microwave EMR action on the yeast culture was saved for six generations and only gradually weakened, which may be connected with the *Saccharomyces cerevisiae* adaptation to the influence of external factors.

*Keywords: microwaves, bioethanol, yeast, fermentation.*

# Индукционный нагрев шариковых выводов припоя для монтажа корпусов BGA

В. Л. Ланин, И. И. Сергачев, В. Т. Хотькин

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, e-mail: [vlanin@bsuir.by](mailto:vlanin@bsuir.by)

Исследован процесс индукционного нагрева при формировании шариковых выводов припоя из припойной пасты на контактных площадках печатных плат. Применение кольцевого индуктора с внутренним магнитопроводом из феррита позволило сконцентрировать силовые линии магнитного поля в рабочей зоне и обеспечить оптимальный температурный профиль нагрева при монтаже корпусов BGA со скоростью 40–50°C/с.

*Ключевые слова:* индукционный нагрев, выводы припоя, монтаж, корпуса BGA.

УДК 621.396.6

## ВВЕДЕНИЕ

В современных электронных модулях все более широко применяются интегральные микросхемы в корпусе BGA, что дает возможность повысить плотность компоновки элементов и за счет сокращения длины выводов значительно повысить быстродействие электронной схемы. Для пайки корпусов BGA на контактных площадках платы необходимо сформировать матрицу шариковых выводов из припоя [1].

Шарики припоя на печатной плате можно формировать индукционным нагревом. Индукционный нагрев переменным электромагнитным полем позволяет осуществлять с высокой производительностью различные технологические процессы: термообработку, плавку, сварку, пайку, выращивание кристаллов и т.д. Вихревые токи в расплавах вызывают пондеромоторные силы, которые улучшают растекание по паяемым поверхностям и перемешивают многофазные структуры в жидких средах [2].

Проблемы повышения энергетических показателей и эффективности применения являются актуальными для всех устройств индукционного нагрева. Многовитковые индукторы соленоидального типа характеризуются значительным рассеиванием магнитного потока, низким КПД, необходимостью электрической и тепловой изоляции от нагреваемых деталей и водяным охлаждением во время работы. Благодаря индукционным нагревателям на магнитопроводах можно повысить локальность нагрева, снизить потребляемую мощность, избавиться от водяного охлаждения и от изоляции нагреваемых деталей, однако зона нагрева в данном случае ограничена размерами зазора магнитопровода [3].

Шарики припоя на контактных площадках формируют также индукционным нагревом в электромагнитном поле кольцевого индуктора (рис. 1) [4]. Оплавление припоя за счет селективности индукционного нагрева позволяет избежать негативных эффектов, присущих традици-

онным методам. Перед индукционным оплавлением шарики припоя Sn3,5Ag диаметром 0,76 мм закрепляются на контактных площадках платы из стеклотекстолита FR4 толщиной 0,4 мм. Контактные площадки вскрывают от паяльной маски с размером окна 0,6 мм. При токе в индукторе до 29 А и частоте 300 кГц оплавление шариков припоя происходило за 2–3 с. Правильная геометрическая форма шариков обеспечивала хорошее качество паяных соединений BGA.

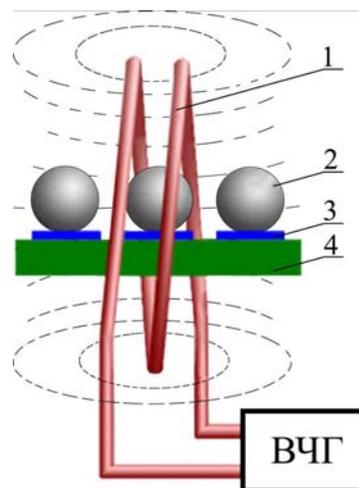


Рис. 1. Схема индукционного нагрева для формирования шариков припоя: 1 – индуктор; 2 – шарик; 3 – контактная площадка; 4 – плата.

Однако для паяльных паст, которые состоят из порошка припоя с диаметром частиц 50 мкм или менее, распределенных во флюсе, эффективность индукционного нагрева незначительна и не приводит к оплавлению. Неспособность к эффективному расплавлению паяльной пасты ограничивает применимость этой технологии в серийном производстве.

Цель работы – оптимизация параметров индукционного нагрева кольцевым индуктором с внутренним магнитопроводом для формирования шариковых выводов припоя из паяльной пасты на контактных площадках печатной платы в электронных модулях.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА

Для эффективной работы кольцевого индуктора с внутренним магнитопроводом необходимо оптимизировать частоту и амплитуду тока возбуждения, а также получить распределение вихревых токов в нагреваемых объектах и переменного магнитного поля в пространстве. Оптимизировать необходимые параметры индукционной системы можно с помощью современных прикладных пакетов моделирования, основанные на методе конечных элементов.

Для моделирования индукционного устройства выбран пакет *ANSOFT MAXWELL*, который позволяет рассчитывать гармонические электромагнитные и электрические поля, а также переходные процессы. Наличие модуля расчета распределения вихревых токов, наведенных переменным электромагнитным полем, дает возможность моделировать работу устройств индукционного нагрева [5].

Методика моделирования распределения электромагнитных полей в данном приложении включает: создание геометрической модели, задание свойств материала, источника возбуждения, граничных условий, настройку опций расчета и сетки, решение задачи распределения, просмотр и анализ результатов. Для моделирования в пакете *ANSOFT MAXWELL* построена геометрическая модель индукционного устройства, которая состояла из кольцевого индуктора из медной трубки диаметром 5,0 мм и магнитопровода ферритового. Заданы граничные условия непрерывности: поле  $H$  непрерывно при пересечении границ объектов; условие Неймана на границе области моделирования – поле  $H$  не пересекает границы области моделирования. Выбраны параметры построения сетки конечных элементов и модель разбита на конечные элементы.

В основу расчетов программы заложены фундаментальные уравнения электромагнитного поля [6]. Первое уравнение Максвелла (закон полного тока) – изменяющееся во времени  $t$  электрическое поле в пределах элемента поверхности  $dS$  создает магнитное поле:

$$\oint_{\Gamma} H dl = \int_s J dS + \int_s \frac{\partial D}{\partial t} dS, \quad (1)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля;  $D$  – электрическое смещение;  $J$  – плотность тока.

Второе уравнение Максвелла (закон электромагнитной индукции) – изменение магнитной индукции во времени создает электрическое поле:

$$e = \oint E dl = - \frac{\partial}{\partial t} \int_s B dl, \quad (2)$$

где  $B$  – магнитная индукция;  $E$  – напряженность электрического поля.

Важным фактором, влияющим на характер и эффективность индукционного нагрева, является наличие скин-эффекта. Скин-слой определяется расстоянием  $\delta$ , на котором величина вихревых токов уменьшается до  $1/e$  от своего первоначального значения и рассчитывается как

$$d_s = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu\omega}} = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r \cdot f}}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление;  $\mu$  – магнитная проницаемость;  $\mu_0$  – относительная магнитная проницаемость;  $\omega$  – магнитная угловая частота;  $f$  – частота.

Поверхностная плотность активной мощности, выделяемой в металле в среднем за период  $T$ , определяется выражением [7]:

$$P_{cp} = \frac{1}{T} \int_0^T E(0)H(0)dt = 2 \cdot 10^{-3} (I_0 W_0)^2 \sqrt{\rho \mu f}, \quad (4)$$

где  $I_0$  – действующее значение тока;  $W_0$  – плотность намотки витков (1/м).

При моделировании принято, что конвективный теплообмен в расплавленных шариках припоя можно проигнорировать из-за его незначительного влияния на распределение температуры в данном исследовании, скрытая теплота фазового перехода шариков припоя учитывается, а все материалы изотропны. Математическое уравнение энергии для расчета температурного поля пакета выглядит следующим образом:

$$\rho c_p \frac{\alpha T}{\alpha t} = \lambda (\nabla^2 T) + q, \\ \rho c_p \frac{\rho}{\mu_r \cdot f} = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu\omega}} = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r \cdot f}}, \quad (5)$$

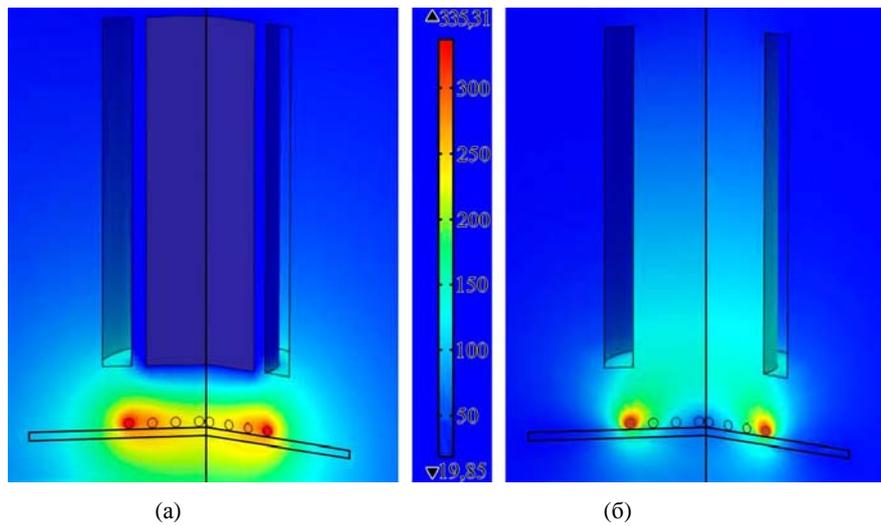
где  $\rho$  – плотность материала;  $C_p$  – удельная теплоемкость;  $\lambda$  – теплопроводность;  $q$  – плотность энергии источника тепла, которая генерируется индуцированными вихревыми токами.

Плотность теплового потока, создаваемого вихревыми токами,

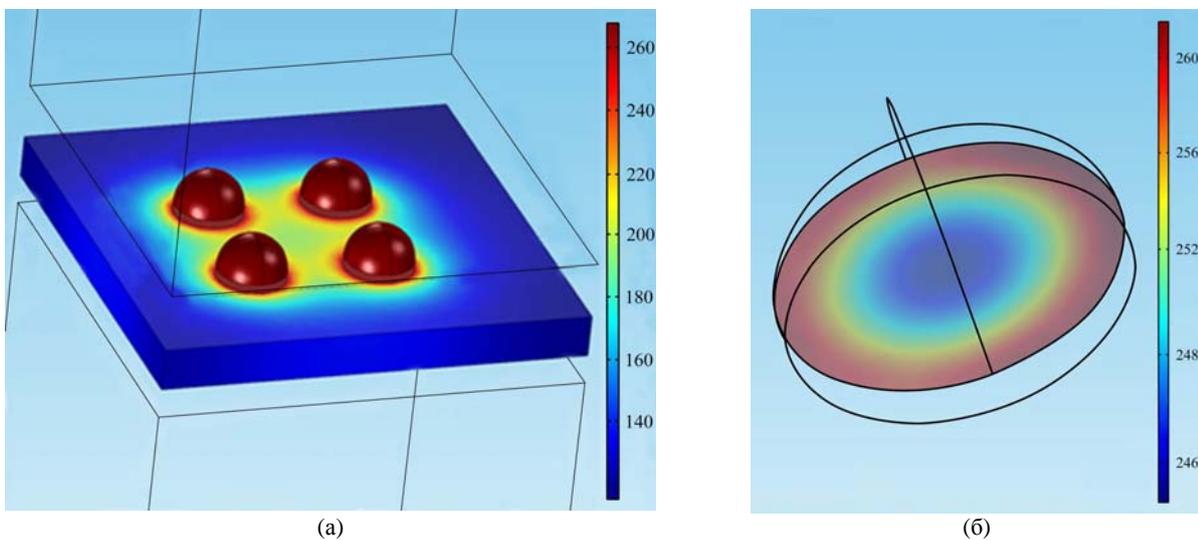
$$q = \beta (T - T_0), \quad (6)$$

где  $T$  и  $T_0$  – температуры поверхности и окружающей среды соответственно,  $\beta$  – коэффициент теплопередачи.

В результате моделирования процесса индукционного нагрева кольцевым индуктором с внутренним ферритовым магнитопроводом при токе в обмотках возбуждения в пределах от 1 до 2 А на частоте 2 МГц получено распределение температур в шариковых выводах на печатной плате (рис. 2). Использование магнитопровода позволяет достичь на 60% более равномерного прогрева всех шариков припоя на печатной плате, а также высокой скорости нагрева по сравнению с вариантом без магнитопровода. Модели

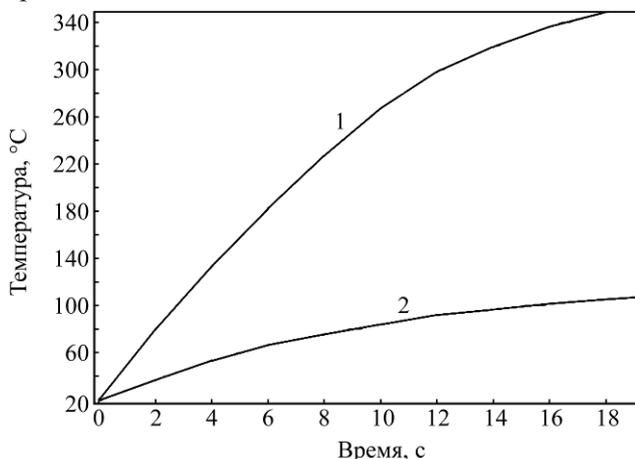


**Рис. 2.** Тепловые поля в шариковых выводах припоя на печатной плате при индукционном нагреве кольцевым индуктором с магнитопроводом (а) и без него (б).



**Рис. 3.** Модели распределения температуры при индукционном нагреве платы (а) и шарика припоя (б).

температурных полей в шариках припоя (рис. 3) свидетельствуют о преимущественно поверхностном характере высокоскоростного индукционного нагрева [8]. При наличии магнитопровода, концентрирующего магнитное поле в индукторе, скорость нагрева может достигать  $50^{\circ}\text{C}/\text{с}$  (рис. 4).



**Рис. 4.** Температурные зависимости в зоне нагрева кольцевого индуктора с магнитопроводом (1) и без него (2).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Разработано индукционное устройство для формирования шариковых выводов из паяльной пасты на контактных площадках печатной платы, содержащее кольцевой индуктор 1 и внутренний магнитопровод 2 (рис. 5). Индукционное устройство подключалось к высокочастотному генератору ВЧГ через конденсаторный блок согласования БС реактивного сопротивления индуктора с генератором. Шариковые выводы из припоя 3 формировались на контактных площадках платы 6, закрепленной на теплоизоляционном основании 4. Температуру в рабочей зоне нагрева измеряли с помощью термопары ХК, прикрепленной внутрь шарикового вывода и соединенной с цифровым измерителем температуры ТРМ 210. Для контроля температурного профиля индукционного нагрева и частоты генератора применялся персональный компьютер, имеющий следующие характеристики: OS Windows XP, CPU Intel Pentium Dual-Core E5400 2700MHz, RAM 2,0 Гб.

Для автоматизированного измерения параметров прибор ТРМ210 подключался к персональному компьютеру посредством встроенного интерфейса RS-485 с использованием автоматического преобразователя интерфейсов USB/RS-485 ОВЕН АС4.

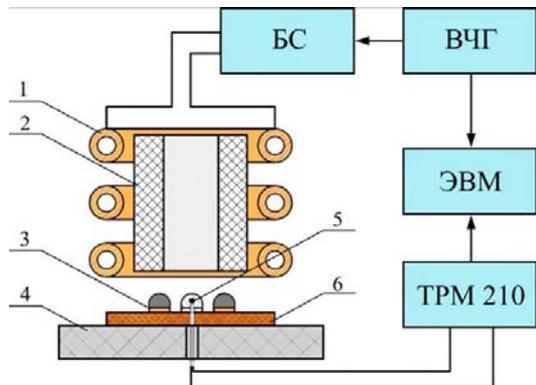


Рис. 5. Схема нагрева кольцевым индуктором с внутренним магнитопроводом: 1 – индуктор; 2 – магнитопровод; 3 – шарик припоя; 4 – рабочий столик; 5 – терморпара; 6 – печатная плата.

Высокочастотным генератором служил ламповый генератор ВЧГ2-1/1,76, предназначенный для питания технологических устройств индукционного нагрева на различных технологических операциях. Генератор имеет плавную перестройку частоты в диапазоне 1,0–2,0 МГц, регулировку мощности нагрева и защиту по максимальному току.

Индукционный нагрев можно также осуществлять с помощью настольных транзисторных генераторов мощностью до 5,0 кВт, например R5001 АКТАН.

Для формирования шариков припоя использовалась паяльная паста SEV-V951IX-9 КОКИ KOREA, которая наносилась дозатором ПП-34Ц или ракелем с трафаретом. Шарик формировался на печатной плате с шагом координатной сетки 1,5, на которой имелась матрица контактных площадок печатной платы. Для их подготовки к нанесению пасты использовался жидкий флюс FluxPlus EFD. Качество и размеры шариков припоя в диапазоне диаметров 0,4–0,76 мм контролировались посредством стереомикроскопа Carton NSWT-620.PFM-X с 10- и 30-кратным увеличением.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ температурных профилей нагрева шариковых выводов припоя (рис. 6) показал, что скорость роста температуры в значительной степени зависит от мощности нагрева и может достигать 40°C/с и более. Однако при большей скорости нагрева трудно обеспечить более пологий участок при температуре плавления припоя,

когда происходят смачивание паяемых поверхностей и растекание припоя. Отсутствие этого участка в условиях интенсивного нагрева приводит к преждевременному испарению флюса, перегреву припоя и, как следствие, к ухудшению качества формируемых шариковых выводов. В результате закипания флюса имеет место разбрызгивание припоя в виде мелких шариков на поверхности платы.

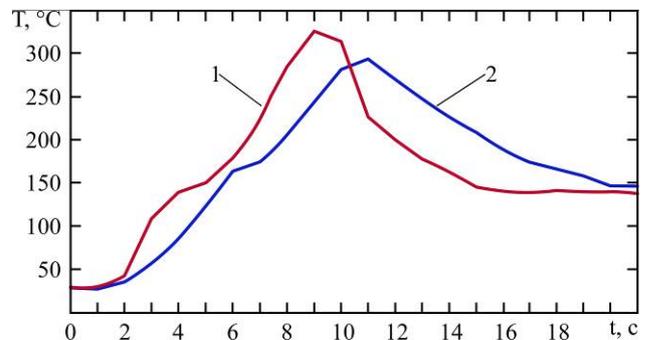


Рис. 6. Температурные профили шариковых выводов припоя при мощности нагрева, кВт: 1 – 1,2; 2 – 0,9.

Проверка качества сформированных шариков припоя на микроскопе Carton NSWT-620.PFM-X показала, что разброс значений по диаметру шарика 0,76 мм составил 10–20 мкм, что свидетельствует о том, что их разогрев в процессе формирования был достаточно равномерный.

Скорость нагрева электромагнитным полем растет пропорционально энергии однородного магнитного поля, создаваемого кольцевым индуктором:

$$W = \mu\mu_0 \frac{N^2 I^2 S}{2l}, \quad (7)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $\mu$  – относительная магнитная проницаемость магнитопровода;  $N$  – число витков индуктора;  $I$  – сила тока в индукторе;  $S$  – площадь сечения поля внутри индуктора;  $l$  – длина намотки.

С увеличением числа ампер-витков в индукторе и магнитной проницаемости магнитопровода увеличивается энергия магнитного поля, растет плотность вихревых токов, наводимых электромагнитным полем в частицах припоя в пасте. Для индуктора с 10 витками диаметром 40 мм и внутренним магнитопроводом с относительной магнитной проницаемостью 100 на частоте 2 МГц скорость нагрева составляла 40–50°C/с.

#### ВЫВОДЫ

Для формирования шариковых выводов припоя, предназначенных для монтажа интегральных электронных компонентов в корпусе BGA, эффективен индукционный нагрев кольцевым индуктором с внутренним магнитопроводом. Шариковые выводы припоя заданных размеров

образуются оплавлением паяльной пасты, нанесенной на контактные площадки печатной платы. Для индуктора с 10 витками диаметром 40 мм и внутренним магнитопроводом с относительной магнитной проницаемостью 100 на частоте 2 МГц скорость нагрева достигает 40–50°C/с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Н.-Ч. *Технология пайки оплавлением, поиск и устранение дефектов: поверхностный монтаж, BGA, CSP и Flip-Chip технологии*. М.: ИД «Технологии», 2006. 392 с.
2. *Induction Heating Industrial Applications*. Ed. by S. Lupi. Paris: U.I.E., 1992. 142 p.
3. Lanin V.L., Sergachev I.I. Induction Devices for Assembly Soldering in Electronics. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(4), 384–388.
4. Hongbo X., Mingyu L. Lead-Free Soldering Technique by Using Medium-Frequency Electromagnetic Field. *Proceeding 10<sup>th</sup> Electronics Packaging Technology Conference*, 9–12 Dec. 2008, Singapore, p. 1351–1357.
5. *MAXWELL 3D: Electromagnetic and Electromechanical Analysis*. Maxwell\_3D\_v11\_full\_book.pdf.
6. Татур Т.А. *Основы теории электромагнитного поля*. М.: Высшая школа, 1989. 271 с.
7. Сысун В., Белкин В., Подопригора А. Индукционный нагрев ферромагнитной среды в режиме насыщения. *Фундаментальные исследования*. 2004, **3**, 132–134.
8. Lanin V.L. High-Frequency Heating for Soldering in Electronics. *Circuits and Systems*, 2012, **3**, 238–241.

Поступила 12.12.13

#### Summary

The investigation has been performed of the process of the induction heating at the formation of solder balls from solder pastes on printed-circuit board contact pads. Application of the ring inductor with an internal magnetic circuit from ferrite has allowed us to concentrate the magnetic field power lines in the working zone and provide an optimum temperature profile of heating during mounting of the BGA packages with the speed of 40–50°C/s.

*Keywords: induction heating, solder balls, mounting, BGA package.*

# Математическое моделирование переходных процессов в разрядном контуре и разрядной камере электрогидравлической установки

В. М. Косенков, В. М. Бычков

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина,  
e-mail: [v.m.kosenkov@gmail.com](mailto:v.m.kosenkov@gmail.com)*

Разработаны математическая модель электродинамических процессов в разрядном контуре и в разрядной камере электрогидравлической установки, а также алгоритм решения полученной системы уравнений на основе численных методов. Моделирование расширения канала разряда в воде выполнено в геометрически нелинейной постановке, но на неподвижной конечно-разностной сетке. Математическая модель и алгоритм тестированы на примере решения подобных задач и путем сравнения с экспериментальными данными. Проанализированы влияние конечного диаметра электродов на переходные процессы в разрядном контуре и динамика расширения канала разряда.

*Ключевые слова: разряд в воде, разрядный контур, математическая модель, переходные процессы.*

УДК 519.87:537.528

## ВВЕДЕНИЕ

Электрические разряды в воде находят широкое применение в научных исследованиях и в практических приложениях [1–4]. Для осуществления разрядов в воде используют разнообразные электрогидравлические установки, одним из основных элементов которых является разрядный контур. От эффективности передачи энергии заряда конденсаторной батареи каналу разряда зависит качество выполнения различных технологических процессов. Поэтому изучению влияния параметров разрядного контура на преобразование энергии в нём посвящено много исследований (например, [5–8]). В этих работах высказывалось предположение, что канал разряда представляет собой прямой круговой цилиндр, который в процессе расширения не изменяет свою форму. Исследования [5, 9] об изучении трансформации формы канала разряда свидетельствуют, что это допущение справедливо только для каналов большой длины по сравнению с его максимальным радиусом. В остальных случаях оно не всегда оправдано. Большое влияние на форму и размеры канала разряда оказывают геометрические параметры высоковольтных электродов [10–12]. Однако при выполнении этих исследований не учитывали связь формы канала с процессами в разрядном контуре, считая временную зависимость выделения энергии в канале неизменной. Поэтому изучение влияния электродной системы и разрядной камеры на расширение канала разряда и процессов в разрядном контуре актуально в научном и практи-

ческом отношении. Следовательно, объектом рассмотрения должна быть система, включающая в себя разрядный контур и заполненную водой разрядную камеру.

Цель работы состоит в разработке математической модели системы разрядный контур–разрядная камера, позволяющей выполнять исследования переходных процессов, происходящих в течение электрического разряда в воде. Для этого воспользовались численными методами исследования математической модели.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Разрядный контур импульсных электрогидравлических установок содержит следующие основные элементы: конденсаторную батарею, разрядник, электродную систему и канал разряда между электродами. В зависимости от назначения электрогидравлических установок их разрядные камеры, в которых размещается электродная система, имеют различные формы и размеры. В ряде приложений они имеют цилиндрическую форму и соответственно обладают осевой симметрией. Разрядную камеру такого типа выбрали для моделирования в данной работе, чтобы упростить разработку математической модели и анализ процессов в разрядном контуре. Схема замещения разрядного контура и разрядной камеры представлена на рис. 1. Согласно этой схеме для осуществления электрического разряда между электродами  $I$  и  $б$  конденсаторную батарею  $C$  заряжают до заданного напряжения  $U_0$ . По мере заряда и увеличения напряжения

на конденсаторной батарее происходит пробой газа в разряднике 5 и на высоковольтный электрод 1 подается напряжение, приводящее к электрическому пробоею слоя воды между электродами 1 и 6. По образовавшемуся электропроводному каналу 4 в воде, заполняющей разрядную камеру 3, начинает протекать электрический ток, приводящий к разогреву вещества в канале с образованием низкотемпературной плазмы. То есть канал разряда 4 представляет собой проводник, сопротивление которого существенно изменяется в процессе разряда при разогреве плазмы и её расширении. В процессе разряда элементы разрядного контура, за исключением канала разряда, практически не изменяют своих характеристик. Поэтому общая индуктивность  $L$  и активное сопротивление  $R_{sh}$  этих элементов остаются постоянными. Для электрической изоляции стержня высоковольтного электрода 1 от корпуса разрядной камеры используется изолятор 2.

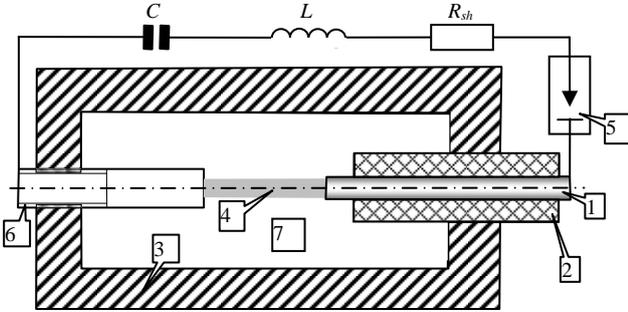


Рис. 1. Схема замещения разрядного контура и осесимметричной разрядной камеры.

Гидродинамические процессы, которые возникают во время электрического разряда в воде, воздействуют на канал разряда, изменяя его электрические и геометрические характеристики. Поэтому для моделирования электрогидравлических установок необходимо учитывать не только параметры самого контура, но и влияние воды, заполняющей разрядную камеру.

Для моделирования процессов в разрядном контуре использовано уравнение баланса напряжений, полученное по схеме замещения (рис. 1) [5]:

$$L \frac{di}{dt} + (R_{ck} + R_{sh})i + \frac{1}{C} \int i dt = U_0, \quad (1)$$

где  $L$  – индуктивность контура, Гн;  $i$  – сила тока в контуре, А;  $R_{ck}$ ,  $R_{sh}$  – соответственно сопротивление канала разряда и остальных элементов разрядного контура, Ом;  $C$  – емкость конденсаторной батареи, мкФ;  $t$  – время, с;  $U_0$  – напряжение заряда конденсаторной батареи, В.

Электрическое сопротивление канала разряда можно определить с помощью уравнения [5]:

$$R_{ck} = \frac{A \cdot l_k^2 \cdot (\gamma - 1)}{P_k \cdot V_k}, \quad (2)$$

где  $P_k$  – давление в канале разряда, Па;  $V_k$  – объем канала разряда, м<sup>3</sup>;  $l_k$  – расстояние между электродами, м;  $\gamma = 1,26$  – эффективный показатель адиабаты плазмы в канале разряда;  $A$  – искровая постоянная В<sup>2</sup>·с/м<sup>2</sup> [5].

Сопротивление канала разряда можно вычислить по формуле (2), если в каждый момент времени известны давление в последнем и его объем.

Давление в канале разряда можно определить из уравнения баланса энергии, в котором учитывается изменение внутренней энергии плазмы, работы расширения канала разряда и джоулева нагрева плазмы от протекающего через нее электрического тока [5]:

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{d}{dt} (P_k V_k) + P_k \frac{dV_k}{dt} = i^2 R_{ck}. \quad (3)$$

Чтобы определить объем канала разряда, необходимо вычислить изменение его радиуса в процессе протекания по нему электрического тока. Для этого необходимо моделировать процесс расширения канала разряда в воде, заполняющей разрядную камеру.

В результате анализа существующих математических моделей гидродинамических процессов в разрядной камере [6, 7, 9–12] выбрана модель, в которой используют предположение о потенциальном безвихревом движении идеальной жидкости. Гидродинамическая модель включает в себя двумерное линейное дифференциальное волновое уравнение гиперболического типа в частных производных. Для принятых допущений волновое уравнение в цилиндрической системе координат имеет вид [12]:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right], \quad (4)$$

где  $\psi$  – потенциал скорости, м<sup>2</sup>/с;  $c$  – скорость звука в воде, м/с;  $r$ ,  $z$  – пространственные координаты, м.

Скорость звука в воде определяли по формуле [12]:

$$c^2 = c_0^2 - (\chi - 1) \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{1}{2} (\chi + 1) \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где  $c_0$  – скорость звука в невозмущенной жидкости, м/с;  $\chi$  – эмпирический коэффициент, равный 7, 15 для воды.

Давление в жидкости определяли с помощью линейного интеграла Коши–Лагранжа:

$$P = P_0 - \rho \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (6)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $P_0$  – начальное давление в разрядной камере, Па.

Составляющие вектора скорости жидкости и границы канала разряда определяли по градиенту потенциала:

$$V_r = \frac{\partial \Psi}{\partial r}, \quad (7)$$

$$V_z = \frac{\partial \Psi}{\partial z}. \quad (8)$$

Для расчета гидродинамических процессов в канале разряда использовали уравнение Лапласа [12]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = 0. \quad (9)$$

Оно получено как частный случай уравнения (4), с учетом того, что скорость звука в плазме, заполняющей канал разряда, намного больше, чем в воде.

В начальный момент времени (начало активной стадии разряда) жидкость находится в невозмущенном состоянии, поэтому значения потенциала  $\Psi$  равны нулю. В начале активной стадии разряда давление в канале равно  $P_{k0}$ , а граница канала движется с начальной скоростью  $U_{k0}$ , появившейся в результате расширения границы лидера. Конденсаторная батарея заряжена до напряжения  $U_0$ , а сила тока в цепи равна нулю.

На границе раздела двух сред значение потенциала находили из условия, что стенка камеры абсолютно жесткая. Поэтому градиент потенциала по нормали к поверхности стенки  $\vec{n}$  равен нулю:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \vec{n}} = 0. \quad (10)$$

На границе канала разряда выполняются условия на контактном разрыве [9]:

$$U_k = U_f, \quad (11)$$

$$P_k = P_f, \quad (12)$$

где  $U_f$  – скорость жидкости на границе канала, м/с;  $P_f$  – давление жидкости на границе канала, Па.

#### МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Непрерывную пространственно-временную область решения задачи (см. рис. 1) преобразовали в дискретную, задавая шаг изменения времени  $\Delta t$  и пространственных координат  $\Delta r$  и  $\Delta z$ . Номера временных слоёв дискретизации обозначили дискретной переменной  $n$ , а неподвижные пространственные слои по координатам  $r$  и  $z$  – дискретными переменными  $i$  и  $j$  соответственно. Схема дискретизации разрядной камеры показана на рис. 2.

Решение уравнений (1) и (3) выполняли по двухшаговому методу Эйлера–Коши [10, 11], имеющему второй порядок точности.

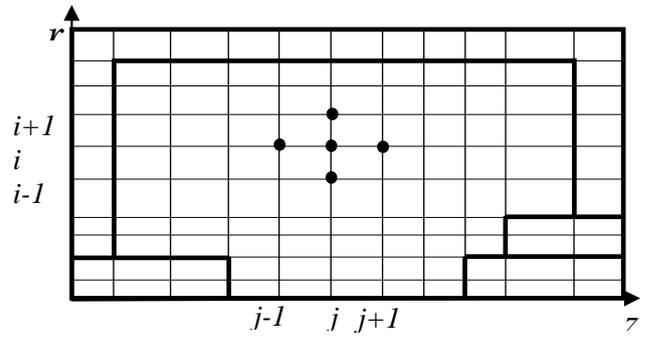


Рис. 2. Схема дискретизации разрядной камеры.

На этапе предиктор вычисляли сопротивление канала разряда по формуле (2):

$$\tilde{R}_{ck}^n = \frac{Al_k^2(\gamma-1)}{P_k^n V_k^n}. \quad (13)$$

Затем определяли силу тока, используя дискретный аналог уравнения (1):

$$\begin{aligned} \tilde{i}^{n+1} = i^n + \frac{\Delta t}{L} [U_0 - (\tilde{R}_{ck}^n + R_{sh})i^n] - \\ - \frac{\Delta t}{C \cdot L} (S^n + \Delta t \cdot i^n), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $S^n$  – интегральная сумма на временном слое  $n$ , вычисленная по методу трапеций.

Из дискретного аналога уравнения (3) вычисляли давление в канале разряда:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_k^{n+1} = \frac{1}{V_k^n} (\Delta t \cdot (\gamma-1) \times \\ \times (N^n(t) - P_k^n \frac{V_k^n - V_k^{n-1}}{\Delta t}) + P_k^n V_k^n), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $N^n(t) = (i^n)^2 \cdot R_{ck}^n$  – мощность энергии, выделяемой в канале разряда, Вт.

Начальную скорость перемещения границы канала разряда при заданном начальном давлении в канале  $P_{k0}$  вычисляли по формуле [13]:

$$U_{k0} = \frac{P_{k0} - P_0}{\rho \cdot c}. \quad (16)$$

Потенциал на первом и втором временных слоях полагали равным нулю, а на границе канала, на втором слое, определяли из интеграла Коши–Лагранжа (6):

$$\Psi_{i,j}^2 = \Psi_{i,j}^1 - (P_{k0} - P_0) \Delta t / \rho_0. \quad (17)$$

На третьем и последующих слоях времени предварительное значение потенциала жидкости на границе канала определяли по давлению, вычисленному по формуле (6):

$$\tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} = \Psi_{i,j}^n - (\tilde{P}_k^{n+1} - P_0) \cdot \Delta t / \rho_0. \quad (18)$$

Предварительно поле потенциала во внутренних точках жидкости определяли из уравнения (4) по схеме «крест» [14], имеющей второй поряд-

док точности по временной и пространственной координатам и простой алгоритм реализации:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} = \Delta t^2 \cdot c^2 \left[ \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2 \cdot r_i} (r_{i+1} \cdot \Psi_{i+1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i+1,j}^n - \right. \\ \left. - r_{i+1} \cdot \Psi_{i,j}^n - 2 \cdot r_i \cdot \Psi_{i,j}^n - r_{i-1} \cdot \Psi_{i,j}^n + r_{i-1} \cdot \Psi_{i-1,j}^n + \right. \\ \left. + r_i \cdot \Psi_{i-1,j}^n) + \frac{\Psi_{i,j+1}^n - 2 \cdot \Psi_{i,j}^n + \Psi_{i,j-1}^n}{\Delta z^2} \right] + 2 \cdot \Psi_{i,j}^n - \Psi_{i,j}^{n-1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Шаг по времени определяли из условия устойчивости Куранта–Фридрихса–Леви [11]:

$$\Delta t = \frac{k \cdot \min(\Delta z; \Delta r)}{\sqrt{2} \cdot c}, \quad (20)$$

где  $k \leq 1$  – коэффициент запаса устойчивости схемы (число Куранта).

Поле потенциала, вычисленное по формуле (19), обеспечивает малую погрешность величины потенциала, но относительно большую погрешность его производных по времени и пространственным координатам, что приводит к большим дисперсионным погрешностям полей давления и скорости, определяемых по формулам (6)–(8). Чтобы уменьшить эту погрешность до необходимого минимума, выполняли регуляризацию поля потенциала  $\tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1}$  по неявной разностной схеме [14]:

$$\begin{aligned} \Psi_{i,j}^{n+1} = \Delta t^2 \cdot c^2 \left\{ k_1 \cdot \left[ \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2 \cdot r_i} (r_{i+1} \cdot \tilde{\Psi}_{i+1,j}^{n+1} + \right. \right. \\ \left. \left. + r_i \cdot \tilde{\Psi}_{i+1,j}^{n+1} - r_{i+1} \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} - 2 \cdot r_i \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} - \right. \right. \\ \left. \left. - r_{i-1} \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} + r_{i-1} \cdot \tilde{\Psi}_{i-1,j}^{n+1} + r_i \cdot \tilde{\Psi}_{i-1,j}^{n+1} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\tilde{\Psi}_{i,j+1}^{n+1} - 2 \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} + \tilde{\Psi}_{i,j-1}^{n+1}}{\Delta z^2} \right] + \\ + k_2 \times \left[ \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2 \cdot r_i} (r_{i+1} \cdot \Psi_{i+1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i+1,j}^n - r_{i+1} \cdot \Psi_{i,j}^n - \right. \\ \left. - 2 \cdot r_i \cdot \Psi_{i,j}^n - r_{i-1} \cdot \Psi_{i,j}^n + r_{i-1} \cdot \Psi_{i-1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i-1,j}^n) + \right. \\ \left. + \frac{\Psi_{i,j+1}^n - 2 \cdot \Psi_{i,j}^n + \Psi_{i,j-1}^n}{\Delta z^2} \right] \Big\} + 2 \cdot \Psi_{i,j}^n - \Psi_{i,j}^{n-1}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – весовые коэффициенты ( $k_1 = 0,06$ ;  $k_2 = 0,94$ ).

Определяли скорость границы канала разряда во всех точках пересечения координатных линий разностной сетки с его поверхностью из условия на контактном разрыве [13]:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{r\,ik,j}^{n+1} = 0,5 \cdot (U_{r\,ik,j}^n + U_{r\,ik+1,j}^n) + \\ + \frac{\tilde{P}_{ik,j}^{n+1} - 0,5 \cdot (P_{ik,j}^n + P_{ik+1,j}^n)}{\rho \cdot c}. \end{aligned} \quad (22)$$

Интегрируя по времени скорость канала, определили его радиус на  $n+1$  слое. Интегрируя

площадь поперечного сечения канала по его длине, определили объём канала на  $n+1$  слое.

На этапе «корректор» вычислили сопротивление канала разряда

$$R_{ck}^{n+1} = \frac{1}{2} A \cdot l_k^2 (\gamma - 1) \left( \frac{1}{P_k^n V_k^n} + \frac{1}{\tilde{P}_k^{n+1} \tilde{V}_k^{n+1}} \right) \quad (23)$$

и силу тока в разрядном контуре

$$\begin{aligned} i^{n+1} = i^n + \frac{\Delta t}{L} \left[ U_0 - (R_{ck}^{n+1} + R_{sh}) \frac{i^n + \tilde{i}^{n+1}}{2} \right] - \\ - \frac{\Delta t}{L \cdot C} \left( S^n + \Delta t \frac{i^n + \tilde{i}^{n+1}}{2} \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Затем определили давление в канале разряда:

$$\begin{aligned} P_k^{n+1} = \frac{0,5}{\tilde{V}_k^{n+1}} (\Delta t \cdot (\gamma - 1) \cdot (N^n(t) + \tilde{N}^{n+1}(t) - \\ - P_k^n \frac{V_k^n - V_k^{n-1}}{\Delta t} - \tilde{P}_k^{n+1} \frac{\tilde{V}_k^{n+1} - V_k^n}{\Delta t}) + P_k^n \cdot V_k^n), \end{aligned} \quad (25)$$

скорость границы канала:

$$\begin{aligned} U_{r\,ik,j}^{n+1} = 0,5 \cdot (U_{r\,ik,j}^n + U_{r\,ik+1,j}^n) + \\ + \frac{P_{ik,j}^{n+1} - 0,5 \cdot (P_{ik,j}^n + P_{ik+1,j}^n)}{\rho \cdot c} \end{aligned} \quad (26)$$

и потенциал на границе канала разряда на  $n+1$  временном слое:

$$\Psi_{i,j}^{n+1} = \Psi_{i,j}^n - (P_k^{n+1} - P_0) \cdot \Delta t / \rho_0. \quad (27)$$

По полученным потенциалам вычислили поле скоростей  $V_r$ ,  $V_z$  и давление в разрядной камере. Полученные характеристики использовали для определения поля скорости звука на  $n+1$  временном слое по формуле (5).

По скорости движения границы канала разряда вычислили его новое положение на  $n+1$  – временном слое ( $R_{kj}^{n+1}$ ). Затем определили расположение границы канала по отношению к узлам дискретной сетки. При новом цикле действий исключали из процесса вычисления по формулам (19) и (21) точки, которые оказались внутри канала разряда. Благодаря этому приему удалось выполнить расчет гидродинамических процессов в разрядной камере с учетом подвижности границы канала разряда на неподвижной сетке. В точках сетки, расположенных внутри канала, потенциал вычисляли, решая краевую задачу для уравнения (9) на каждом временном слое по методу последовательной верхней релаксации [14]. Таким образом, задача сформулирована в физически и геометрически нелинейной постановке.

## ТЕСТИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Тестирование математической модели выполнили на основе результатов моделирования, приведенных в работе [6].

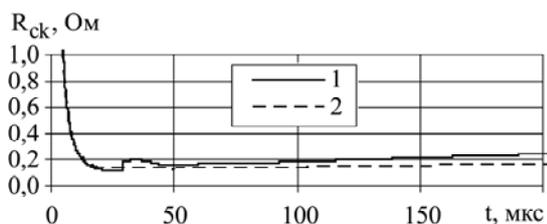


Рис. 3. Сопротивление канала разряда.

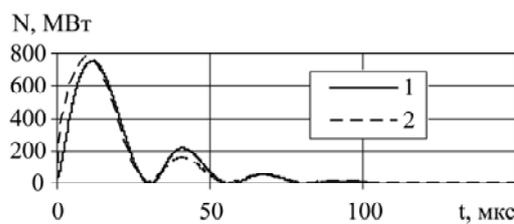


Рис. 4. Мощность выделения энергии.

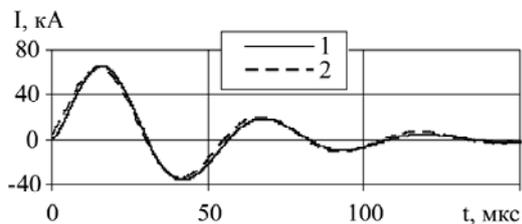


Рис. 5. Сила тока в канале разряда.

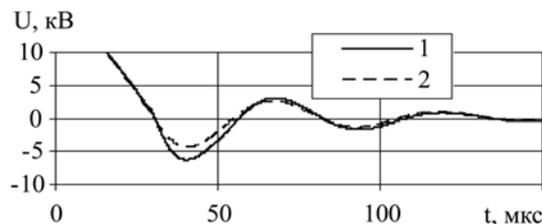


Рис. 6. Напряжение на канале разряда.

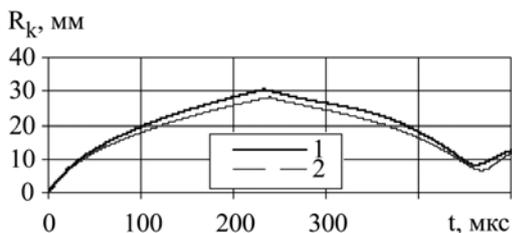


Рис. 7. Радиус канала разряда.

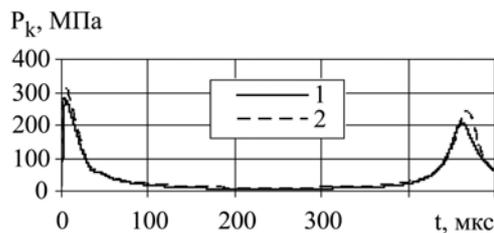


Рис. 8. Давление в канале разряда.

В [6] был выбран радиус камеры 200 мм и длина 100 мм. Расстояние между электродами – 100 мм, радиус электродов принят равным радиусу камеры. Напряжение заряда конденсаторной батареи – 50 кВ, индуктивность – 4 мкГн, емкость конденсаторной батареи – 16 мкФ, сопротивление контура – 0,04 Ом, искровая постоянная  $A$  [5] принята равной  $10^5 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$ . Полученные результаты представлены на рис. 3–8, на которых цифрой 1 отмечены данные из [6], цифрой 2 – расчет по модели, описанной в данной работе. Как следует из этих рисунков, предлагаемая математическая модель удовлетворительно согласуется с данными работы [6], несмотря на сделанные упрощающие предположения.

Учитывая, что тестирование математической модели [6] выполнено на основе осциллограмм силы тока и напряжения на канале разряда и экспериментальных данных по изменению радиуса оболочки после разряда, можно заключить, что характеристики, полученные по предлагаемой математической модели, также согласуются с данными эксперимента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрен пример влияния дифракции ударных волн, генерируемых электрическим разрядом в воде, вблизи круговой границы торцов электродов на переходные процессы в разрядном контуре со следующими параметрами:  $C = 2 \text{ мкФ}$ ,  $L = 1 \text{ мкГн}$ ,  $U_0 = 50 \text{ кВ}$ ,  $l_k = 25 \text{ мм}$ ,  $R_{sh} = 0,01 \text{ Ом}$ . Радиус разрядной камеры составлял 200 мм, а её длина – 75 мм. Использовали

электроды цилиндрической формы с плоскими торцами. Выполнено сравнение характеристик двух разрядных контуров, отличающихся радиусами электродов, равными 200 и 10 мм (рис. 9–12).

Из полученных результатов следует, что уменьшение радиуса электродов оказывает заметное влияние на характеристики разрядного контура. Это влияние проявляется через промежутки времени, в течение которых ударные волны в воде достигают краёв торцов электродов и возвращаются к каналу разряда в виде волн разрежения, возникающих в результате дифракции (рис. 9).

Радиус канала возле торцов электродов увеличивается быстрее, чем посередине. В целом скорость расширения канала становится больше. Вследствие этого быстрее увеличивается объём канала и уменьшается давление плазмы (рис. 11, 1 – электрод 200 мм, 2 – 10 мм).

После этого момента времени ( $\approx 10 \text{ мкс}$ ) форма канала разряда начинает отличаться от прямого цилиндра (рис. 10).

В результате произошедших изменений сопротивление канала начинает увеличиваться быстрее при электродах радиусом 10 мм, чем при электродах большого радиуса (рис. 12, 1 – электрод 200 мм, 2 – 10 мм). Из формулы (2) следует, что давление плазмы уменьшается в большей степени, чем увеличивается объём канала разряда. Это соответствует адиабатическому процессу расширения плазмы с показателем адиабаты, большим единицы ( $\gamma = 1,26$ ), и данным работ [15, 16].

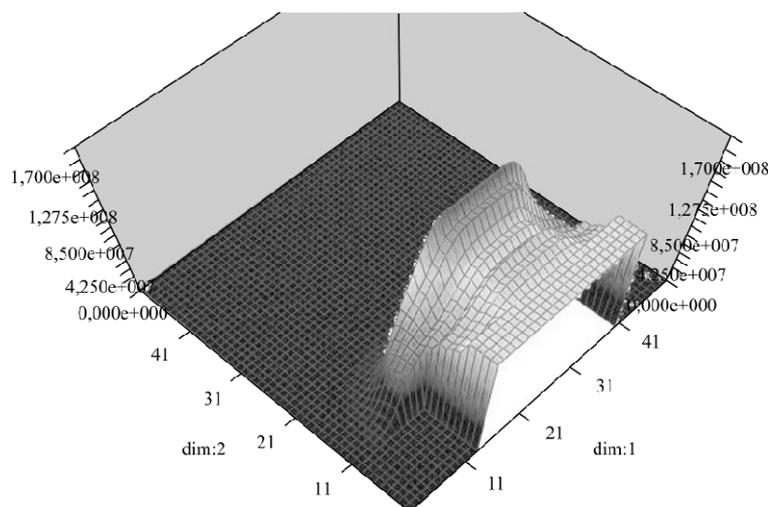


Рис. 9. Поле давления через 10 мкс от начала разряда.

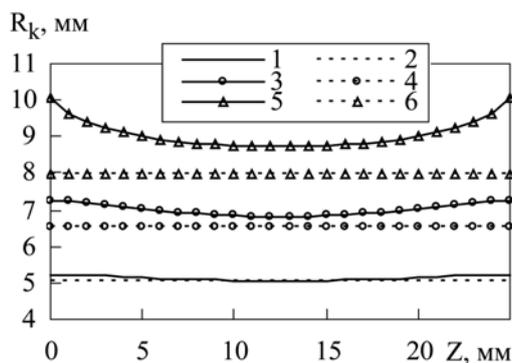


Рис. 10. Профили канала через 15 мкс после начала разряда (1 и 2), 24 мкс (3 и 4), 35 мкс (5 и 6). Кривые с чётными номерами получены, когда радиус электрода равен 200 мм, а нечётные – 10 мм.

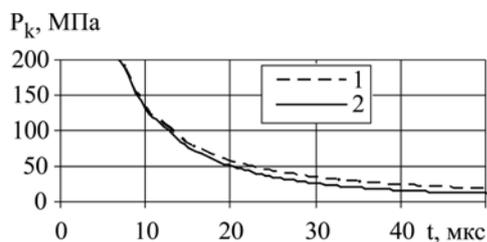


Рис. 11. Давление в канале.

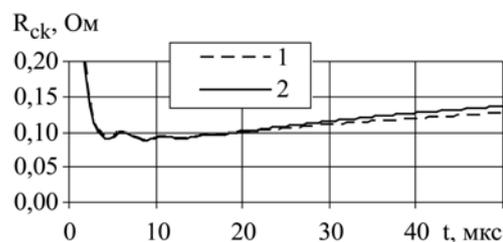


Рис. 12. Сопротивление канала.

## ВЫВОДЫ

Разработаны математическая модель и алгоритм исследования переходных процессов в разрядном контуре и цилиндрической разрядной камере электрогидравлической установки. Проверена адекватность модели объекту моделирования. Определено существенное влияние дифракции волн, генерируемых каналом разряда в воде, на переходные процессы в разрядной цепи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
2. Golovashchenko S.F., Bessonov N.M., Ilinich A. M. Two-step Method of Forming Complex Shapes from Sheet Metal. *J Mater Process Tech.* 2011, **211**, 875–885.
3. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulami A., Davies R.W., Smith M.T. Experimental Characterization of Sheet Metal Deformation during Electro-hydraulic Forming. *J Mater Process Tech.* 2011, **211**, 1824–1833.
4. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulami A., Davies R.W., Smith M.T., Soulami A., Ahzi S. Electrohydraulic Forming of Sheet Metals: Free-forming vs. Conicaldie Forming. *J Mater Process Tech.* 2012, **212**, 1070–1079.
5. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
6. Косенков В.М. Влияние длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность пластического деформирования цилиндрической оболочки. *ЖТФ.* 2011, **81**(10), 133–139.
7. Dubovenko K.V. Allowance for the Interaction between the Underwater Electric Discharge Channel Plasma and the Shock Wave Reflected from the

- Chamber's Wall. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(1), 28–35.
8. Блащенко А.Д., Половинка В.Д., Тертилов Р.В. Двухконтурный генератор импульсных токов с регулируемым включением контуров. *ЭОМ*, 2013, **49**(1), 97–101.
  9. Барбашова Г.А., Иванов А.В. Расчёт двумерного нестационарного течения жидкости при подводном электрическом взрыве проволоочки конечной длины. *Гидромеханика*. 1986, **53**, 16–19.
  10. Barbashova G.A. Electric Circuit Inductance Dependence of a Hydrodynamic Load on a Thrown Plate during High-speed Impact Welding of Two Plates. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(3), 260–263.
  11. Барбашова Г.А., Косенков В.М., Цуркин В.Н. О влиянии гидростатического давления на гидродинамические процессы при электроразряде. *Сб. науч. тр. ИИПТ НАН Украины*. 2000, **3**, 36–42.
  12. Косенков В.М., Каменская Л.А. Расчет расширения канала электрического разряда в жидкости, описываемой в потенциальном приближении. *Акустический вестник*. 2001, (2), 47–53.
  13. Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я., Крайко А.Н., Прокопов Г.П. *Численное решение многомерных задач газовой динамики*. М.: Наука, 1976. 400 с.
  14. Калиткин Н.Н. *Численные методы*. М.: Наука. 1978. 512 с.
  15. Kosenkov V.M., Bychkov V.M., Zhekul V.G., Poklonov S.G. Electric Discharges of Big Length in Water and their Effect on the Energy of the Plastic Deformation of a Cylindrical Shell. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(3), 241–246.
  16. Косенков В.М., Бычков В.М., Жекул В.Г., Поклонов С.Г. Экспериментальное исследование влияния электрических разрядов большой длины в воде на энергию деформации цилиндрической оболочки. *Письма в ЖТФ*. 2012, **38**(9), 103–110.

Поступила 06.12.13

### Summary

A mathematical model of the electrodynamic processes in the discharge circuit and the discharge chamber of an electro hydraulic assembly is developed. In addition, the algorithm of the solution of the obtained system of equations on the base of numerical methods is proposed. The simulation of the discharge channel expansion in water is realized in a geometrically nonlinear model, but on the finite difference scheme for a stationary grid. Both the mathematical model and the algorithm developed have been tested after the example of similar problems solution as well as by the comparison with the experimental data. The influence of the finite diameter of the electrodes on transient processes in the discharge circuit and the dynamics of the discharge channel expansion have been analyzed.

*Keywords:* discharge in water, discharge circuit, mathematical model, transient processes.

# High Temperature Corrosion Behavior of Superficially Applied CeO<sub>2</sub> on Some Fe-, Co- and Ni-Based Superalloys

Gitanjali<sup>a</sup>, N. Bala<sup>b</sup>, H. Singh<sup>c</sup> and S. Prakash<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Metallurgical and Materials Engineering Department,  
National Institute of Technology Srinagar (J&K), India,  
e-mail: [gitagoyal@rediffmail.com](mailto:gitagoyal@rediffmail.com)*

<sup>b</sup>*Baba Banda Singh Bahadur Engineering College,  
Fatehgarh Sahib, Punjab, India, e-mail: [nirajbala@gmail.com](mailto:nirajbala@gmail.com)*

<sup>c</sup>*Indian Institute of Technology Ropar,  
Rupnagar, Punjab, India, e-mail: [harpreetsingh@iitrpr.ac.in](mailto:harpreetsingh@iitrpr.ac.in)*

<sup>d</sup>*Indian Institute of Technology Roorkee,  
Roorkee, Uttarakhand, India, e-mail: [truthfmt@iitr.ernet.in](mailto:truthfmt@iitr.ernet.in)*

High temperature corrosion of metals and alloys can be controlled by the use of inhibitors. In this work, the role of a superficially applied CeO<sub>2</sub> coating to combat high temperature corrosion of some superalloys such as Superfer 800H (Alloy A), Superco 605 (Alloy B) and Superni 75 (Alloy C) has been investigated. An accelerated corrosion testing of the coated as well as bare superalloys was done in a molten salt environment (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) at 900°C for 50 cycles. The weight change, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) of the exposed specimens were carried out to characterize the oxide scales. The percentage decrease in the weight gain in alloys A, B and C, with superficially applied CeO<sub>2</sub>, was found to be 23, 35 and 68%, respectively. It was concluded that ceria (ceric oxide) was most effective in reducing the corrosion rate in alloy C.

*Keywords: superalloys, hot corrosion, inhibitors, oxide additives.*

УДК 620:22

## INTRODUCTION

Metals, alloys, and ceramics may sometimes experience accelerated oxidation when their surfaces are covered with a thin film of a fused salt in an oxidizing atmosphere at elevated temperatures. This mode of attack is called hot corrosion or high temperature corrosion. High temperature corrosion can be defined as the deposit modified gas-induced degradation of materials at high temperatures [1].

Many very important engineering systems operating at high temperatures (650–1100°C) involve a contact of metallic or ceramic materials with combustion gases containing inorganic impurities, e.g. gas turbines, steam generators, incinerators and numerous petrochemical process vessels. As the gases are cooled, fused salt films may condense on the hardware to generate a highly corrosive condition analogous to the aqueous atmospheric corrosion resulting in an accelerated degradation [2]. “Because of its high thermodynamic stability in the mutual presence of sodium and sulphur impurities in the oxidizing gas, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is often found to be the common or dominant component of the salt deposit. Sulphur is a principal impurity in fossil fuels, and sodium is introduced into the combustion air – usually in an aerosol originating from seawater.” [1] “During the combustion of certain low-grade fossil fuels, vanadium compounds such as NaVO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, may also be deposited in the salt film” [1].

Iron, nickel- and cobalt-based superalloys are commercial alloys commonly used for the manufacture of components exploited in aggressive environments of gas turbines, steam boilers etc, where these

alloys are subject to the hot corrosion degradation. There are numerous inhibitors commercially available that are intended to reduce the severity of oil ash corrosion (hot corrosion), such as Mg- and Mn-based additives. CaO, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, BaO, PbO, SiO<sub>2</sub>, BaO, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, as well as oil soluble Ni, Al, Fe and other compounds [3]. However, in this paper, the effect of a relatively less studied oxide additive, namely CeO<sub>2</sub>, on the high temperature corrosion behavior of some superalloys: Superfer 800H (Alloy A), Superco 605 (Alloy B) and Superni 75 (Alloy C), has been investigated in a molten salt environment of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under cyclic conditions. Further, the hot corrosion results presented in this paper using CeO<sub>2</sub> inhibitors have been compared with other inhibitors, namely MnO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> from the previously published data. The comparison of the hot corrosion behavior of different inhibitors used on the three alloys would provide a useful database for researchers.

## EXPERIMENTAL

The Fe-, Ni- and Co-based superalloys under investigation, namely Superfer 800H, Superco 605 and Superni 75, were procured from Mishra Dhatu Nigham Ltd. (MIDHANI), Hyderabad (India). The alloys were in the rolled sheet form with varying thicknesses (1.4–4.0 mm). For convenience, these alloys are designated as A, B and C, respectively, and their chemical compositions are reported in Table 1.

The alloy sheets were cut into rectangular samples of 20 mm x 15 mm. The specimens were polis-

**Table 1.** Nominal composition of the superalloys used

Alloy Designation	Alloy Midhani Grade (Similar grade)	Chemical Composition (wt.%)									
		Fe	Ni	Co	Cr	Ti	Al	W	Mn	Si	C
A	Superfer 800H (Incoloy 800H)	Bal	32.0	–	21.0	0.3	0.3	–	1.5	1.0	0.1
B	Superco 605 (KC20WN/L 605)	3.0	10.0	Bal	20.0	–	–	15.0	1.5	0.3	0.08
C	Superni 75 (Nimonic 75)	3.0	Bal	–	19.5	0.3	–	–	–	–	0.1

hed down to 1200 grit using silicon carbide papers and finally a cloth wheel polished with the alumina powder (1  $\mu\text{m}$ ). These were then washed with distilled water and cleaned with acetone. The physical dimensions of the samples were recorded carefully with a Sylvac digital vernier calliper (resolution 0.01 mm) to evaluate their surface areas. These superalloy samples were exposed to an accelerated corrosion testing in a Silicon Carbide Horizontal Tube Furnace (Digitech) in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , as well as in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ + $\text{CeO}_2$  environments for 50 cycles at 900°C. Each cycle consisted of one hour heating in the furnace followed by 20 minutes cooling in the ambient air. The detailed procedure for oxidation studies is reported elsewhere [4, 5], which is reproduced here also for easy understanding.

Before starting the oxidation studies in the furnace, samples were prepared in the following way. For oxidation studies in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  environment, the samples were heated in an oven to a temperature of 250°C, followed by application of a salt mixture of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  on all surfaces of all samples with a camel hair brush. The amount of the salt coating varied from 3–5 mg per  $\text{cm}^2$  of the surface area of the samples. This salt coating was provided only once at the start of the oxidation studies and no salt was applied during the oxidation studies. These salt coated samples were then dried (~ 110°C) for 2 hours in the oven. Whereas for the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ + $\text{CeO}_2$  environment, the samples were first coated with a thin layer of  $\text{CeO}_2$  mixed in distilled water (1–2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) and then heated in the furnace at 900°C for 8 hours to improve the adherence of the coating. A thin layer of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  was then applied on these  $\text{CeO}_2$  coated warm samples as explained earlier; the total amount of the salt ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ + $\text{CeO}_2$ ) coating ranging up to 5–6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . These samples were also dried in the oven for 2–3 hours. This is how the samples were prepared for the cyclic oxidation studies in the furnace [4, 5].

All the prepared samples were subsequently subjected to the accelerated corrosion tests for 50 cycles at 900°C. During the experiment, each sample was kept in an alumina boat and the weight of the boat

and specimen was measured, which was taken as the initial weight for the concerned sample at the start of oxidation cycle number 1. The alumina boats used for the studies were preheated at a constant temperature of 1200°C for 6 h, and it was assumed that their weights would remain constant during the exposure to the high temperature cyclic oxidation in this study. The assumption was confirmed with the help of a pilot experiment on a boat, with the temperature of the experiment being 900°C for 50 cycles. Then the boat containing the sample was inserted into the hot zone of the Silicon Carbide Tube furnace set at 900°C. The furnace was calibrated to an accuracy of  $\pm 5^\circ\text{C}$  using Platinum/Platinum-13% Rhodium thermocouple fitted with a temperature indicator of Electromek (Model-1551 P). The holding time in the furnace was one hour in still air at an isothermal temperature of 900°C after which the boat along with the specimen was taken out and cooled at ambient temperature for 20 minutes. At the end of each cycle, the weight of the sample along with the boat (in their original condition) was measured to evaluate the total rate of corrosion. The corrosion products found in the boat, if any, were included in the weight change measurements. However, when sputtering of the scale occurred, the corrosion products went out of the boat, too. All the weight change measurements were taken with an electronic balance having an accuracy of 0.01 mg. The weight change values were plotted with respect to the number of cycles to approximate kinetics of the corrosion. Visual examination of the exposed samples was made after each cycle for their colour, lustre, adherence, spalling tendency and presence/absence of the unreacted salt, etc. [4, 5].

The average oxide scale thickness values of the specimens after exposure at 900°C were obtained from the BSE images of the well polished sectioned samples using Robinson Back Scattered Detector (RBSD) attached with Scanning Electron Microscope (LEO 430VP). For the identification of different phases formed during hot corrosion studies, X-ray diffractometry (XRD) was carried out using Diffractometer PW1140/90 Phillips with the copper target and nickel filter at a voltage of 35kV and a current of 15 mA. Surfaces of the exposed specimens were also

examined using the same Scanning Electron Microscope LEO 435VP. The exposed samples were sectioned with the help of a diamond cutter, mounted and polished for the electron probe micro-analysis (EPMA) using the JXA-8600M microprobe. The mounted samples were carbon coated before performing the EPMA analysis. The elements selected for X-ray mapping were as per the composition of the base sample, type of coating and environment of study [4, 5].

## RESULTS

### Visual Examination

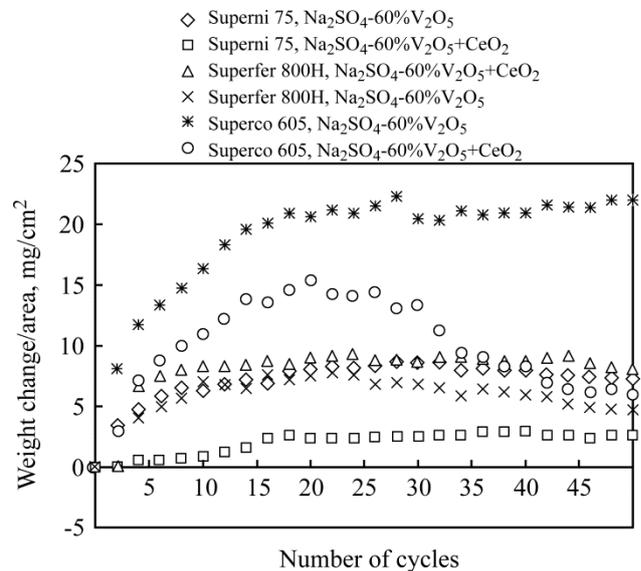
After the accelerated cyclic hot corrosion in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  environment, the bare alloy A indicated the formation of a dull oxide scale on its surfaces, which was observed to be intact during the initial cycles [4–5]. After cycle number 5, a loose scale was observed at a few places on the surfaces, however, there was no spallation. An marginal amount of spallation started after the 12<sup>th</sup> cycle and the colour of the scale changed to dark black. There was some more lose of this loose and fragile scale from one corner of the specimen after the 17<sup>th</sup> cycle. After 50 cycles, the oxide scale was shining black in appearance. For alloy B, the colour of the sample changed from dark brown to dark grey during the first two cycles. The phenomenon of spallation of the oxide scale followed by the fresh scale formation was observed repeatedly throughout the experiment. After 50 cycles, the scale was dull grey with black patches on the surface. Whereas, for alloy C, the colour of the sample changed to silver grey after the 1<sup>st</sup> cycle. The coating was observed to be adherent till the end of the 12<sup>th</sup> cycle, with gradual increase in the weight gain, while suddenly spalling occurred during the 13<sup>th</sup> cycle. After spalling of the scale, the colour of the sample was black. However, there was only a marginal tendency of spallation during the remaining period of the study [4, 5].

After the deposition of the superficial  $\text{CeO}_2$  coating, the scale on alloy A showed a grey shining scale. A white coating was visible on the surface till the 15<sup>th</sup> cycle after that the colour changed to dark black, and spalling started though the amount of the spalled scale was very low. The final scale on alloy B showed black adherent lustrous mass although spalling was continuous after 25 cycles. In case of alloy C, the surface was dull, compact, with whitish and grey areas and black patches indicating the presence of an unreacted thick salt film on the surface of the sample.

### Kinetics of High Temperature Corrosion

The weight change data for alloys A, B and C, with and without the  $\text{CeO}_2$  coating when exposed to

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  at  $900^\circ\text{C}$  under cyclic conditions, are presented in Fig. 1. The plot for alloy A with  $\text{CeO}_2$  coating shows an increase in the weight gain up to the 20<sup>th</sup> cycle, then a decreasing trend has been observed up to the 50<sup>th</sup> cycle. The maximum weight gain is about  $7.8 \text{ mg/cm}^2$  but the final weight after 50 cycles decreased down to  $5 \text{ mg/cm}^2$ . In alloy B, a similar trend is observed and in this case the weight also increases up to the 20<sup>th</sup> cycle and then decreases gradually to about  $5 \text{ mg/cm}^2$ . But the maximum weight gain is  $15 \text{ mg/cm}^2$ . In case of alloy C, a very slight change is noticed but it is evident from the Figure that an increasing trend is followed up to the 20<sup>th</sup> cycle, after which it remains nearly constant. Overall weight change is very low, just  $1/4^{\text{th}}$  of that without  $\text{CeO}_2$ . It may be concluded from the weight change trends that all of the  $\text{CeO}_2$  coating were successful to reduce the weight gain of the alloys.



**Fig. 1.** Weight change vs. number of cycles plots for alloy A (Superfer 800H), alloy B (Superco 605) and alloy C (Superni 75) subjected to cyclic oxidation in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5 + \text{CeO}_2$  environments at  $900^\circ\text{C}$  for 50 cycles.

### X-ray Diffraction Analysis

The XRD data for the  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  corroded alloys A, B, and C are compiled in Table 2. The prominent phases identified in alloy A are  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ . Alloy B has been found to have  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  phases in its scale. In the nickel-based alloy C, the main phases identified are  $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [4, 5].

Table 3 presents the XRD data for the  $\text{CeO}_2$  coated alloys A, B and C exposed to  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  environment at  $900^\circ\text{C}$  for 50 cycles in air. In case of alloy A coated with Ceric oxide in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  environment, the main peaks of  $\text{FeS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$  have been identified. In the Co-based alloy B, the main peaks of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

**Table 2.** XRD analysis data for the superalloys after exposure for 50 cycles at 900°C in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment [4, 5]

Alloy	"d" Values	Phases Identified
A (Superfer 800H)	2.9558	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	2.5257	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.1103	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	1.7137	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	1.6189	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.4864	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.2765	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.0870	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B (Superco 605)	3.7035	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.8996	NiWO <sub>4</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	2.4785	NiWO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	2.4267	CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO
	2.1009	CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , NiO
	2.0555	Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.6732	NiWO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub>
	1.5808	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	1.4907	CoO, CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO
	1.4530	CoO, Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C (Superni 75)	2.9088	Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	2.4785	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.3893	NiO
	2.0734	Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.6903	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.5933	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	1.4695	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO
	1.2606	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.0768	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Table 3.** XRD analysis of data for the CeO<sub>2</sub> coated superalloys after exposure for 50 cycles at 900°C in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Alloy	"d" Values	Phases Identified
A (Superfer 800H)	3.6145	αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.9181	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeS
	2.6641	(Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeS
	2.4918	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	2.3893	(Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.0644	NiO
	1.8220	FeS, NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.6903	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.6009	(Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeS
	1.4695	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.4490	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.2677	(Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
B (Superco 605)	3.7035	WO <sub>3</sub> , CoWO <sub>4</sub>
	2.8996	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiWO <sub>4</sub> , CoWO <sub>4</sub>
	2.4785	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiWO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.3651	NiO
	2.1009	Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , WO <sub>3</sub> , CoO, NiO
	2.04665	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO
	1.6817	NiWO <sub>4</sub> ,
	1.5833	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.4907	WO <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoO
	1.4530	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C (Superni 75)	3.1828	CeO <sub>2</sub>
	2.9751	Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NiS
	2.7111	CeO <sub>2</sub> , CeVO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.5465	Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, NiS
	2.4267	NiO, Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2.0917	NiO, Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.9119	CeO <sub>2</sub> , CeVO <sub>4</sub> , NiS
	1.6401	CeO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.4779	NiO, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.2080	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1.1045	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO

have been identified and other possible phases may be  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiWO}_4$  and  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . In the Ni-based alloy C (Superni 75), the main phase identified is NiO. Whereas  $\text{CeO}_2$  may possibly be present along with other phases such as NiS,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ .

#### Scale Thickness Measurements

Oxide scale thickness values after exposure to the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  environment at  $900^\circ\text{C}$  in air for 50 cycles were measured from the back scattered images for alloys A, B, and C. The scale was having maximum thickness in the case of alloy B and minimum in alloy C; the values measured were 63, 78 and 39  $\mu\text{m}$  for alloys A, B, and C, respectively [4, 5]. Whereas, the average thickness values for the scales of the  $\text{CeO}_2$  coated alloys A, B and C were 50, 42, 25  $\mu\text{m}$ , respectively. Evidently, the oxide scale thicknesses have reduced after the deposition of the  $\text{CeO}_2$  coating.

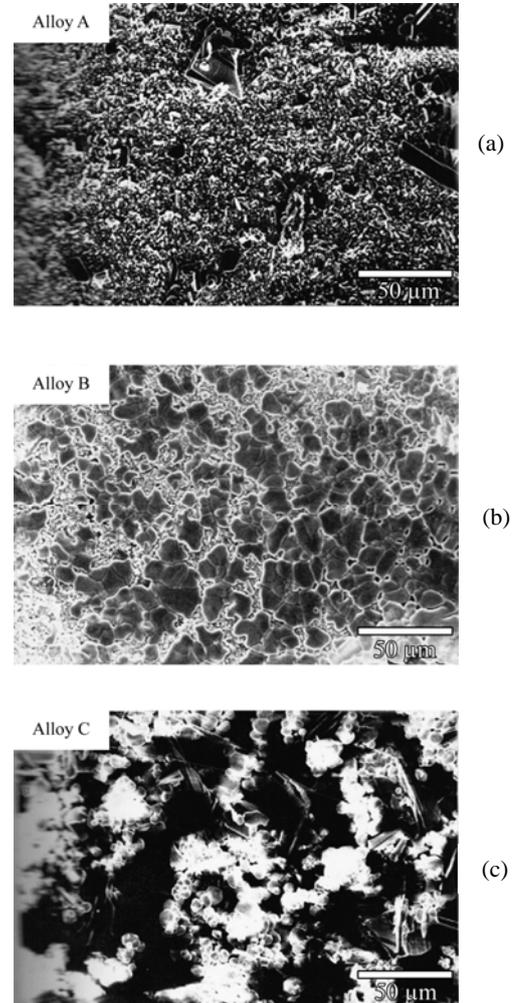
#### SEM Analysis

In alloy A in Fig. 2a, there is a massive scale showing craters and the presence of some crystalline phases on the top surface of the scale. The surface Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDAX) of the same alloy in Fig. 3a and Table 4, corresponding to different points on the scale surface, indicates the presence of Fe, Ni and Cr in the scale. Ceric oxide is randomly distributed at some points in the scale. In area 2, where mainly  $\text{CeO}_2$  is present, Ni is absent but Fe and Cr are present though in smaller amounts. In case of alloy B, the SEM micrograph in Fig. 2b and the SEM/EDAX analysis at the points marked in Fig. 4, corresponding to this alloy and given in Table 5, both indicate the formation of nodules of the Co-rich phase containing mainly Co, Cr and a low amount of Fe. V is present in the scale surface at all points, with chromium and cobalt at points 1 and 3, whereas at point 2, 46% of V is present with 69% of ceric oxide. The SEM micrograph for alloy C in Fig. 2c shows that the scale consists of a matrix having coarse grains with nodules across the scale. The SEM morphologies for alloys A, B, and C, exposed to the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  induced corrosion without any additive, have been reported in the earlier publication of the authors [4].

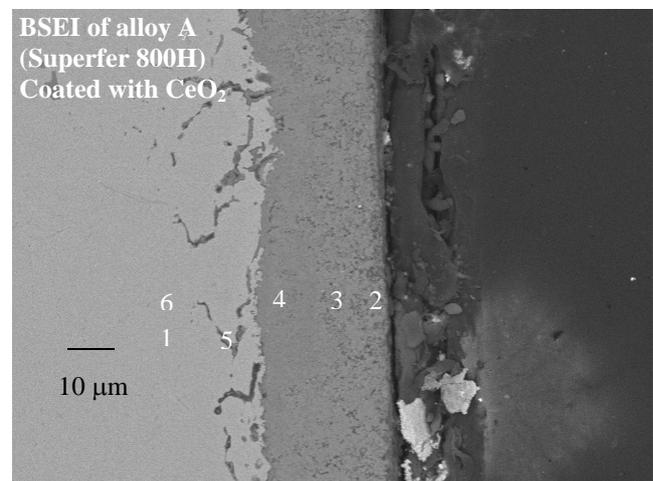
#### EPMA and SEM/EDAX Analyses

In case of alloy A, the EPMA results shown in Fig. 5 indicate the formation of a thick dense scale which consists mainly of Cr, Ni and some Fe. A thin layer above the interface is poor in Ni and Cr but rich in Fe; in the areas depleted of Fe silicon is present in a higher concentration throughout the scale. The EDAX analysis of the alloy across the scale

shown in Fig. 3 and Table 4 indicates an outer scale rich in Fe and containing Cr and Ni. Ceric oxide is indicated as trace element near the substrate scale interface. Internal oxidation is indicated where mainly Ti is oxidized along the grain boundaries. V is present throughout the scale.



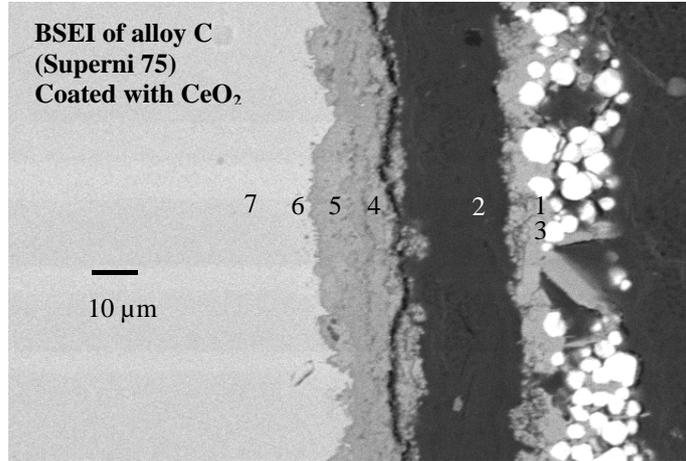
**Fig. 2.** SEM micrographs showing the surface morphology of alloy A (Superfer 800H), alloy B (Superco 605) and alloy C (Superni 75) subjected to cyclic oxidation at  $900^\circ\text{C}$  for 50 cycles in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  +  $\text{CeO}_2$  environment.



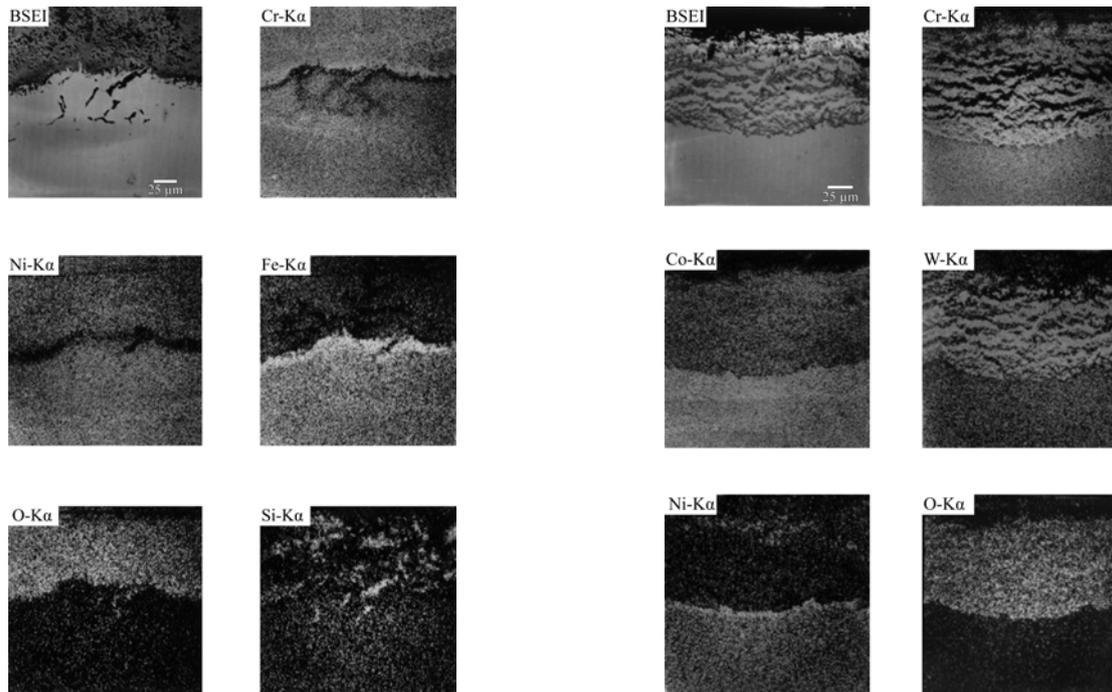
**Fig. 3.** Back scattered image of alloy A (Superfer 800H) after cyclic hot corrosion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ + $\text{CeO}_2$  at  $900^\circ\text{C}$ .

**Table 4.** Wt. % of elements corresponding to points marked in Fig. 3, BSE image of alloy A (Superfer 800H)

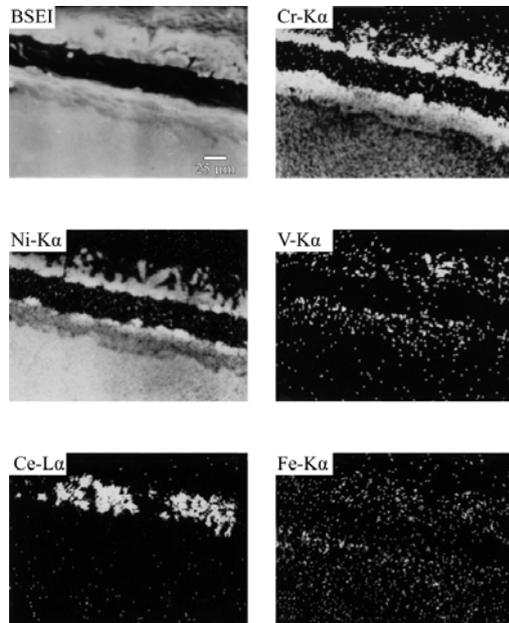
Point of Analysis	Weight % of Elements										
	O	Cr	Fe	Ni	Mn	Ti	Al	Si	V	Na	Ce
1	35	17	33	13	1	1	0.22	1	–	–	–
2	32	15	31	18	1	–	0.13	2	2	–	–
3	32	19	36	10	1	1	0.11	–	1	0.05	–
4	31	24	32	11	1	1	–	–	1	–	0.06
5	24	18	23	15	1	10	2.65	5	–	0.01	–
6	0	12	42	44	–	1	0.11	1	–	–	0.06

**Fig. 4.** Back scattered image of alloy C (Superni 75) after cyclic hot corrosion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ +  $\text{CeO}_2$  at 900°C.**Table 5.** Wt. % of elements corresponding to points marked in Fig. 4, BSE image of alloy C (Superni 75)

Point of Analysis	Weight % of Elements						
	O	Cr	Fe	Ni	Ti	Ce	V
1	24	–	–	1	–	74	1
2	24	8	–	66	–	2	1
3	18	5	–	22	–	51	4
4	28	35	1	36	1	–	1
5	28	26	–	45	1	–	1
6	26	23	–	51	–	–	–
7	–	17	–	83	–	–	–

**Fig. 5.** BSEI and X-ray mappings of the cross-section of alloy A (Superfer 800H) subjected to cyclic oxidation at 900°C for 50 cycles in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  +  $\text{CeO}_2$  environment.**Fig. 6.** BSEI and X-ray mappings of the cross-section of alloy B (Superco 605) subjected to cyclic oxidation at 900°C for 50 cycles in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  +  $\text{CeO}_2$  environment.

The EPMA analysis for alloy B, Fig. 6, indicates a thick dense scale consisting mainly of Cr and Co. Ni is present in smaller amounts where Cr is absent, Co is present in a high concentration throughout the scale. There is no internal oxidation indicated. There is a thin layer all along the alloy/scale interface rich in nickel. Oxygen is present throughout the scale.



**Fig. 7.** BSEI and X-ray mappings of the cross-section of alloy C (Superni 75) subjected to cyclic oxidation at 900°C for 50 cycles in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5 + \text{CeO}_2$  environment.

The EPMA of alloy C, Fig. 7, indicates the formation of a scale consisting mainly of Ni and Cr. There is indication of the growth of crystals rich in Ni-Cr, which suggests the spinel formation. Ceric oxide is present in a high concentration in the scale and at same places it is co-existing with V. The bottom of the scale contains mainly Cr and Ni. V is present in both the top and bottom layers.

The EDAX analysis along the cross-section of alloy C, coated with  $\text{CeO}_2$  exposed to  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  at 900°C shown in Fig. 4 and Table 5, indicates the presence of the unreacted ceric oxide on the top surface as point 1 shows the presence of mainly Ce and oxygen. Vanadium is present all along the cross-section. The inner scale contains mostly oxides of Ni and Cr. Ti is also present throughout the cross-section along with Ni, Cr, and oxygen. Fe is present in the scale though in small amounts.

The EPMA analysis for the bare alloys corroded in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  environment at 900°C for 50 cycles has been reported elsewhere [4].

## DISCUSSION

In the studied environment the maximum weight gain was observed in alloy B and minimum in alloy C. The sequence of hot corrosion rates based on the overall weight gain after 30 cycles is as follows:

Alloy B > Alloy A > Alloy C.

The superior resistance of Ni-based alloys to the given environment is, perhaps, due to the formation of a protective layer of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and of nickel vanadate. The same has been reported by Kerby and Wilson [6] in their study on the Ni- and Fe-based alloys in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ . A detailed discussion on the hot corrosion of these alloys has been reported in the earlier publication of the authors [4].

In case of the  $\text{CeO}_2$  coated samples, a thick scale is observed in alloys A and B, whereas it is of a medium size in alloy C. The scale thickness values are 50, 42, 25  $\mu\text{m}$  for alloys A, B, and C, respectively. But there is an indication of reduction in the rate of corrosion for all of the alloys. The weight gain has also decreased to some extent in all of the alloys. This decrease is 23% in alloy A, 35% in alloy B, and 68% in alloy C. Thus it can be inferred that ceric oxide is effective in case of all alloys but it is most effective in alloy C.

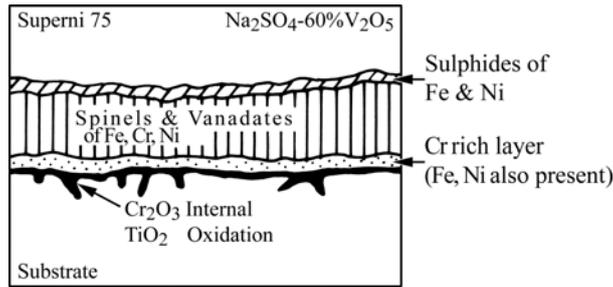
A thick dense scale mainly containing Cr, Ni and Fe is indicated in alloy A (Fig. 5). There is penetration of the scale into the substrate where mainly Si is getting oxidized along the grain boundaries. Such findings have also been reported by Roy et al. [7] in their study on the superficially ceric-oxide-coated AISI-347 grade stainless steel. The internal oxidation of silicon along the alloy grain boundaries and formation of such phases have been also reported in [7]. Roy and co-authors have observed Si concentrated at the alloy/oxide interface and the Si-rich subscale well extended as stringers into the underlying alloy along the grain boundaries. The XRD pattern from the outer surface of the scale formed reveals the formation of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ . The EDAX of the surface and cross-section has indicated the presence of ceric oxide in the scale, even though the EPMA analysis failed to detect it probably due to its low concentration. The inhibiting effect of the superficially applied  $\text{CeO}_2$  in the aggressive environment of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$  may be due to the presence of ceric oxide in the scale and a thin continuous layer of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  present at the margin of the scale, abounding the substrate and thus impeding the transport of species.

In case of alloy B, the maximum weight change is nearly 1/3<sup>rd</sup> of that without ceric oxide in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\%V}_2\text{O}_5$ . Cobalt, tungsten and chromium are seen in the scale. But W is mainly present in the form of elongated streaks where Cr is absent, which indicates a stepwise formation of a scale where first Cr gets oxidized, and in the Cr-depleted area below it the concentration of W increases, so W gets oxidized and then just beneath this concentration of Cr increases and so it also gets oxidized. The thus-formed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  may be responsible for lowering the

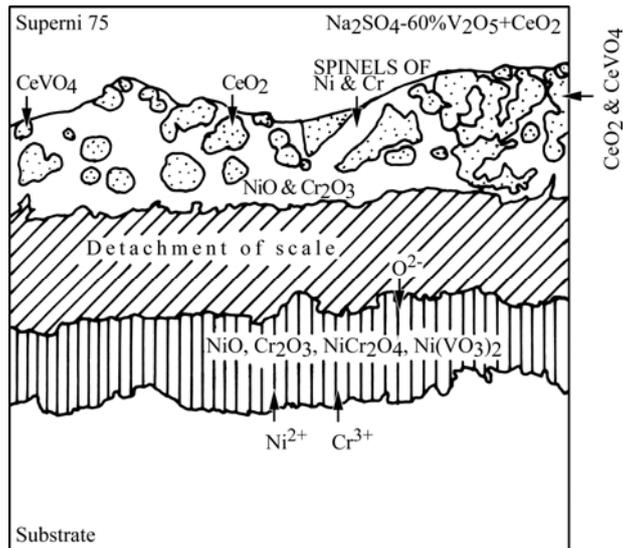
**Table 6.** Reactions of Ceric oxide with vanadium compounds [9]

	Conditions of Reaction	Reaction
1	50 m/o CeO <sub>2</sub> -Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> for 54h at 700°C	No reaction
2	35 m/o CeO <sub>2</sub> -NaVO <sub>3</sub> for 92h at 700°C	No reaction
3	66 m/o CeO <sub>2</sub> in V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 2h at 700°C,	2CeO <sub>2</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 2CeVO <sub>4</sub> + 1/2 O <sub>2</sub>
4	40 m/o CeO <sub>2</sub> - 20 m/o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 40 m/o NaVO <sub>3</sub> heated for 24h at 700°C	CeVO <sub>4</sub> was formed
5	50 m/o CeO <sub>2</sub> - 25 m/o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 25 m/o Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> heated for 17h under air at 700°C	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reacted preferentially with CeO <sub>2</sub> .
6	35 m/o CeO <sub>2</sub> in NaVO <sub>3</sub> and	Producing CeVO <sub>4</sub> .
7	20 m/o CeO <sub>2</sub> - 38 m/o NaVO <sub>3</sub> - 42 m/o Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> under 50 ± 10 Pa of SO <sub>3</sub> in air at 700°C	CeO <sub>2</sub> + NaVO <sub>3</sub> (in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + SO <sub>3</sub> = CeVO <sub>4</sub>

While CeO<sub>2</sub> and NaVO<sub>3</sub> do not react directly, CeO<sub>2</sub> is converted to CeVO<sub>4</sub> if V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is produced in the melt by the reaction of NaVO<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub>.



**Fig. 8.** Schematic of the oxide scale for alloy C (Superni 75) subjected to cyclic oxidation in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment at 900°C for 50 cycles.



**Fig. 9.** Schematic of the oxide scale for alloy C (Superni 75) subjected to cyclic oxidation in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> environment at 900°C for 50 cycles.

extent of corrosion. The XRD also indicates the presence of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and NiWO<sub>4</sub> compounds on the surface scale after the hot corrosion run.

In alloy C, a thick Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continuous layer has been observed in EPMA, which is, perhaps, contributing to decreased corrosion rates. The formation of CeVO<sub>4</sub> may be suggested at places where Ce and V are co-existing. The presence of CeO<sub>2</sub> in alloy C is indicated by the XRD analysis, where the formation of CeVO<sub>4</sub> is also established from the EPMA micrographs. Thus the presence of CeO<sub>2</sub> on the surface and possibly the formation of CeVO<sub>4</sub> may be contributing to the reduction of the corrosion attack

in alloy C. Reidy and Jones [8] have suggested that ceric oxide is chemically inert to the molten NaVO<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> system at 1073K for the SO<sub>3</sub> partial pressure up to  $3 \times 10^{-6}$  atm. But at a higher SO<sub>3</sub> partial pressure, CeO<sub>2</sub> with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> components of the melt react to form CeVO<sub>4</sub>. The conditions of the reaction are captured in Table 6 as reported by Jones et al. [9] Further, Ecer et al. [10] in their study have reported that the rates of oxidation of both the Ni- and Fe-based alloys were markedly reduced by the superficial application of CeO<sub>2</sub> powder on the alloy surface and also the scale adherence was improved, which resulted in marked changes in the oxidation morphology. Seal and co-authors in [11] and [12]

**Table 7.** Comparison of results of different inhibitors used on the three superalloys (Alloy A, Alloy B and Alloy C)  
 \* (After 30 Cycles)  $mg/cm^2$  † (After 50 cycles in most of the alloys)  $\mu m$

Environment	Alloy	*Weight Change	†Scale Thickness	XRD	SEM/EDAX/EPMA
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [4]	A	8.77	62.5	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cavities visible on the surface showing spalled regions, a thick scale having horizontal cracks, and the top layer rich in Ni and Fe. A discontinuous Cr-rich layer is present near the scale/substrate interface. A nickel-rich continuous layer is present just above the substrate.
	B	20.34	78	NiWO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, CoO, Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	A thick multilayer scale is formed, consisting of the Fe- and Ni-rich scale at the top, which also contains Co and Cr. A thick layer having W follows it, containing Fe and Cr. But the areas rich in W are poor in Cr. The Cr-rich subscale is present just above the interface. Vanadium is distributed throughout the scale. A higher concentration of S is indicated just above the substrate where Mn is also present in a higher concentration indicating the MnS formation just below the W-rich scale.
	C	8.34	38.5	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A medium size scale shows a Cr-rich layer near the substrate, V is present throughout the scale. Ti present as a thin irregular layer above the substrate and S at the top. The Cr-rich layer is just above the substrate. In this area, Ni and Fe are also occurring with Cr. V is also indicated in the scale and V is occurring in the layer, just above the substrate where Ni, Fe and Cr are present.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CeO <sub>2</sub>	A	6.78	50	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeS, FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and (Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A massive scale showing craters and presence of some crystalline phases is revealed by SEM. EDAX of the surface scale shows the presence of Fe, Ni and Cr. Ceric oxide is randomly distributed at some points in the scale. EDAX of the cross-section also reveals that the top scale is rich in Fe and contains Cr and Ni. Ceric oxide is indicated as trace element. EPMA shows a thin continuous layer of Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> present at the margin of the scale. The scale mainly consists of Cr, Ni and some Fe. Si has got oxidized along the grain boundaries.
	B	13.23	41.5	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiWO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO	The surface EDAX indicates nodules of the Co-rich phase containing mainly Co, Cr, a little amount of Ceric oxide, etc. V is seen at some places in the matrix, present in large concentration with Ceric oxide. EPMA revealed a thick dense scale mainly consisting of Cr and Co. Co is present in a high concentration throughout the scale and the internal oxidation is indicated.
	C	2.66	25	NiO, FeS, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> and CeO <sub>2</sub>	A SEM micrograph for alloy C shows that the scale consists of a matrix having coarse grains with nodules across the scale. EPMA reveals the growth of Ni-Cr rich crystals indicating the spinel formation. Ceric oxide is present in a high concentration in the scale and at same places it is co-existing with V indicating a probable formation of CeVO <sub>4</sub> .
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +MnO <sub>2</sub> [15]	A	7.37	30	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeS, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , and NiCrMnO <sub>4</sub>	SEM indicated a massive scale formation. The EPMA indicates formation of a medium size scale, which is mainly rich in iron at the top. Al and S are also present in the outer scale. The scale just above the substrate is Cr-rich where Ni and Mn are absent. Penetration of the scale into the substrate due to the internal oxidation of Cr is indicated. Ti is also present in the scale just above the substrate/scale interface.

	B	13.47	53.5	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO, NiWO <sub>4</sub> , Co <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Two distinct layers are seen in SEM, the upper layer indicates partial melting but the inner scale is dense. EPMA indicated a thick scale consisting mainly of W, Cr, Fe and a little amount of Ni. Wherever W is present, areas are Cr-depleted. There is a nickel-rich layer at the interface; S is present in the outermost scale and also as a thin layer along the interface between the scale and the substrate. MnS is located near the interface. The EDAX analysis reveals also the presence of Co, Cr and W in the outermost scale. At the alloy/substrate interface the amount of W is lower and the amount of Cr is higher. The presence of Na, V and S, as well as of Mn, is indicated along the cross-section of the scale.
	C	5.35	20.5	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NiS, NiCrMnO <sub>4</sub> , NiO, Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	There is a large-sized crystal growth in alloy C. The scale is relatively thin and consists mainly of Cr with some amount of Ni and Ti. The layer beneath the Cr-rich scale is rich in Ni but poor in Cr. Mn and V are co-existing throughout the scale. The outer scale above the Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> scale is rich in Fe.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [5]	A	1.15	20	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeS, CrS, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SEM shows the presence of sulphurous compound. A thin scale is formed that has a band rich in Cr, which is continuous. The presence of an unreacted salt is indicated on the surface of the sample. MnS is present in the substrate. Y is co-existing with V in the scale, indicating a possible formation of YVO <sub>4</sub> .
	B	7.40	30	Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiWO <sub>4</sub> , NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	The spongy scale observed from the SEM micrograph having pores indicates the release of some gas or vapour. EPMA shows that the scale is rich in chromium and cobalt. EDAX of the cross-section reveals the presence of Y in the scale at some spots where V is also present in a higher concentration indicating the formation of YVO <sub>4</sub> . The scale just above the substrate is Cr-depleted.
	C	3.39	16.5	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, NiS, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> and Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SEM indicates unreacted salt crystals. A thin scale is observed that contains mainly Cr and Ni. Y is present as a thin layer along with V and S on the top of the scale.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +SnO <sub>2</sub> [16]	A	7.26	32	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeS, (Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and SnO <sub>2</sub>	A thick scale is formed and on the top of this scale the unreacted SnO <sub>2</sub> is seen. The scale mainly contains Fe and Cr as revealed by their respective X-ray images. There is a thin Cr-rich continuous band above the substrate. The presence of SnO <sub>2</sub> is even obvious from the crystalline growth observed by the SEM analysis of the top surface of the scale. The presence of this refractory SnO <sub>2</sub> on the scale is possibly helpful in decreasing the rate of corrosion
	B	6.96	52	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiWO <sub>4</sub>	SEM indicates a massive scale with intergranular cracks and irregular shaped craters in the scale. The medium size scale is formed mainly consisting of Co. Cr that is present in the top layer in the W-depleted areas and a band type Cr-rich thick layer present above the substrate. S is indicated at the top of the scale and sulphide specks seen near the interface. Presence of MnS is indicated at the interface between the substrate and scale.
	C	4.21	34	SnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and NiO	SEM indicates crystalline phase indicating SnO <sub>2</sub> presence on the surface. Elemental X-ray mapping reveals that the scale is mainly containing Cr and lesser amount of Ni. Sn is present in higher concentration at top of the scale where as V is present in the main scale indicating formation of nickel vanadates.

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 60%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ZrO <sub>2</sub> [4]	A	7.83	43	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, (Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Crystalline and globular structure is being revealed by SEM. EDAX showed that the scale is rich in iron and contains Cr, Ni and Zr with V and S. As we proceed inwards, it remains basically Fe-rich scale and V is seen across the scale. S also penetrates up to the substrate. Internal oxidation is indicated. EPMA confirms the presence of Cr, Ni, and Fe in the scale. V and Zr are also present in the scale. Ni enrichment is observed along the alloy/scale interface. Al and Ti are also there in the scale.
	B	10.94	58	CO <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Co <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and NiWO <sub>4</sub>	Trans-granular cracks and granular structure indicating some porosity in the grains is observed in the scanning electron micrograph. BSEI and X-ray images showed the formation of a thick scale having distinct layers. The top layer is rich in chromium and Co followed by the middle layer, rich in W and where W is present but Co is absent. The inner layer is Cr rich. Nickel is also present in the upper layer and areas rich in Ni are poor in Cr.
	C	2.51	17.5	ZrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	A dense scale with large size nodules which on higher magnification show the crystal growth with directionality indicating oxidation of inter-metallic phases. EPMA shows a very thin scale mainly consisting of chromium and iron and some patches with a higher concentration of S. V is incorporated in the scale as well as a small amount of Zirconium.

have also reported that superficially applied CeO<sub>2</sub> not only reduced the rates of scale growth for all of the three varieties of steel but also imparted an improved scale adhesion to the respective alloy substrates. Similar reporting has also been made by Mitra et al. [13] in their study on the superficially applied CeO<sub>2</sub> coating on the 304 stainless steel. They assumed that such improvement could be due to the change in the mechanism of the scale growth from the scale/gas interface to the alloy/scale interface and faster attainment of the steady state Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich scale along with the complex spinel formation. Schematic representation of the corrosion mechanism for the superficially coated ceria in case of alloy C is shown in Fig. 8.

The main reason for reducing the attack of the corrosive environment in alloy C may be the presence of an unreacted CeO<sub>2</sub> on the surface. The presence of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in the scale and of the very highly concentrated Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layer above the substrate/scale interface may also be a contributing factor for the protection of those alloys. The CeO<sub>2</sub> coated alloy B, i.e. Superco 605, gave the thinnest scale (see Fig. 9). The presence of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layer near the substrate may be contributing to lowering the extent of corrosion. Ceria has been identified on the top of the scale in alloys A and B by the SEM/EDAX analysis. The presence of ceria might have also led to better adhesion of the scale and affected the scale growth mechanism. Internal oxidation of silicon in alloy A has been observed by EPMA; these internal oxide stringers may be contributing to better adhesion of the scale. A similar

observation has also been reported by Roy et al. [14]. The formation of CeVO<sub>4</sub> could not be confirmed by XRD whereas both Ce and V are co-existing in the scale of all the alloys. A comparison of results of the hot corrosion behavior of the three superalloys (Alloy A, B, and C) using different inhibitors is given in Table 7. The data presented in that Table were published in the previous works elsewhere [4, 5, 15–16].

## CONCLUSIONS

The deposition of the CeO<sub>2</sub> coating on the superalloys A (Superfer 800H), B (Superco 605) and C (Superni 75) led to the decrease in corrosion rates during the first 30 cycles. The scale thickness values also indicate that this additive could be effective in providing protection to the alloys in the aggressive environment of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

On the basis of the total weight gain measurements (around 30 cycles), the following conclusions can be drawn:

- In Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the corrosion rate is significant and follows the trend Alloy B > Alloy A > Alloy C.
- CeO<sub>2</sub> is most effective in alloy C where it has reduced the weight gain to about 1/3. In the other two alloys the extent of inhibition is lower, but nearly the same in both.
- When the Ceric oxide is a superficial coating, the main reasons for reducing the attack of the corrosive environment in alloy C may be the presence of the unreacted CeO<sub>2</sub> on the surface. The presence

of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer in the scale and of the very highly concentrated  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin layer above the substrate/scale interface may also be a contributing factor for the protection of these alloys.

- A better inhibiting behavior of alloy B may also be ascribed to the band type Cr-rich thick layer present just above the substrate.

- Among the superalloys, alloy C, i.e. Superni 75, gave the best resistance to the attack by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; and nearly all the inhibitors, in particular,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  are most effective for inhibiting the hot corrosion in the above environment. The Superco-605, Alloy B, has been found to have the lowest resistance to the given environment; also, in it the inhibiting effect is comparatively lower with all inhibitors used.

- The most beneficial effect of superficial coatings of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  is a considerable improvement in the scale adherence to the alloy substrate as minimum spalling was observed with these coatings, and even the coating remained intact in most of superficially coated samples, which has been confirmed by visual observations.

#### REFERENCES

1. Rapp R.A., Zhang Y.S. Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies. *JOM*. 1994, **46**(12), 47–55.
2. Rapp R.A. Hot Corrosion of Materials. *Pure & Appl Chem*. 1990, **62**(1), 113–22.
3. Paul L.D. and Seeley R.R. Oil Ash Corrosion – A Review of Utility Boiler Experience. *Corrosion*. 1991, **47**(2), 152–59.
4. Gitanjaly, Singh H., Prakash S. Effect of Superficially Applied  $\text{ZrO}_2$  Inhibitor on the High Temperature Corrosion Performance of Some Fe-, Co- and Ni-base Superalloys. *Appl Surf Sci*. 2008, **254**(20), 6653–6661.
5. Gitanjaly, Singh H., Prakash S. High Temperature Corrosion Behavior of Some Fe-, Co- and Ni-base Superalloys in the Presence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  as Inhibitor. *Appl Surf Sci*. 2009, **255**, 7062–7069.
6. Kerby R.C., Wilson J.R. Corrosion of Metals by Liquid Vanadium Pentoxide and the Sodium Vanadates. *J Eng Power*. 1973, **95**(1), 36–44.
7. Roy S.K., Bottino C., Rakesh V.R., Kuiry S.C., Bose S.K. Improved High Temperature Oxidation Behavior of AISI 347 Grade Stainless Steel by Superficial Coating of  $\text{CeO}_2$ . *ISIJ Int*. 1995, **35**(4), 433–442.
8. Reidy R.F., Jones R.L. Thermogravimetric Analysis of the Reaction of  $\text{CeO}_2$  with the  $\text{NaVO}_3$ - $\text{SO}_3$  System. *J Electrochem Soc*. 1995, **142**(4), 1352–1356.
9. Jones R.L., Williams C.E. Hot Corrosion of Co-Cr-Al-Y by Molten Sulfate-Vanadate Deposits. *Mater Sci Eng*. 1987, **87**, 353–360.
10. Ecer G.M., Singh R.B., Meier G.H. The Influence of Superficially Applied Oxide Powders on the High-temperature Oxidation Behavior of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Forming Alloys. *Oxid. Met.* 1982, **18**(1/2), 55–81.
11. Seal S., Bose S.K., Roy S.K. Improvement in the Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels by Superficially Applied Cerium Oxide Coatings. *Oxid. Met.* 1994, **41**(1/2), 139–178.
12. Seal S., Roy S.K., Bose S.K., Kuiry S.C. Ceria-based High-temperature Coatings for Oxidation Prevention, *JOM-e*, 2001, 1. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0001/Seal/Seal-0001.html>.
13. Mitra S.K., Roy S.K., Bose S.K. Influence of Superficial Coating of  $\text{CeO}_2$  Oxidation Behavior of AISI 304 Stainless Steel. *Oxid Met.* 1993, **39**(3/4), 221–229.
14. Roy S.K., Bottino C., Rakesh V.R., Kuiry S.C. and Bose S.K. Improved High Temperature Oxidation Behavior of AISI 347 Grade Stainless Steel by Superficial Coating of  $\text{CeO}_2$ . *ISIJ Int.*, 1995, **35**(4), 433–442.
15. Gitanjaly, Bala N., Singh H. and Prakash S. Effect of  $\text{MnO}_2$  Additions on the Hot Corrosion Behavior of Some Fe-, Co- and Ni-base Superalloys. *Proc. Material Science and Technology (MS&T) 2007 Conference and Exposition: Energy*. September 16–20, 2007, 53–66.
16. Goyal G., Bala N., Singh H., Prakash S. Role of Superficially Applied  $\text{SnO}_2$  Inhibitor in Controlling High Temperature Corrosion of Some Fe-, Co- and Ni-base superalloys. *Oxid Met.* 2014, **82**(1/2), 49–69.

Received 21.01.14

Accepted 02.06.14

#### Реферат

Коррозионные свойства металлов и сплавов при высоких температурах могут быть модифицированы с использованием ингибиторов. В настоящей работе исследовано влияние нанесенных покрытий из  $\text{CeO}_2$  на поверхность суперсплавов, таких как Superfer 800H (сплав А), Superco 605 (сплав В) и Superni 75 (сплав С) с целью предотвращения высокотемпературной коррозии. Ускоренные коррозионные испытания суперсплавов с покрытиями и без них были выполнены в солевом расплаве  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -60%  $\text{V}_2\text{O}_5$  при 900°C в течение 50 циклов. Анализ оксидных пленок на испытанных образцах был выполнен с применением методов оценки потери веса, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии. Прирост массы на сплавах А, В и С с нанесенным покрытием  $\text{CeO}_2$  был меньше на 23, 35 и 68% соответственно. Следовательно, применение оксида церия наиболее эффективно для уменьшения скорости коррозии сплава С.

Ключевые слова: жаропрочные сплавы, высокотемпературная коррозия, ингибиторы, добавки оксидов.

# Тензосопротивление как источник информации о параметре анизотропии подвижности $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ в многодолинных полупроводниках и некоторые новые возможности деформационной метрологии

Г. П. Гайдар

*Институт ядерных исследований НАН Украины,  
пр. Науки, 47, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: [gaydar@kinr.kiev.ua](mailto:gaydar@kinr.kiev.ua)*

В многодолинных слаболегированных полупроводниковых монокристаллах  $n$ -Ge и  $n$ -Si методом тензосопротивления исследована анизотропия подвижности основных носителей заряда при  $T = 77,4\text{K}$ , и при указанных условиях получены значения параметра анизотропии подвижности:  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 15,6$  – в  $n$ -Ge и  $K = 5,89$  – в  $n$ -Si.

*Ключевые слова:* кремний, германий, тензосопротивление, параметр анизотропии подвижности.

УДК 621.315.592

## ВВЕДЕНИЕ

Типичными многодолинными полупроводниками, наиболее широко используемыми в современной электронной технике, безусловно, являются кремний и германий. Применение монокристаллов Si и Ge в таких экстремальных условиях, как большие нагрузки, быстро меняющиеся температурные режимы, значительные электрические, магнитные и радиационные поля, при неуклонном повышении жесткости эксплуатационных условий по совокупности ряда воздействий требует всестороннего детального изучения влияния вышеупомянутых факторов на физические свойства кремния и германия.

Направленные деформационные воздействия на кристаллы, влияющие как на межатомные расстояния, так и на симметрию решетки, приводят к существенным изменениям электронной подсистемы многодолинных полупроводников.

Изучение тензоэффектов в области сильных одноосных упругих деформаций выгодно отличается среди других методов с точки зрения исследования анизотропии радиационных дефектов. Особенности изменения при направленной деформации энергии ионизации основных радиационных дефектов, индуцированных  $\gamma$ -облучением в германии и кремнии  $n$ -типа, обусловленные радиационными нарушениями, вносят глубокие уровни в верхнюю половину запрещенной зоны полупроводников [1–3]. Эффективность воздействия этих глубоких уровней зависит от температуры, интенсивности освещения, изменения глубины залегания их с деформацией. Наличие глубоких энергетических уровней в кристаллах, например  $n$ -Si, позволяет в широких пределах управлять тензочувствитель-

ностью многодолинных полупроводников. Поэтому результаты по изменению величины энергетической щели между глубокими энергетическими уровнями и зоной проводимости в монокристаллах  $n$ -Si могут иметь практическое применение в тензосенсорах.

Изучение эффекта продольного тензосопротивления и эффекта Холла в полупроводниках позволяет получать ценную информацию как о структуре зоны проводимости и валентной зоны полупроводников, так и о примесных состояниях в них. Поскольку эффект тензосопротивления весьма чувствителен к наличию глубоких уровней, то особенно перспективными и результативными считаются исследования при одноосной упругой деформации кристаллов с примесными центрами, которые имеют глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне [4]. Изучение поведения глубоких центров при деформации обеспечивает получение важных сведений о характере связи локальных электронных состояний этих центров с ближайшими зонами, указывает на тип симметрии дефекта, степень деформации внутренних связей в решетке. Поэтому вопросы, связанные со структурой и энергетическим спектром центров сильной локализации электронов, являются актуальными как в практическом плане, так и в познавательном отношении.

Использование метода тензосопротивления для изучения кристаллов германия с глубокими энергетическими уровнями дефектов радиационного и технологического происхождения позволяет делать выводы о природе исследуемых дефектов и их анизотропии [5]. Наличие в запрещенной зоне  $n$ -Ge глубокого уровня золота ( $E_c - 0,2$  эВ) значительно изменяет при температурах его ионизации характер зависимостей

удельного сопротивления от приложенных механических напряжений вдоль главных кристаллографических направлений [4]. Применение одноосного сжатия и исследование смещения энергетического положения глубокого уровня при этом для основных кристаллографических направлений кристалла дают возможность непосредственно получать ценную информацию о характере связи локализованного центра с разрешенными зонами, о его симметрии [4, 6].

При выращивании полупроводниковых кристаллов в других плоскостях, перпендикулярных к направлению оси роста легированных слитков, всегда наблюдается разное по концентрации распределение примеси в них, то есть вдоль кристалла появляются чередующиеся слои с почти периодическим распределением примеси [7]. Это искажает результаты определения ряда основных параметров кристалла и приводит к необходимости учета влияния указанных неоднородностей на электрические и другие физические свойства полупроводника [8, 9]. Особый интерес представляет изучение возможностей управления воздействием слоистых периодических неоднородностей на кинетические эффекты, одной из которых может быть использование  $\gamma$ -облучения [8, 10] или  $\gamma$ -облучения с последующим действием на образцы освещения различной интенсивности [11, 12], что может найти практическое применение в твердотельной микроэлектронике при изготовлении различных полупроводниковых приборов и датчиков на основе этих кристаллов.

Распределение легирующей примеси в слоях роста полупроводниковых кристаллов после их выращивания (независимо от метода) характеризуется обычно малой разницей максимальной и минимальной концентрации ее по сравнению со средним значением. В таких случаях будет незначительным влияние слоистых периодических неоднородностей на физические свойства кристаллов. Однако при определенных дозах облучения, когда компенсация становится значительной в слоях с минимальной концентрацией примеси, влияние слоистых периодических неоднородностей на кинетические эффекты значительно возрастает [5]. Экспериментально установлено [11], что для  $n$ -Si с исходной концентрацией примеси  $2,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  такая доза составляет  $1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Особенности деформационных эффектов в полупроводниках, обусловленные смещением по энергии различных экстремумов зонного спектра и его перестройкой при деформации, характеризуются константами деформационного потенциала [13]. Разработка методов надежного определения констант деформационного потенциала

является одной из важных задач экспериментальной физики полупроводников. Значения констант деформационного потенциала, полученные экспериментальным путем, применяют для расчета энергетических сдвигов соответствующих экстремумов в условиях различного рода деформаций. Также их используют при расчете вероятностей перехода при рассеянии на акустических колебаниях решетки, которые определяют величину подвижности носителей тока и особенности анизотропных характеристик кинетических явлений при таком рассеянии. Однако существенный разброс значений констант деформационного потенциала, полученных разными методами, свидетельствует о необходимости в достаточно простом и надежном способе определения такой фундаментальной характеристики многодолинных полупроводниковых монокристаллов [14–16].

В работах [17, 18] на основе измерений продольного тензосопротивления для случая  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$  ( $X$  – механическое напряжение,  $J$  – ток) и теории анизотропного рассеяния найдены константы деформационного потенциала  $\Xi_u = 9,23 \text{ эВ}$  и  $\Xi_d = -2,12 \text{ эВ}$  в  $\gamma$ -облученном  $n$ -Si. Показано, что при определении параметра анизотропии времен релаксации для  $n$ -Si с глубоким энергетическим уровнем  $E_c - 0,17 \text{ эВ}$  необходимо учитывать зависимость концентрации ионизированных глубоких центров от деформации.

Предложенный в работе [18] метод позволяет, во-первых, определить обе константы деформационного потенциала  $\Xi_u$  и  $\Xi_d$  при одновременном действии различных механизмов тензосопротивления. Во-вторых, установить соответствующие константы при произвольной концентрации как мелких, так и глубоких центров в кристаллах кремния, что является важным при изготовлении различного типа датчиков и сенсоров давления с заранее прогнозируемыми характеристиками. Предложенный метод определения констант деформационного потенциала можно было бы, по мнению авторов [18], апробировать для отыскания соответствующих констант таких технически важных многодолинных полупроводников, как Ge, GaAs, GaSb, CdSb и других.

В работе [19] приведены результаты технологических разработок, с помощью которых фирма *Intel Corporation* получает одноосное давление в каналах  $p$ - и  $n$ -МОП (металл-окисел-полупроводник) транзисторов. Применяются при этом эпитаксиальные технологии, позволяющие получать совершенные слои сплавов различных полупроводников ( $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ ,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) [20, 21] и структур полупроводник на изоляторе [22].

Также в [19] рассмотрено влияние одноосного давления на подвижность носителей тока в кристаллах кремния  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. Установлены механизмы измеренных продольных и поперечных тензорезистивных эффектов как в  $p$ -Si (для главных кристаллографических направлений  $\bar{X} \parallel [100]$ ,  $\bar{X} \parallel [110]$ ,  $\bar{X} \parallel [111]$ ), так и в  $n$ -Si (для кристаллографического направления  $\bar{X} \parallel [100]$ ).

Исследование явлений электронного переноса в наноструктурах и нанобъектах на современном этапе развития полупроводникового материаловедения стимулирует поиск надежных значений эффективных масс, времени релаксации, констант деформационного потенциала и других важных для нанофизики параметров [23–25]. Так, например, в [26, 27] показано, что уменьшение размерности системы существенно влияет не только на величину подвижности носителей заряда, но и на величину констант деформационного потенциала кремниевых полупроводников.

На сегодня высокие требования в области техники относительно надежности в работе полупроводниковых приборов и их радиационной стойкости побуждают исследователей применять методы (среди которых ведущее место по праву занимает деформационная метрология), дающие наиболее точные и однозначные результаты при определении основных параметров материалов в широких интервалах изменения внешних условий. Так, значительная информативность метода тензосопротивления позволяет с высокой степенью достоверности изучать особенности зонной структуры полупроводников, анизотропию физических свойств, надежно устанавливать параметры и величины, характеризующие механизмы рассеяния носителей заряда [14, 16, 17, 28, 29].

Цель данной работы – исследование анизотропии подвижности основных носителей заряда в многодолинных слаболегированных полупроводниковых монокристаллах  $n$ -Ge и  $n$ -Si методом продольного тензосопротивления в области смешанного рассеяния.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На примере слаболегированных кристаллов Si и Ge  $n$ -типа с концентрацией носителей заряда  $n_e \equiv N_i \approx (3-5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  рассмотрим некоторые особенности тензосопротивления в них, в частности связь продольного тензосопротивления  $\rho_X/\rho_0$  с такой фундаментальной характеристикой этих кристаллов, как параметр анизотропии подвижности  $K = \frac{K_m}{K_\tau} = \frac{\mu_\perp}{\mu_\parallel} = \frac{m_\parallel}{m_\perp} \frac{\langle \tau_\perp \rangle}{\langle \tau_\parallel \rangle}$  в отдельно взятом изоэнергетическом эллипсоиде (где

$K_m = m_\parallel/m_\perp$  – параметр анизотропии эффективной массы;  $m_\parallel$  и  $m_\perp$  – эффективные массы носителей заряда для отдельно взятого изоэнергетического эллипсоида вдоль большой оси и перпендикулярно к ней соответственно;  $K_\tau = \langle \tau_\parallel \rangle / \langle \tau_\perp \rangle$  – параметр анизотропии рассеяния;  $\tau_\parallel$  и  $\tau_\perp$  – компоненты тензора времени релаксации при отсутствии магнитного поля в линейном приближении;  $\mu_\parallel$ ,  $\mu_\perp$  – подвижности носителей заряда вдоль и поперек длинной оси изоэнергетического эллипсоида соответственно). Этот параметр связан с предельным значением тензосопротивления\* соотношением [30]:

$$K = \frac{3}{2} \frac{\rho_\infty^{[ikl]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (1)$$

где  $[i k l]$  –  $\begin{cases} [111] & \text{для } n\text{-Ge} \\ [100] & \text{для } n\text{-Si} \end{cases}$ ,  $\rho_0$  – удельное сопротивление недеформированного кристалла. Параметр  $K$  – это определенное число при  $N \equiv n_e = \text{const}$ , где  $n_e$  – полная концентрация носителей заряда в кристалле, которая совпадает с концентрацией легирующей примеси в условиях истощения и не зависит от механического напряжения  $X$ .

Связь предельных значений тензосопротивления с параметром анизотропии подвижности для кристалла, деформируемого в различных кристаллографических направлениях, безусловно, разная. Например, в случае  $n$ -Si для кристаллографических направлений [100] и [110] эти связи задаются соотношениями [30]:

$$\frac{\rho_\infty^{[100]}}{\rho_0} = \frac{1}{3} (2K + 1), \quad (2)$$

$$\frac{\rho_\infty^{[110]}}{\rho_0} = \frac{2}{3} \left( \frac{2K + 1}{K + 1} \right). \quad (3)$$

В случае  $n$ -Ge, когда (в отличие от  $n$ -Si) изоэнергетические эллипсоиды длинной осью ориентированы вдоль объемных диагоналей кубической элементарной ячейки, аналогичное соотношение (для кристаллографического направления, в котором эффект тензосопротивления сжатия максимальный) имеет вид [30]:

$$\frac{\rho_\infty^{[111]}}{\rho_0} = \frac{1}{4} \left( \frac{8K + 1}{3} + 1 \right). \quad (4)$$

Рассчитанное по формуле (4) и экспериментальным данным для  $\rho_X^{[111]}/\rho_0 = f(X)$  (рис. 1), полученным в опытах при  $T = 77,4\text{K}$  с кристаллами  $n$ -Ge с удельным сопротивлением  $\rho_0 = 11,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (одноосно упругодеформированными в кристаллографическом направлении

\*Под предельным значением тензосопротивления будем понимать значение  $\lim_{X \rightarrow \infty} \frac{\rho(X)}{\rho_0} \equiv \frac{\rho_\infty^{[ikl]}}{\rho_0}$ , то есть  $\rho(X)/\rho_0$  при таких значе-

ниях механического напряжения  $X$ , при которых все носители заряда (при условии  $T = \text{const}$ ) переходят из эллипсоидов, поднимающихся вверх по шкале энергии, в эллипсоиды, опускающиеся вниз.

[111]), значение параметра анизотропии подвижности  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 15,6$  в пределах точности проведенных экспериментов совпадает с вычисленным значением  $K_{\text{теор.}} = 16,1$  по формулам теории анизотропного рассеяния [31] (см. Приложение).

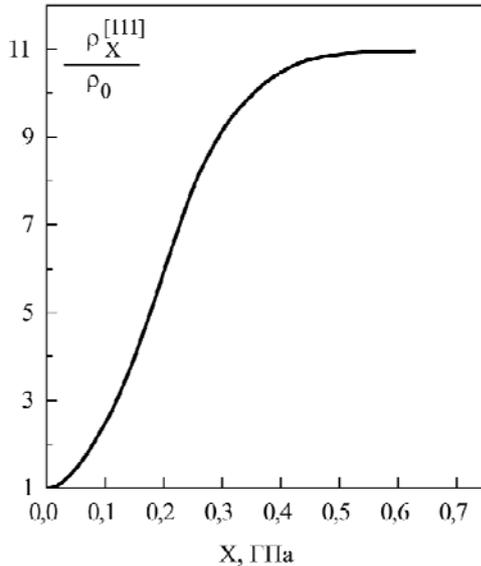


Рис. 1. Зависимость  $\rho_X^{[111]}/\rho_0 = f(X)$  для  $n$ -Ge ( $\rho_0 = 11,2$  Ом·см) при  $T = 77,4$ К.

Авторы [32] показали, что значение, полученное из выражения (3), не удовлетворяет равенству (2), то есть  $K^{[110]} \neq K^{[100]}$ . Эту особенность тензосопротивления, как и появление продольного тензосопротивления в направлении  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [111]$  в  $n$ -Si [33], авторы соответствующих работ [32, 33] связывали с проявлением деформации сдвига, которая (как было показано в опытах с циклотронным резонансом [34]) в случае  $n$ -Si характерна для кристаллографических направлений [110] и [111], но не проявляется в направлении [100].

Возникал вопрос, можно ли при таких условиях сохранить соотношение (3) для определения параметра анизотропии  $K$ , свободного от влияния деформации сдвига, и если да, то каким именно образом это может быть достигнуто? Положительное решение этого вопроса открыло бы возможность использования соотношения (3) для изучения проявления особенностей тензосопротивления относительно направления оси роста кристалла (а следовательно, и слоев роста) в условиях  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [110]$ , а также послужило бы независимым обоснованием того, что обнаруженное в [32] неравенство  $K^{[110]} \neq K^{[100]}$  действительно связано с проявлением деформации сдвига, которая обеспечивает деформационную перестройку изоэнергетического эллипсоида вращения в трехосный эллипсоид.

Опыты по определению параметра анизотропии подвижности  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$  (аналогичные прове-

денным с  $n$ -Ge) были выполнены также с кристаллами  $n$ -Si, ориентированными как вдоль кристаллографического направления [100], так и вдоль [110] с основными параметрами, приведенными в таблице. Результаты этих экспериментов представлены кривыми 1 и 2 (рис. 2) соответственно.

Учитывая вышесказанное, а также обнаруженные в [34] изменения значений эффективной массы носителей тока при росте механического напряжения  $\vec{X} \parallel [110]$  на кристалле, необходимо, прежде всего, отказаться от традиционного использования для вычисления  $K$  с помощью формулы (3) значений тензосопротивления  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0$  в области типичного насыщения (которое достигается на образцах такого типа легирования при  $X \approx (0,8-0,9)$  ГПа), так как (в связи с  $m_{\perp} = m_{\perp}(X) = \text{const} \cdot X$ ) все значения  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0$  в пределах  $0 \leq X \leq X_{\infty}$  будут пропорционально  $X$  измененными (заниженными).

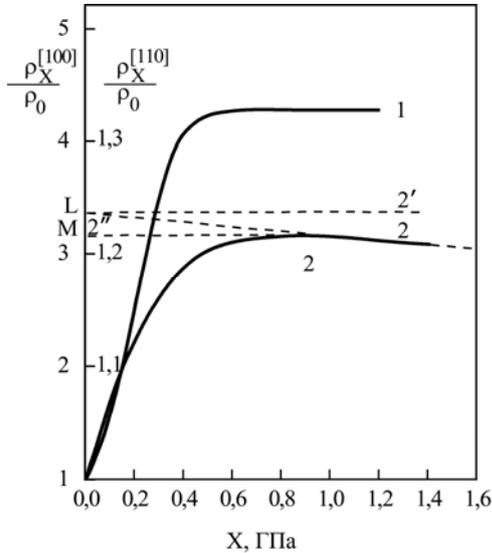
Кроме этого, с учетом предыдущего утверждения значение тензосопротивления в области «плато», которое правильнее было бы назвать «растянутым по оси абсцисс максимумом», следует обозначить, например,  $(\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0)^*$  и считать эффективным. Необходимое же значение  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0$  (пригодное для обоснованного использования в качестве левой части формулы (3)) можно найти, только существенно расширив диапазон значений механического напряжения  $X$  до ярко выраженного линейного спада кривой 2 (рис. 2), экстраполируя этот отрезок прямой до пересечения с осью ординат в точке  $L$ .

Изображая графически рассчитанную по (3) зависимость  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0$  от  $K$  при изменении  $K$  в пределах от 3 до 7 (рис. 3) и перенося значение  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0$  с точки  $L$  в точку  $L'$  (на ось ординат рис. 3), в точке  $L''$  находим значение  $K = 5,9$ . Практически такое же значение параметра анизотропии подвижности  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 5,89$  для  $n$ -Si было получено с помощью соотношения (2) с использованием величины тензосопротивления  $\rho_{X \rightarrow \infty}^{[100]}/\rho_0 = 4,27$ , которое соответствует значению тензосопротивления в области насыщения кривой 1 (рис. 2).

Из того же слитка кремния были подготовлены образцы, ориентированные своей длиной в кристаллографическом направлении [110]. Найденная в опытах с этими образцами кривая 2 (рис. 2) характеризовалась наличием максимума функции  $\rho_X^{[110]}/\rho_0 = f(X)$  в области  $(0,7-0,8)$  ГПа с некоторым спадом при  $X > (0,7-0,8)$  ГПа.

Основные параметры исследованных кристаллов *n*-Si

Параметр	$T = 300\text{K}$		$T = 77,4\text{K}$	
	$\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [100]$	$\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [110]$	$\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [100]$	$\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [110]$
$\rho$ , Ом·см	123,4	133	8,38	8,82
$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$3,49 \cdot 10^{13}$	$3,28 \cdot 10^{13}$	$3,47 \cdot 10^{13}$	$3,54 \cdot 10^{13}$
$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·см)	1450	1430	21510	20010



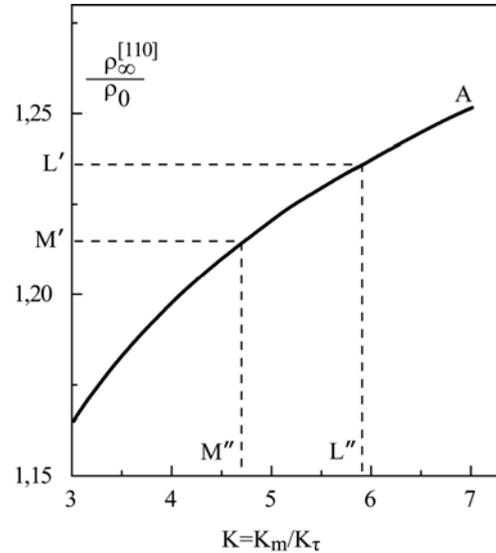
**Рис. 2.** Зависимости продольных тензосопротивлений  $\rho_X^{[100]}/\rho_0$  и  $\rho_X^{[110]}/\rho_0 = f(X)$  от механического напряжения  $X$  на кристаллах. Измерения проводились при 77,4К на образцах *n*-Si разной кристаллографической ориентации: 1 –  $\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [100]$ ; 2 –  $\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [110]$ . Точка L соответствует пересечению продолжения прямолинейного участка кривой 2 с осью ординат. Прямая M2'' – касательная к кривой 2 в ее максимуме. Прямая L2' – параллельная к прямой M2''.

По наклону кривой 2 (в области  $X > 0,8$  ГПа), экстраполированной до пересечения с осью ординат, найдено значение  $\rho_X^{[110]}/\rho_0 = 1,24$ , которое, будучи использованным вместе с соотношением (3), приводит к величине  $K = 5,88$ . Полученное значение  $K$  количественно совпадает с величиной этого параметра ( $K = 5,89$ ), определенного с использованием величины тензосопротивления  $\rho_{X \rightarrow \infty}^{[100]}/\rho_0 = 4,27$  в области насыщения кривой 1 (рис. 2).

Однако аналогичная операция с переводом точки M в точку M'' (по пути  $M \rightarrow M' \rightarrow M''$ ) приводит к значению  $K = 4,63$ , которое существенно отличается как от величины  $K = 5,89$ , полученной непосредственно с помощью величины  $\rho_{\infty}^{[100]}/\rho_0$  (в насыщении кривой 1 на рис. 2), так и путем экстраполяционной обработки зависимости  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0 = f(X)$  кривой 2 (рис. 2).

Итак, полученные результаты показывают, что:

1) существенное различие значений параметра анизотропии подвижности  $K^{[110]} = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$  от



**Рис. 3.** Кривая A соответствует расчетной зависимости  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0 = f(X)$  от величины параметра  $K$ , который изменялся (как аргумент вычислительной функции) в пределах от 3 до 7.

$K^{[100]} = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ , полученных путем традиционной обработки значений тензосопротивления  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0$  и  $\rho_{\infty}^{[100]}/\rho_0 = f(X)$  (в области насыщения) соответственно, действительно связано с влиянием деформации сдвига на форму изоэнергетических эллипсоидов (а следовательно, и на эффективную массу носителей тока и их подвижность) при условии  $\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [110]$  и отсутствием такого влияния на свойства образцов того же уровня легирования и изготовленных из одного и того же слитка, но другой кристаллографической ориентации  $\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [100]$ ;

2) выходя при измерениях функции  $\rho_{\infty}^{[110]}/\rho_0 = f(X)$  за пределы насыщения, что традиционно достигается в этих опытах, и используя предложенный выше метод деформационно-обусловленной экстраполяции, можно получить даже для кристаллографического направления [110] (для которого характерно проявление деформации сдвига) значение параметра анизотропии подвижности  $K^{[110]}$ , которое (в пределах погрешности эксперимента) совпадает со значением  $K^{[100]}$ , получаемым в условиях  $\bar{X} \parallel \bar{J} \parallel [100]$ ;

3) в опытах с тензосопротивлением в  $n$ -Si (при  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [110]$  и  $T = 77,4\text{K}$ ) получено дополнительное подтверждение перестройки изоэнергетических эллипсоидов под влиянием деформации сдвига, что необходимо учитывать при анализе симметрично-зависимых эффектов в направленно-деформированных многодолинных полупроводниковых кристаллах со структурой энергетического спектра, подобного тому, которым характеризуются кристаллы  $n$ -Si.

Следует заметить, что практическую ценность представляют не только соотношения (1)–(4), которые позволяют по измерениям тензосопротивления находить параметр анизотропии подвижности  $K$ . Но, получив описанным путем значение  $K$ , можно только по предельному значению тензосопротивления найти величину магнитосопротивления в классически сильном (неквантуемом) магнитном поле ( $\frac{\mu H}{c} \gg 1$ ), воспользовавшись, согласно [35], связью между магнито- и тензосопротивлением:

$$\rho_0^{H(\infty)} = \frac{K+8}{7K+2} \rho_{X(\infty)}^0, \quad (5)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля.

Привлекательность соотношения (5) в практике научно-исследовательской работы заключается в первую очередь в том, что оно обеспечивает информацией о магнитосопротивлении полупроводника без необходимости использования магнитного поля в работе, направленной на определение изменения его сопротивления в классически сильном (неквантуемом) магнитном поле.

Но даже более важным, чем вышеуказанное, является также то, что величина магнитосопротивления, получаемая по данным тензосопротивления при использовании формулы (5), практически свободна от влияния остаточных неоднородностей в распределении легирующих примесей в объеме кристалла, к которым, как хорошо известно [7], магнитосопротивление  $\rho_0^{H(\infty)}$  (непосредственно измеряемое в магнитном поле, а не рассчитанное по величине тензосопротивления) гораздо более чувствительно в отношении остаточных неоднородностей по сравнению с тензосопротивлением.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для кристаллов Ge и Si  $n$ -типа с помощью аналитических выражений, которые связывают тензосопротивление, измеряемое на кристаллах различной кристаллографической ориентации, с параметром анизотропии подвижности  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ , найдено значение этого параметра по измерени-

ям тензосопротивления в области высоких механических нагрузок  $X \rightarrow \infty$ , выводящих исследуемую функцию  $\rho^{[ikl]}/\rho_0$  на насыщение. Значения этого параметра в области смешанного рассеяния оказались следующими:  $K = 15,6$  – для  $n$ -Ge и  $K = 5,89$  – для  $n$ -Si.

Предложен метод деформационно-обусловленной экстраполяции, позволяющий при деформации  $n$ -Si даже в кристаллографическом направлении  $[110]$  (при  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [110]$ ), характеризующимся проявлением деформации сдвига, получить значение параметра анизотропии подвижности  $K^{[110]}$ , которое (в пределах погрешности эксперимента) совпадает со значением  $K^{[100]}$ , получаемым при отсутствии проявления деформации сдвига, то есть при  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ .

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Значение параметра анизотропии подвижности  $K$  (для произвольной концентрации, которая не приводит еще к вырождению электронного газа при температуре измерений тензосопротивления  $\sim 77,4\text{K}$ ) можно рассчитать как для  $n$ -Ge, так и для  $n$ -Si по формулам теории анизотропного рассеяния [31]:

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}} \frac{I_2}{I_1},$$

где  $m_{\parallel}$  и  $m_{\perp}$  – эффективные массы для отдельно взятого изоэнергетического эллипсоида вдоль большой оси и перпендикулярно к ней соответственно.

$$\left. \begin{array}{l} m_{\parallel} = 1,580m_0 \\ m_{\perp} = 0,082m_0 \end{array} \right\} \text{ для } n\text{-Ge} \quad \text{и} \quad \left. \begin{array}{l} m_{\parallel} = 0,910m_0 \\ m_{\perp} = 0,191m_0 \end{array} \right\} \text{ для } n\text{-Si},$$

где  $m_0$  – масса свободного электрона.

$$\left. \begin{array}{l} a_{\parallel} = 3,40 \cdot 10^{-17} \text{ эрг}^{1/2} \cdot \text{K} \cdot \text{c} \\ a_{\perp} = 2,84 \cdot 10^{-17} \text{ эрг}^{1/2} \cdot \text{K} \cdot \text{c} \end{array} \right\} \text{ для } n\text{-Ge} \text{ и}$$

$$\left. \begin{array}{l} a_{\parallel} = 3,09 \cdot 10^{-17} \text{ эрг}^{1/2} \cdot \text{K} \cdot \text{c} \\ a_{\perp} = 4,67 \cdot 10^{-17} \text{ эрг}^{1/2} \cdot \text{K} \cdot \text{c} \end{array} \right\} \text{ для } n\text{-Si}.$$

Общий вид интегралов  $I_1$  и  $I_2$  для  $n$ -Ge и  $n$ -Si:

$$I_1 = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x} x^3 dx}{x^2 + b_0}; \quad I_2 = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x} x^3 dx}{x^2 + b_1};$$

$$b_0 = \begin{cases} 2,65 \cdot 10^5 \frac{a_{\parallel} N}{T^3} \left( 32,0 + \ln \frac{T^2 x}{n'} + 1,26 \cdot 10^{-14} \frac{n'}{T^2 x} \right) & \text{для } n\text{-Ge;} \\ 9,68 \cdot 10^5 \frac{a_{\parallel} N}{T^3} \left( 32,0 + \ln \frac{T^2 x}{n'} + 10^{-14} \frac{n'}{T^2 x} \right) & \text{для } n\text{-Si;} \end{cases}$$

$$b_1 = \begin{cases} 3,23 \cdot 10^6 \frac{a_{\perp} N}{T^3} \left( 31,0 + \ln \frac{T^2 x}{n'} + 2,8 \cdot 10^{-14} \frac{n'}{T^2 x} \right) & \text{для } n\text{-Ge;} \\ 3,47 \cdot 10^6 \frac{a_{\perp} N}{T^3} \left( 31,4 + \ln \frac{T^2 x}{n'} + 1,46 \cdot 10^{-14} \frac{n'}{T^2 x} \right) & \text{для } n\text{-Si;} \end{cases}$$

$N = N_d + N_a$  – общая концентрация примесей в кристалле;  $n' = N_d - N_a$  (при отсутствии компенсирующих примесей  $N_a = 0$  и  $n' = n_e = N$ ). Видно, что  $b_0$  и  $b_1$  зависят от температуры, общей концентрации примесей в кристалле, степени их компенсации и различны для  $n$ -Ge и  $n$ -Si.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федосов А.В., Луньов С.В., Федосов С.А. Вплив одновісної деформації на заповнення рівня, пов'язаного з А-центром, у кристалах  $n$ -Si. *УФЖ*. 2011, **56**(1), 70–74.
2. Федосов А.В., Луньов С.В., Коровицький А.М., Федосов С.А., Місюк С.Я. Вплив одновісної пружної деформації на положення глибоких енергетичних рівнів у монокристалах  $n$ -Si <Ge>. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2009, (18), 8–11.
3. Федосов А.В., Захарчук Д.А., Федосов С.А., Коваль Ю.В., Луньов С.В., Панасюк Л.І. Вплив глибоких енергетичних рівнів на електрофізичні властивості монокристалів  $n$ -Si. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2008, (9), 54–57.
4. Федосов С.А., Хвищун М.В., Шинкарук С.В. Вплив концентрації домішок на зміну положення глибокого рівня  $E_c - 0,2$  еВ при одновісній пружній деформації в  $n$ -Ge <Au>. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2010, (29), 37–43.
5. Семенюк А.К. *Радіаційні ефекти в багатодолинних напівпровідниках*. Луцьк: Надстир'я, 2001. 324 с.
6. Федосов С.А., Луньов С.В., Захарчук Д.А., Панасюк Л.І., Коваль Ю.В. Вплив одновісної пружної деформації на положення та ступінь заповнення глибокого рівня  $E_c - 0,2$  еВ у монокристалах  $n$ -Ge <Au>. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2011, (16), 39–45.
7. Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. *Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології*: монографія. Київ-Луцьк: Редакційно-видавничий відділ Луцького державного технічного університету, 2007. 316 с.
8. Федосов А.В., Яцинский Л.В., Федосов С.А., Захарчук Д.А., Хвищун М.В. Влияние слоистых периодических неоднородностей на пьезосопротивление  $\gamma$ -облученных монокристаллов  $n$ -Si и  $n$ -Ge. *Материалы Международной конференции "Физика электронных материалов" (ФИЭМ'02)*. 1–4 окт. 2002 г., Калуга, Россия. Под ред. К.Г. Никифорова. Калуга: Калужский государственный педагогический университет им. К. Э. Циолковского, 2002. 148–149.
9. Федосов А.В., Яцинский Л.В., Федосов С.А., Захарчук Д.А., Хвищун Н.В. Влияние слоистых периодических неоднородностей на пьезосопротивление  $\gamma$ -облученных монокристаллов  $n$ -Si и  $n$ -Ge. *Наукоемкие технологии*. 2004, **5**(6), 27–31.
10. Федосов А.В., Захарчук Д.А., Федосов С.А., Яцинский Л.В. Особливості п'єзоопору  $\gamma$ -опроміненних монокристалів  $n$ -Ge та  $n$ -Si при освітленні. *Тези доповідей 1-ої Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-1 (з міжнародною участю)*. 10–14 верес. 2002 р., Одеса, Україна. Одеса: Астропринт, 2002. С. 87.
11. Федосов А.В., Захарчук Д.А., Федосов С.А. и др. Влияние  $\gamma$ -облучения на пьезосопротивление и подвижность носителей заряда в  $n$ -Ge при наличии слоистых периодических неоднородностей. *Труды XVI Междунар. совещания "Радиационная физика твердого тела"*. 3–8 июля 2006 г., Севастополь, Украина. Под ред. Г.Г. Бондаренка. М.: ГНУ "НИИ ПМТ", 2006. 186–191.
12. Fedosov A.V., Zakharchuk D.A., Fedosov S.A., Semenchenko R.N. Influence of Illumination on Parameter Change of Anisotropy of Mobility in  $n$ -Ge Monocrystals with Heterogeneous Distribution of Doping Impurity. *Photoelectronics*. 2006, (15), 105–107.
13. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. М.: Наука, 1972. 584 с.
14. Луньов С.В. Визначення константи зсуву деформаційного потенціалу в  $n$ -Si при наявності радіаційних дефектів. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2009, (18), 12–15.
15. Федосов А.В., Луньов С.В., Захарчук Д.А., Федосов С.А., Панасюк Л.І. Визначення констант зсуву деформаційного потенціалу в  $\gamma$ -опроміненому германії та кремнії. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2009, (18), 3–7.
16. Федосов А.В., Луньов С.В., Федосов С.А. Визначення константи деформаційного потенціалу  $\Xi_d$  в  $n$ -Ge методом п'єзоопору. *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки*. 2010, (6), 38–44.
17. Луньов С.В., Федосов С.А. Визначення константи деформаційного потенціалу  $\Xi_d$  в  $n$ -Si методом п'єзоопору. *Журнал фізичних досліджень*. 2011, **15**(2), 2705-1–2705-4.
18. Луньов С.В., Панасюк Л.І., Федосов С.А. Константи деформаційного потенціалу  $\Xi_u$  та  $\Xi_d$  у  $n$ -Si, визначені методом тензорезистивного ефекту. *УФЖ*. 2012, **57**(6), 637–642.
19. Горін А.Є., Громова Г.В., Єрмаков В.М., Когутюк П.П., Коломоець В.В., Назарчук П.Ф., Панасюк Л.І., Федосов С.А. Кремнієві  $p$ -МОН та  $n$ -МОН транзистори з одновісно деформованими каналами у нанотехнології електронних приладів. *УФЖ*. 2011, **56**(9), 920–925.
20. Thompson S., Anand N., Armstrong M., Auth C., Arcot B., Alavi M., Bai P., Bielefeld J., Bigwood R., Brandenburg J., Buehler M., Cea S., Chikarmane V., Choi C., Frankovic R., Ghani T., Glass G., Han W., Hoffmann T., Hussein M., Jacob P., Jain A., Jan C., Joshi S., Kenyon C., Klaus J., Klopčic S., Luce J., Ma Z., McIntyre B., Mistry K., Murthy A., Nguyen P.,

- Pearson H., Sandford T., Schweinfurth R., Shaheed R., Sivakumar S., Taylor M., Tufts B., Wallace C., Wang P., Weber C., Bohr M. A 90 nm Logic Technology Featuring 50 nm Strained Silicon Channel Transistors, 7 Layers of Cu Interconnects, Low k ILD, and  $1\ \mu\text{m}^2$  SRAM Cell. *International Electron Devices Meeting. 8–11 Dec. 2002. IEDM'02.* 2002, 61–64.
21. Ghani T., Armstrong M., Auth C., Bost M., Charvat P., Glass G., Hoffmann T., Johnson K., Kenyon C., Klaus J., McIntyre B., Mistry K., Murthy A., Sandford J., Silberstein M., Sivakumar S., Smith P., Zawadzki K., Thompson S., Bohr M. A 90 nm High Volume Manufacturing Logic Technology Featuring Novel 45 nm Gate Length Strained Silicon CMOS Transistors. *IEEE International Electron Devices Meeting. 8–10 Dec. 2003. IEDM'03 Technical Digest.* 2003, 11.6.1–11.6.3.
22. Urban C., Sandow C., Zhao Q.T., Mantl S. High Performance Schottky Barrier MOSFETs on UTB SOI. *Proceedings of the 10th International Conference Ultimate Integration of Silicon. 2009. (ULIS 2009). Aachen, Germany.* 2009, 65–68.
23. Thompson S.E., Sun G., Choi Y.S., Nishida T. Uniaxial Process Induced Strained Si: Extending the CMOS Roadmap. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2006, **53**(5), 1010–1020.
24. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. *Кремний – материал нанoeлектроники.* М.: Техносфера, 2007. 352 с.
25. Restrepo O.D., Varga K., Pantelides S.T. First Principles Calculations of Electron Mobilities in Silicon: Phonon and Coulomb Scattering. *Appl Phys Lett.* 2009, **94**(21), 212103–212105.
26. Murphy A.F., Fagas G., Greer J.C. Deformation Potentials and Electron–Phonon Coupling in Silicon Nanowires. *Nano Letters.* 2010, **10**(3), 869–873.
27. Niquet Y.M., Delerue C., Krzeminski C. Effects of Strain on the Carrier Mobility in Silicon Nanowires. *Nano Letters.* 2012, **12**(7), 3545–3550.
28. Будзуляк С.І. Тензорезистивні ефекти в сильно деформованих кристалах *n*-Si та *n*-Ge. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2012, **13**(1), 34–39.
29. Budzulyak S.I., Dotsenko J.P., Gorin A.E., Kolomoets V.V., Machulin V.F., Ermakov V.N., Venger E.F., Liarokapis E., Tunstall D.P. Breakdown of Donor Localized States on the Insulating Side of Strain-Induced MI Transitions in Si and Ge. *Phys. stat. sol. (b).* 1999, **211**(1), 137–142.
30. Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. *Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу: монографія.* Луцьк: Надстир'я, 2000. 279 с.
31. Самойлович А.Г., Буда И.С., Даховский И.В. Теория анизотропного рассеяния. *ФТП.* 1973, **7**(4), 854–859.
32. Гайдар Г.П., Литовченко П.Г. Перетворення ізоенергетичних еліпсоїдів обертання *n*-Si в трьохосові під впливом направленої пружної деформації зсуву. *Доповіді НАН України.* 1998, (1), 121–123.
33. Баранский П.И., Коломеец В.В., Федосов А.В. Пьезосопротивление, возникающее в условиях симметричного расположения оси деформации относительно всех изоенергетических эллипсоидов в *n*-Si. *ФТП.* 1979, **13**(4), 815–819.
34. Hensel J.C., Hasegawa H., Nakayama M. Cyclotron Resonance in Uniaxially Stressed Silicon. II. Nature of the Covalent Bond. *Phys. Rev.* 1965, **138**(1A), A225–A238.
35. Gaidar G.P. On Methodology of Measuring Parameters with the Increased Sensitivity to Residual or Irradiation Induced Inhomogeneities in Semiconductors. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2009, **12**(4), 324–327.

Поступила 21.01.14

### Summary

In the many-valley weakly doped semiconductor single crystals *n*-Ge and *n*-Si the anisotropy of mobility of majority charge carriers at  $T = 77.4\text{K}$  was investigated and under these conditions the values of the anisotropy parameter of mobility were obtained:  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 15.6$  – in *n*-Ge and  $K = 5.89$  – in *n*-Si.

*Keywords:* silicon, germanium, tensor resistance, the anisotropy parameter of mobility.

# Lithiated Graphite Materials for Negative Electrodes of Lithium-Ion Batteries

Jiří Libich, Jiří Vondrák and Marie Sedlaříková

*Department of Electrical and Electronic Technology,  
Faculty of Electrical Engineering and Communication,  
Brno University of Technology, Brno, Czech Republic,  
e-mail: [xlibic00@stud.feec.vutbr.cz](mailto:xlibic00@stud.feec.vutbr.cz)*

For the first time an attempt was made to eliminate problems of irreversible charging in the first cycle when a new lithium-ion battery is set to work. The research work was based on an artificial lithiation of the carbonaceous anode via three lithiation techniques: the direct electrochemical method, lithiation using  $\text{FeCl}_3$  as mediator, and via a direct contact with metallic Li. The cycling ability and specific capacity were the criteria of suitability, the contact with metal lithium was found to be the most efficient one. The battery grade carbon and/or expanded graphite were used as anode materials.

*Keywords: lithium, graphite, irreversible capacity, battery, electrode.*

УДК 544.6:544.72

## 1. INTRODUCTION

The capacity losses in initial charge-discharge cycles, which arise on a negative electrode, are caused by the irreversible capacity of graphite. During the first formatting cycle, the potential capacity of a lithium-ion battery is reduced from 15% up to 45%. These losses depend on the formation of a Solid Electrolyte Interface (SEI) thin film on the solid-liquid electrode interface. During the first charging the redox reactions between lithium cations ( $\text{Li}^+$ ) and molecules of a solvent occur. These reactions proceed on the electrode surface, and the magnitude of losses depends on the specific surface area of the graphite material. The SEI layer is composed of the products of redox reactions, for example,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{LiCH}_3$ , and other inorganic or organic molecules. The exact composition of the SEI layer depends on the kinds of solvents used, the mixture of dimethyl carbonate (DMC) and ethylene carbonate (EC) being the most usual. The lithium salt  $\text{LiPF}_6$  was added to DMC/EC mixture to obtain the 1 mole electrolyte, this electrolyte was used in our experiments. The SEI layer has a specific conductive property: it works as membrane that is transparent for Li atoms but nonconductive for electrons. This characteristic property of the SEI layer ensures the lithium-ion battery a very low self-discharge rate. In our research, two types of the crystalline graphite, natural and expanded, have been used. Their main properties are described in Table 1. These two graphite types represent the most widely used materials for the negative electrode in lithium-ion batteries. Our idea has been to prepare a graphite electrode that already contains Li atoms before the first charging cycle. These Li atoms can be used in the formation of the SEI layer. The entire capacity of

the positive electrode is preserved and its Li atoms can be used for the charge transfer [1–5].

**Table 1.** The basic parameters of graphite materials.

Type	Particle Diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Specific Surface [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sheet Distances [nm]
Natural	< 11	10	0.336
Expanded	< 150	68	1.2

## 2. EXPERIMENTAL WORK

### 2.1. Materials and procedures

Three different lithiation methods (A, B and C) are described further in this paper. Method A represents chemical redox process of inorganic compound *n*-butyllithium and graphite. The *n*-butyllithium acts as lithium donor for graphite structure. Method B builds on method A, it use iron (III) chloride as a catalyst that improves a transfer process of lithium atom between *n*-butyllithium and graphite. In contrast to methods A and B the method C represents electrochemical process, where the lithiation transfer is ensured by open-circle potential of the half cell. This potential effects constrained transport of lithium atoms to graphite structure. All these methods should provide prelithiated graphite material which can be used as the precursor for preparing of electrodes. The first part deals with the use of *n*-butyllithium as donor of Li atoms. The measurements showed that *n*-butyllithium is able to hand over the Li atoms to graphite material, i.e., to insert Li atoms between graphite sheets. The second part of research is based on the results obtained during the first part. In second part of experiment the ionic compound  $\text{FeCl}_3$  was used to support the insertion of lithium. According to our assumption of the reaction *n*-butyllithium and graphite, the ionic

molecule had to tear off the Li atom from the butyl chain. The separated Li atom could be easier inserted into or bonded to the graphite structure. The third part is a description of a special lithiation process based on the conductive connection between the graphite electrode and the metallic Li. If the graphite electrode is dipped in an aprotic electrolyte together with the metallic Li, then we get the half-cell with the electrochemical potential of approximately 2.5V. Thus prepared half-cell can be short-circuited via an outer conductor; in this case, the electric current begins to flow through the conductor. When the electrode steps into the reduction reaction between Li cations and electrons on the graphite; we call this process an electroless lithiation [6–9].

## 2.2. Process of lithiation

This paragraph describes the steps of usage of the lithiated graphite. All steps were carried out under the inert argon atmosphere. The solution of *n*-butyllithium contained 2.5 molar concentration of *n*-butyllithium dissolved in *n*-hexane. The Li salt solution of 1 molar concentration of LiPF<sub>6</sub> [10, 11] was used in procedures *B* and *C* described next in the paper.

### A. Steps of lithiation with *n*-butyllithium.

1. Graphite material was dried at the temperature of 150°C for 12 hours in a vacuum chamber to remove the residual moisture from graphite.

2. Then *n*-butyllithium was added into graphite in the molar ratio; it corresponded to one Li atom per six carbon atoms and resulted in the formation of LiC<sub>6</sub>.

3. Next, the mixture of *n*-butyllithium and graphite was stirred for 24 hours under room temperature.

4. Then the mixture was filtered. The lithiated graphite blend, which we got, was purged by the *n*-hexane solvent in order to remove *n*-butyllithium residues from it. The mixture was stirred with *n*-hexane for 6 hours. After the purging step, the mixture was filtered again.

5. After filtering, the lithiated graphite should be in its final state (as precursor for preparing the testing electrode), without any residues.

During this experiment, an unexpected event happened – an exothermic reaction while synthesizing graphite and *n*-butyllithium. That reaction was accompanied by the formation of a gas and, as a result, there was initiated an explosion in the glove box. We assume it could be caused by the reaction of the remaining humidity in graphite and *n*-butyllithium. Therefore, to avoid this trouble, it is necessary to dry the graphite precursor from the residual water.

### B. Steps of lithiation with *n*-butyllithium and iron (III) chloride (FeCl<sub>3</sub>).

1. The graphite material was dried at the temperature of 150°C for 12 hours in a vacuum chamber.

2. The FeCl<sub>3</sub> compound was also dried in a vacuum chamber at the temperature of 150°C but for 24 hours. It is very important to remove the residual moisture from FeCl<sub>3</sub> powder.

3. Then, both dried components (graphite and FeCl<sub>3</sub>) were mixed together in the ratios calculated in relation to the hexagonal unit (C<sub>6</sub>) of graphite per one FeCl<sub>3</sub> molecule. The two prepared ratios of the components were: (a) ten carbon atoms per one FeCl<sub>3</sub> molecule, ratio 10:1; and (b) six carbon atoms per one FeCl<sub>3</sub> molecule, ratio 6:1. Each composition of two ratios was being stirred with *n*-hexane for 24 hours, thus making the compositions more homogeneous.

4. Next, the mixture was filtered and dried in order to remove *n*-hexane.

5. After that, *n*-butyllithium was added into the mixture. The molar ratio was calculated as one Li atom per six carbon atoms – LiC<sub>6</sub>.

6. At the end, the steps like those in Section *A* (steps no. 4 to 5) followed.

### C. Electroless lithiation.

1. Graphite material was dried at the temperature of 150°C for 12 hours in a vacuum chamber.

2. To the graphite material 10 wt% of binder (polyvinylidene fluoride – PVDF) was added so as to improve the material properties, and a negative electrode was prepared from the dried graphite material.

3. The electrode material was coated onto the copper foil (thickness 35 μm) and then sintered at the temperature of 50°C for 24 hours.

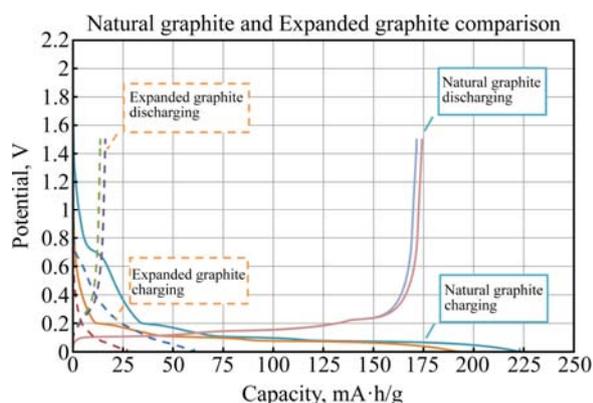
4. Next, the prepared electrode was connected to the system shown in Fig. 7. During this step, the electrode material was being reduced by Li ions for 48 hours, from potential 2.5V to 100 mV.

5. In the last stage of this process, the electrode material was stripped off from the copper collector and dried out under room temperature. That lithiated material was used as precursor for preparing the testing electrode.

## 3. EXPERIMENTS AND RESULTS

### 3.1. Graphite lithiation with *n*-butyllithium

Here we describe manufacturing of the negative electrode from the pre-lithiated graphite. The pre-lithiated graphite material was obtained as described in Section *A. Steps of lithiation with *n*-butyllithium.* Through the manufacturing steps, we have obtained the lithiated graphite material in a powder form. The lithiated graphite powder was mixed with the PVDF

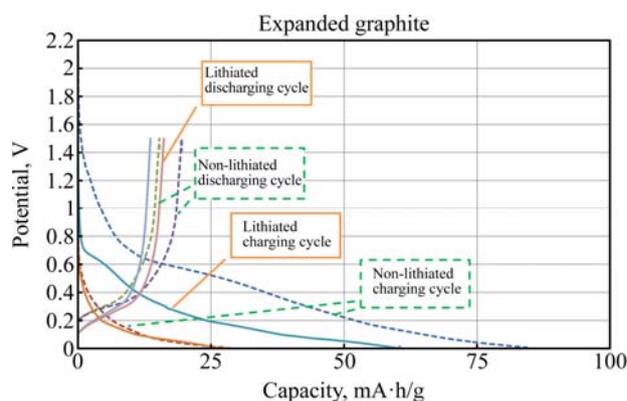


**Fig. 1.** Charge-discharge capacity characteristics of natural graphite COND 5995 and expanded graphite by Bochemie a.s.

binder. The binder was calculated as 10 wt% of the lithiated graphite material and it had to be dissolved in the *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent. The electrode mixture was stirred for 24 hours, then the mixture was deposited on the copper foil (thickness 35  $\mu\text{m}$ ). The wet thickness of the coating layer was 80  $\mu\text{m}$ . After that, the coating mixture was sintered for 12 hours at the temperature of 50°C. Similar to the final step of the electrode manufacturing process described above, small rounded electrodes with the diameter of 18 mm were cut off. Those electrodes were subject to the pressure of 2 tons per  $\text{cm}^2$ . The electrodes were subsequently measured on a potentiostat/galvanostat in the half-cell system. The arrangement of electrodes was as follows: the working electrode (WE) was connected to the analysed electrode and metallic Li served as the counter electrode (CE). At the beginning of our experiments, two types of graphite were measured and compared (see Fig. 1). The graph in Fig. 2 shows the measured characteristics of the expanded graphite, illustrating the comparison of the characteristics of the lithiated and non-lithiated materials. The electrode made from the non-lithiated material (dashed curve) had the capacity of about 20% higher than that from the lithiated one (solid line).

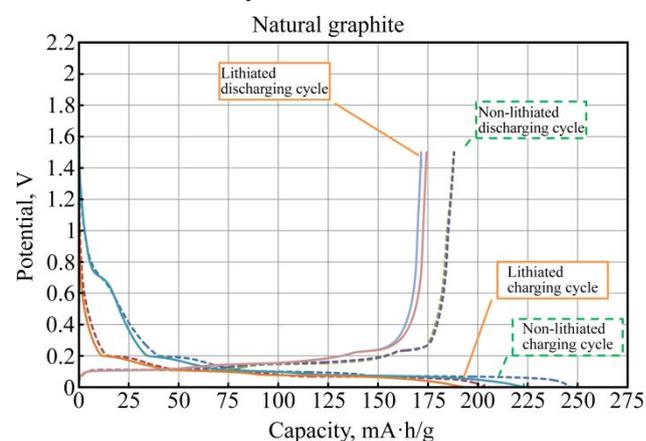
The graph in Fig. 3 shows the measured characteristics of the natural graphite. The electrode made from the non-lithiated material (dashed curve) has a higher capacity than that from the lithiated one (solid line), as in the previous case. Natural graphite did not show the difference of capacity as big as in the case of the expanded graphite [12, 6].

Both types of graphite electrodes (lithiated and non-lithiated) demonstrated an approximately similar irreversible capacity. The non-lithiated natural graphite material has the irreversible capacity around 24% and the lithiated natural graphite has the irreversible capacity around 23% (see Fig. 3). A more noticeable difference is in the case of the expanded graphite (Fig. 2). The non-lithiated electrode material has the irreversible



**Fig. 2.** Charge-discharge characteristics of expanded graphite (by Bochemie a.s.) without lithiation treatment.

capacity around 82% and the lithiated one – around 77%. The summarized results of lithiation (*A. Steps of lithiation with n-butyllithium*) are listed in Table 2. There LITHI means the lithiated graphite material and NON LI means the initial graphite material without any Li atoms.



**Fig. 3.** Charge-discharge characteristics of natural graphite (COND 5995) without lithiation treatment.

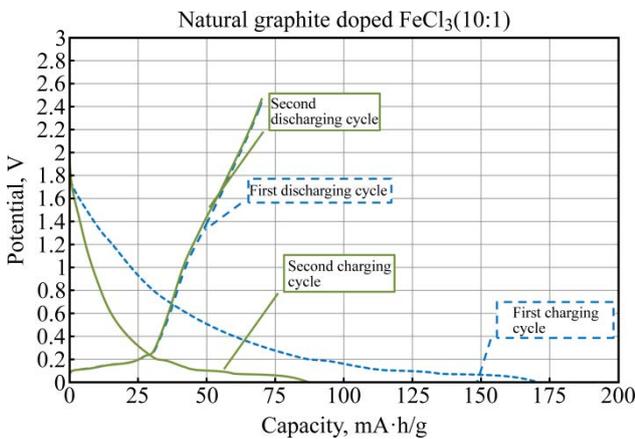
**Table 2.** Properties of lithiated graphite materials

Type	Stabilized Capacity [mA·h/g]		Irreversible Capacity [%]	
	LITHI.	NON LI.	LITHI.	NON LI.
Natural	188	203	23	24
Expanded	27	28	77	82

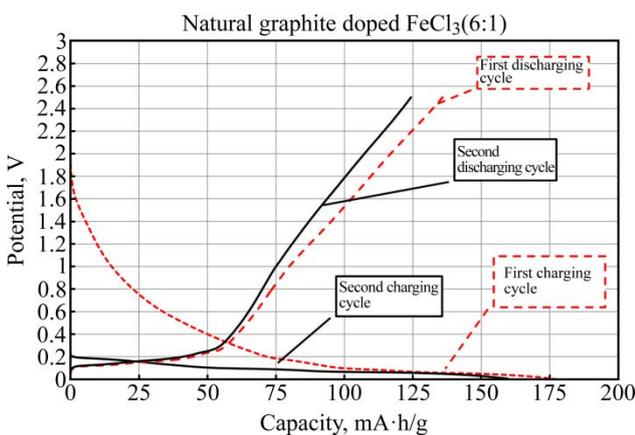
### 3.2. Graphite doped by iron (III) chloride ( $\text{FeCl}_3$ )

The experiments discussed in this Section are based on the results from Section 3.1. *Graphite lithiation with n-butyllithium*. From Table 2 it is clear that the expanded graphite has poor capacity characteristics. Based on these results, had been proceed to advanced lithiation process. Following experiments was carried out with natural graphite CR 5995. In terms of irreversible capacity, only slight difference between lithiated and non-lithiated graphite material was observed. There is a missing intercalation reaction between *n*-butyllithium reagent and graphite material.

In the other experiments was used ionic compound, iron (III) chloride ( $\text{FeCl}_3$ ).  $\text{FeCl}_3$  belongs to halides group, halides are binary compounds, of which one part is a halogen atom and the other part is an element which is more electropositive. The halide group contains these significant compounds copper (II) chloride ( $\text{CuCl}_2$ ), manganese (II) chloride ( $\text{MnCl}_2$ ) and cobalt (II) chloride ( $\text{CoCl}_2$ ). All of these compounds are suitable for using in lithiation process. Was decided to use  $\text{FeCl}_3$  due to its three chloride atoms which cause partial distribution of charge. The electrode material, its manufacturing process is described in part B, was coated on copper foil with addition of binder. The manufacturing process of electrodes is the same as in previous case, which is described in paragraph 3.1 above. The electrodes were subsequently measured on potentiostat/galvanostat instrument (Bio-Logic) in a half-cell system. The measured characteristics are displayed in Figs. 4 and 5 [8, 12].



**Fig. 4.** Charge-discharge characteristics, graphite doped by  $\text{FeCl}_3$  in the ratio 10:1.

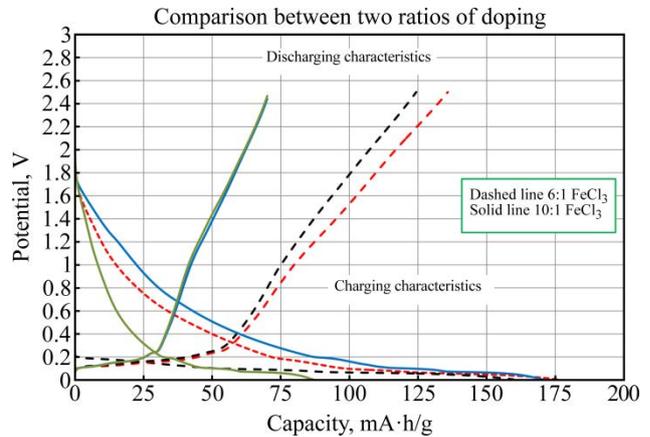


**Fig. 5.** Charge-discharge characteristics, graphite doped by  $\text{FeCl}_3$  in the ratio 6:1.

The obtained results show the capacity characteristics of measured specimens. The electrode material with ratio 10:1 (ten carbon atoms per one atom of  $\text{FeCl}_3$ ) has lower stable capacity (around 85  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ) and higher irreversible capacity

(58%) than electrode material with ratio 6:1, see Fig. 4. The material with the ratio 6:1 has the stable capacity around 160  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  and the irreversible capacity 15%, see Fig. 4. This marked difference of material characteristics is evident from Fig. 6 and Table 3.

The differences of capacity characteristics are displayed in Fig. 6. Measured results of that experiment are given in Table 3 and Table 4.



**Fig. 6.** Comparison between two ratios of  $\text{FeCl}_3$ .

**Table 3.** Obtained values of irreversible and steady capacity

Ratio of $\text{FeCl}_3$	Permanent Capacity [ $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ]	Irreversible Capacity [%]
10:1	87	58
6:1	162	15

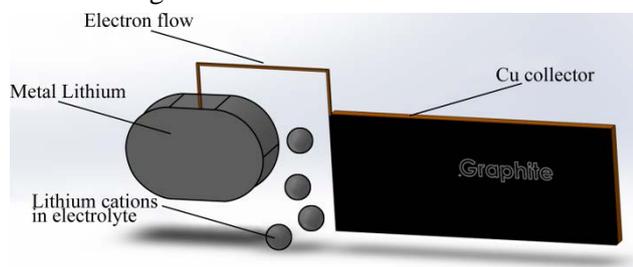
**Table 4.** Conclusion summary

Type	Stable Capacity [ $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ]	Irreversible Capacity [%]
Non-treated	203	24
Lithiated	188	23
Doped $\text{FeCl}_3$ (10:1)	87	58
Doped $\text{FeCl}_3$ (6:1)	162	15
Electroless lithiation	<b>210</b>	<b>2</b>

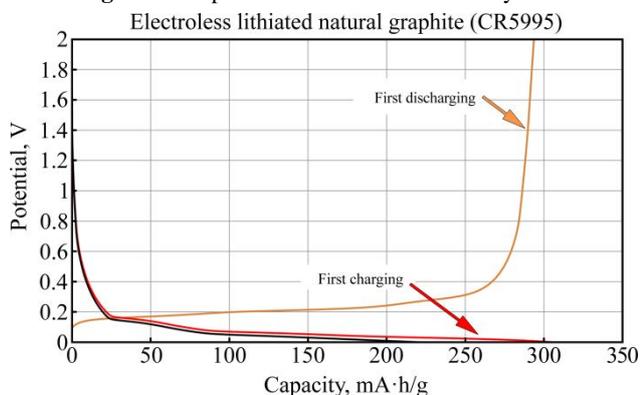
### 3.3. Electroless lithiation process

The previous experiments (Sections 3.1 and 3.2) give only small improving of the irreversible capacity and of the characteristics of materials. There is only negligible improvement of an irreversible capacity along with the decrease of the steady material capacity. This Section considers a simple lithiation method based on the potential of electrochemical cell. The electrochemical potential is formed between the graphite electrode (material based on graphite with additives deposited on the copper collector) and the electrode from metallic Li [9, 13, 14]. This half-cell is connected through a wire that serves as an outer conductor of electrons, which system it sketched in Fig. 7. The system in Fig. 7 was used for the manufacturing of the

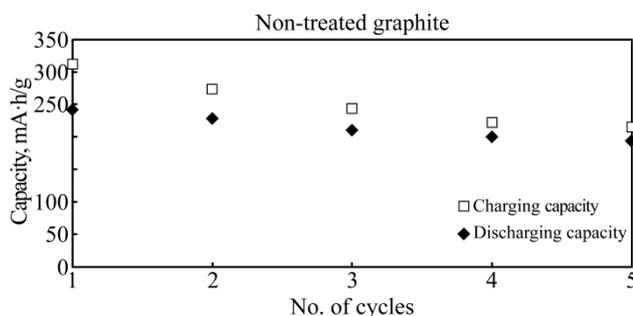
electrode material. As an electrolyte, 1M concentration of  $\text{LiClO}_4$  salt (dissolved in the mixture of DMC and EC) was used. This process is described in Section C, 2.1. The material thus prepared was deposited on the electrode collector through the steps described in C. The capacity characteristics of the pre-lithiated graphite are shown in Fig. 8.



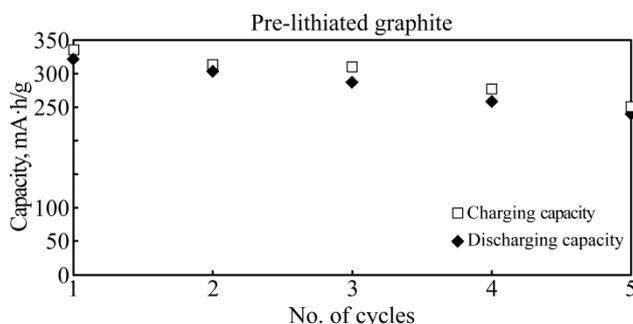
**Fig. 7.** Conception of electroless lithiation system.



**Fig. 8.** Capacity characteristics of pre-lithiated natural graphite (COND CR 5995).



**Fig. 9.** Capacity characteristics of initial (pure) natural graphite.



**Fig. 10.** Capacity characteristics of lithiated natural graphite material.

The values of the irreversible capacity and steady capacity, which were measured through the electroless lithiation process, showed a significant

improvement of the characteristics just mentioned. This lithiation process fully saturated the graphite structure by Li atoms. These atoms are used during electrode formatting (they are consumed to creation SEI layer on heterogeneous interphase electrode/electrolyte), also they preparing the positions inside the graphite structure for the other Li atoms in the following charge-discharge cycles.

In Figs. 9 and 10 is shown the comparison of natural graphite capacity characteristics. Figure 9 shows non-treated natural graphite capacity during 5 cycles, the Fig. 10 shows the same material treated by pre-lithiation process.

#### 4. CONCLUSIONS

In the first part of our experimental work (3.1 Graphite lithiation with *n*-butyllithium) the lithiation process with *n*-butyllithium reagent is described. In experiments we used two kinds of graphite: expanded and natural one (more in Table 1). Figures 2 and 3 show the comparison between lithiated and non-lithiated materials. Low capacity characteristics of expanded graphite may be caused by the distance extension of graphene sheets with the following exfoliation, which occurred during lithiation. The natural graphite does not show this pronounced difference in capacity characteristics. The irreversible capacity of natural graphite slightly improved – from 24% to 23%. *N*-butyllithium is a too feeble reduction agent for graphite. The atoms of  $\text{Li}^+$  are not able to leave the *n*-butyl chain and get the intercalation to graphite.

The second part of our work (3.2 Graphite doped by iron (III) chloride ( $\text{FeCl}_3$ )) uses the iron (III) chloride ionic compound and shows a higher irreversible capacity suppression. The obtained results are listed in Table 3, which says that the most suitable ratio of iron (III) chloride is 1:6, i.e. one molecule of  $\text{FeCl}_3$  per six carbon atoms (similar to the non-stoichiometric compound  $\text{LiC}_6$ ). The experiment with the ionic compound resulted in a decrease of the irreversible capacity from 24% to 15%. The last part of our work (3.3 Electroless lithiation) brought the expected results, reflected in Fig. 8. The irreversible capacity of natural graphite decreased from 24% to 2%. The overall results are summarized and compared in Table 4. Our experiments confirm that the idea to diminish the irreversible capacity by using pre-lithiated graphite material is workable. The electroless lithiation method used for preparing of a pre-lithiated electrode material is a theme for further discussions. Its utilization and commercialization could be difficult but it can bring about higher capacities and better characteristics of lithium-ion batteries.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work is in the frame of the projects: “Support for human resources and transfer of knowledge in conditions of international cooperation of research teams” CZ.1.07/2.3.00/20.0103; specific research FEKT-S-11-7 “Materials and technologies for electronics”, and had a financial support from the Centre for Research and Utilization of Renewable Energy under the project „Energy for Sustainable Development (EN-PUR)“, no. LO1210.

## REFERENCES

- Zhao L., Watanabe I., Doi T., Okada S., Yamaki J. TG-MS Analysis of Solid Electrolyte Interphase (SEI) on Graphite Negative-electrode in Lithium-ion Batteries. *J Power Sources*. 2006, **161**(2), 1275–1280.
- Smart M.C., Ratnakumar B.V., Surampudi S., Wang Y., Zhang X., Greenbaum S.G., Hightower A., Ahn C.C., Fultz B. Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc*. 1999, **146**(11), 3963–3969.
- Sivakkumar S.R., Pandolfo A.G. Evaluation of Lithium-ion Capacitors Assembled with Pre-lithiated Graphite Anode and Activated Carbon Cathode. *Electrochim Acta*. 2012, **65**, 280–287.
- Huang S., Fan F., Li J., Zhang S., Zhu T. Stress Generation during Lithiation of High-capacity Electrode Particles in Lithium Ion Batteries. *Acta Mater*. 2013, **61**(12), 4354–4364.
- Malmgren S., Ciosek K., Lindblad R., Plogmaker S., Kühn J., Rensmo H., Edström K., Hahlin M. Consequences of Air Exposure on the Lithiated Graphite SEI. *Electrochim Acta*. 2013, **105**, 83–91.
- Yazami R. Generateurs Electrochimiqu Lithium/Composes d'insertion du Graphite Avec FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> et CoCl<sub>2</sub>. *Synthetic Met*. 1983, **7**(3), 169–176.
- Hung Ch.-Ch. Ferric Chloride-graphite Intercalation Compounds Prepared from Graphite Fluoride. *Carbon*. 1995, **33**(3), 315–322.
- Dines M.B. Lithium Intercalation via *n*-Butyllithium of the Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Mater Res Bull*. 1975, **10**(4), 287–291.
- Sang-Pil K., Adri C.T., Van D., Vivek B.S. Effect of Electrolytes on the Structure and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Li-ion Batteries: A Molecular Dynamics Study. *J Power Sources*. 2011, **196**(20), 8590–8597.
- Wang H.Y., Wang F.M. Electrochemical Investigation of an Artificial Solid Electrolyte Interface for Improving the Cycle-ability of Lithium Ion Batteries using an Atomic Layer Deposition on a Graphite Electrode. *J Power Sources*. 2013, **233**, 1–5.
- Światowska J., Lair V., Pereira-Nabais C., Cote G., Marcus P., Chagnes A. XPS, XRD and SEM Characterization of a thin Ceria Layer Deposited onto Graphite Electrode for Application in Lithium-ion Batteries. *Appl Surf Sci*. 2011, **257**(21), 9110–9119.
- Yazami R. New Chemical Reduction of Transition Metal Chloride-GICs with *n*-butyllithium. *Synthetic Met*. 1987, **20**(3), 383–386.
- Ratnakumar B.V., Smart M.C., Surampudi S. Effects of SEI on the Kinetics of Lithium Intercalation. *J Power Sources*. 2001, **97–98**, 137–139.
- Holzappel M., Martinent A., Alloin F., Gorrec B. Le, Yazami R., Montella C. First Lithiation and Charge/Discharge Cycles of Graphite Materials, Investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J Electroanal Chem*. 2003, **546**, 41–50.

Received 09.06.14

Accepted 28.08.14

## Реферат

Впервые была предпринята попытка устранить проблемы необратимой зарядки в первом цикле, когда новый литий-ионный аккумулятор устанавливается в рабочем режиме. Основой исследования послужило искусственное легирование углеродистого анода с использованием трех методов легирования: прямой электрохимический метод, легирование с помощью FeCl<sub>3</sub> как переносчика, и при непосредственном контакте с металлическим Li. Критериями эффективности были: возможность циклических изменений и удельная производительность, для которых контакт с металлическим литием оказался наиболее эффективным способом. В качестве материала для анода аккумулятора использовали углеродистую сталь и/или вспученный графит.

Ключевые слова: литий, графит, необратимая емкость, батарея, электроды.

# Об использовании электроразрядных технологий для идентификации диэлектрических и металлических изделий

В. Д. Шкилев, А. М. Парамонов, А. В. Коваль

Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [sasha.covali@mail.ru](mailto:sasha.covali@mail.ru)

Проанализированы пионерские работы по использованию мощных электронных потоков для формирования металлических и диэлектрических поверхностей. Обсуждаются некоторые общие закономерности их импульсного воздействия. Обоснована экономическая нецелесообразность применения ускорителей для идентификационных технологий. Приведены новые результаты по использованию электроразрядных технологий для создания универсальных идентификационных меток.

*Ключевые слова:* идентификация, электроразрядные технологии, искровые высоковольтные разряды, поверхностные разряды, матрица, идентификационная метка.

УДК 621.35+621.9.047

## ВВЕДЕНИЕ

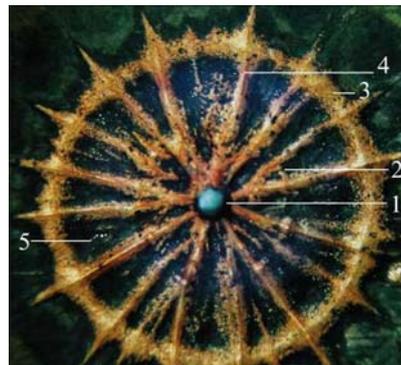
Развитие высоковольтной импульсной техники привело к созданию импульсных сильноточных ускорителей электронов (ИСУЭ) со взрывозащитными катодами полной энергией импульса до 100 Дж и мощностью до  $10^{13}$  Вт [1–3]. Сильноточные электронные пучки (СЭП) с определенным диапазоном параметров стали применять в различных областях науки, техники и технологиях [4–9]. Экспериментаторы получили уникальный инструмент, позволяющий исследовать поведение вещества в экстремальных, недоступных ранее условиях.

Искровой разряд менее энергоемкий, чем пучки сильноточных ускорителей электронов с энергией импульса в единицы джоулей и длительностями существенно более продолжительными (порядка  $10^{-3}$  с). Между использованием сильноточных импульсов электронов и электроразрядной технологией можно обнаружить много общих закономерностей.

Изначально с помощью электроразрядной технологии обрабатывали изделия из металла [10–11].

Однако со временем у электроразрядной технологии была обнаружена новая область применения – идентификация бумажных документов, в том числе и для информационной защиты национальной валюты [12–14] и решения ряда проблем, стоящих перед банковской системой [15]. Для этого на защищаемом бумажном документе с помощью искрового разряда рядом с цифровым кодом изделия наносился набор перфораций с последующим снятием и сохранением информации о площади и форме этих перфораций.

Результаты работ, проведенных В.И. Олешко в Томском политехническом университете с импульсами мощных электронных потоков, направленных на металлические изделия [6] (рис. 1), инициировали более широкое применение импульсных технологий.

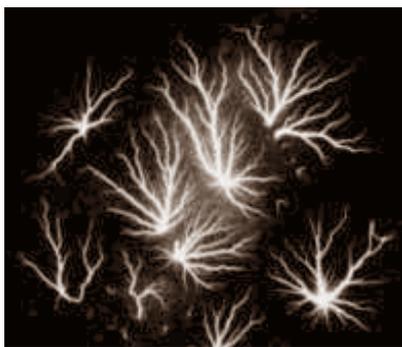


**Рис. 1.** Импульсное воздействие мощных электронных потоков, направленных на металлическое изделие: 1 – место попадания электронного пучка в металл; 2 и 3 – малое и большое интерференционные кольца соответственно; 4 – радиальные лучи; 5 – дорожки из последовательно-дискретных испарившихся участков металла. Диаметр фигуры – 8 мм.

Картины, полученные при этом, имеют радиальные лучи, аналогичные тем, что наблюдались от воздействия метеоритов на Меркурии, Луне и других планетах. Это позволяет предполагать об общих закономерностях импульсного воздействия мощных потоков энергии на материю. При облучении мощными наносекундными импульсами электронов зарегистрированы ветвистые разряды диэлектриков [6] (рис. 2). Это можно рассматривать как один из путей технологии изготовления идентификационных меток.

Известно, что в квантовой механике вероятность попадания отдельного электрона (при про-

хождении через две щели) в ту или иную часть мишени описывается суперпозицией состояний. Это означает, что электрон (точнее, электрон не как локальный объект, а как квантовая суперпозиция различных компонент волновой функции) может одновременно проходить через две щели в непрозрачном экране. Суперпозиционные состояния описываются посредством так называемой волновой функции, которую также называют вектором состояния в гильбертовом пространстве. На мишени мы получаем не сумму двух вероятностей от прохождения отдельных щелей, а интерференционную картину от двух (нескольких) щелей.



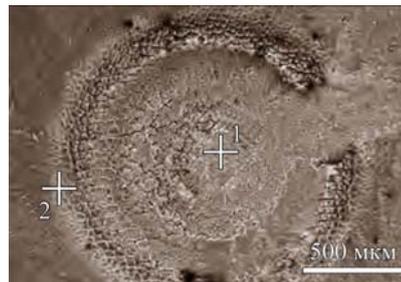
**Рис. 2.** Ветвистые разряды в диэлектрике, полученные под действием мощных наносекундных пучков электронов. Размер зоны – 30–60 мкм.

Гипотеза о том, что причиной возникновения интерференционных волн на мишени является взаимодействие электронов между собой, давно экспериментально опровергнута. Действительно, когда на мишень выпускались отдельные электроны с интервалом в тридцать минут (то есть выбиралось время, за которое отдельный электрон гарантированно долетит от источника электронов до мишени), на ней возникала интерференционная картина.

Возникает интерференция, как показал В.И. Олешко [6], и при импульсе, когда в пучке летят одновременно миллиарды электронов. Аналогичные результаты были и при электроискровом легировании металла [7].

Однако зафиксированные интерференционные кольца (рис. 3) не имели должного объяснения. Примечательно, что у обнаруженных морфологических различий в центре попадания искрового разряда и на периферии различная кристаллическая структура, что также может быть использовано в качестве устойчивых идентификационных признаков. Однако во многих случаях достаточно ограничиться визуальной картиной матрицы, так как она достаточно стохастична. Для особо ценных и ответственных изделий можно воспользоваться и идентификационными признаками на основе элементного и фазового составов меток, в том числе и с помощью применения износостойких покрытий или покрытия

меток прозрачным материалом. В частности, в основу такого подхода можно положить спектральный способ идентификации, получивший евразийский патент.



**Рис. 3.** Интерференционные кольца на металле, возникающие при электроискровом легировании: 1 – центр попадания искрового разряда; 2 – периферийный участок.

Несмотря на множество получаемых идентификационных признаков, для целей получения идентификационных меток технологии, основанные на использовании ускорителей, малоприменимы хотя бы по экономическим соображениям.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование в области информационной защиты металлических изделий с помощью электроискровых технологий сдерживалось из-за неопределенностей регистрации границы пятен на идентифицируемой детали и не позволяющих точно определять площадь и форму перфораций. Высокая точность снятия границы реализуется при сканировании перфораций на просвет. С переходом на пленочные металлические идентификационные метки часть таких проблем была снята. Однако при этом возникли трудности с нанесением нанопленок на металлические массивные изделия. При использовании более толстых (свыше 30 микрон) металлических пленок возникает другая проблема – искровой разряд не обеспечивает нужного количества идентификационных признаков из-за того, что он попадает в одно и то же место. Одна, даже относительно большая, перфорация не обеспечивает требуемой информационной защиты изделия.

При обработке бумажных пленок электрическим разрядом образуется множество электроискровых перфораций (рис. 4). Наличие 100 перфораций на площади в  $1 \text{ см}^2$  обеспечивает вероятность повторения в  $10^{-350}$ , что подтверждает бесконечную неповторимость такой метки. Как правило, такое количество перфораций удавалось сделать за 5–7 минут. Этот уровень идентификации уже достигнут на бумажных носителях [12–14], а областью применения такой технологии может стать информационная защита финансовых документов, включая производство

национальной валюты, векселей, коммерческих контрактов и т.д.

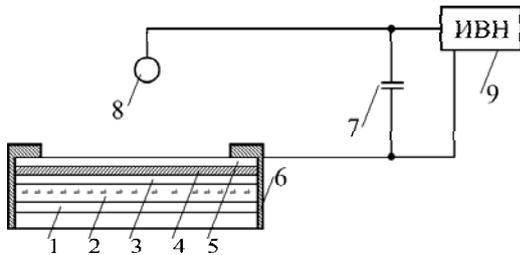


**Рис. 4.** Электроразрядная матрица на бумажном носителе с перфорациями, полученная от множества искровых разрядов.

Желание получить аналогичный результат на металлических пленках привело к обработке электрическим разрядом этих пленок с двусторонним диэлектрическим покрытием.

Первый же одиночный искровой разряд, возбуждающий разветвленный барьерный разряд на металлической пленке с двусторонним диэлектрическим покрытием, обусловил создание неповторимой матрицы, из которой можно получить множество меток с уникальным набором идентификационных признаков. Вместо перфораций был получен набор точечных и полосчато-дискретных испарившихся участков на металлической пленке.

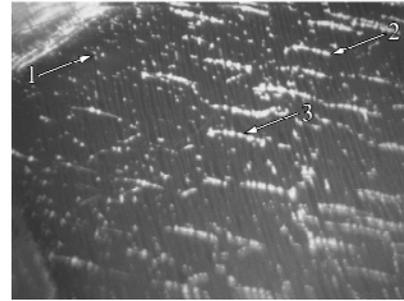
Эксперимент проводился на схеме, изображенной на рис. 5.



**Рис. 5.** Схема экспериментальной установки для изучения барьерного разряда: 1 – металлическая подложка; 2 – стекло; 3 – диэлектрическая пленка; 4 – металлическая пленка; 5 – диэлектрическая пленка (носитель состоит из элементов 3–6 – кольцевой электрод); 7 – высоковольтный конденсатор; 8 – высоковольтный шаровой электрод; 9 – источник высокого напряжения. Емкость высоковольтного конденсатора – 1000 пФ.

За считанные секунды можно изготовить десятки матриц для идентификационных меток. Другими словами, при таком подходе производительность при создании идентификационных меток возрастает в тысячи раз. На рис. 6 приведена одна из десятков матриц, изготовленных при одиночном искровом разряде, возбуждающем разветвленный барьерный разряд на металлической пленке. Данный эффект эквидистантности проявляется на десятках меток, получен-

ных при одиночном разряде, и наблюдается от эксперимента к эксперименту.



**Рис. 6.** Идентификационная матрица, полученная при одиночном искровом разряде, возбуждающем разветвленный барьерный разряд на металлической пленке: 1 – точечные испарения; 2 – полосчато-дискретные участки испарения; 3 – точечные испарения на полосчато-дискретных участках испарения (x20).

Помимо идентификационного подхода, этот процесс представляет интерес для общефизического понимания энерговыделения при электро-технологиях, что потребует дополнительных исследований.

Методология идентификационных подходов, основанная только на цифровых подходах, давно не является серьезной преградой для представителей теневой экономики. Они, закупая установки для нанесения цифровых кодов, успешно наносят их на всю свою контрафактную продукцию. По сути, это всего лишь имитация идентификации. Истинная идентификация начинается с изготовления метки, которую нельзя повторить дважды даже разработчику технологии. И такая идентификация строится на единстве воспроизводимого цифрового кода и невозпроизводимой матрицы, получаемой с помощью одиночного разряда.

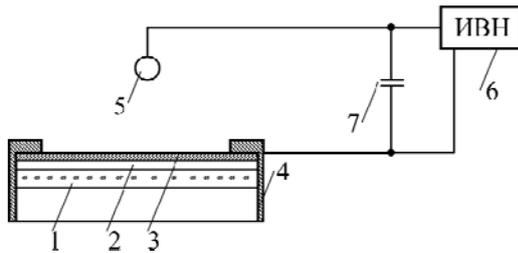
Одиночный разряд сопровождался протеканием тока основного разряда по более электропроводящим участкам и зарядкой прилегающих зон диэлектрической пленки и последующим образованием испарившихся следов от микроударов с появлением на металлической пленке множество как точечных, так и протяженных линейных полос. Особый интерес вызывают точечные образования от энерговыделения на линейных полосах. Режим испарения металлических пленок носит квантовый характер. Оказывается, что испарению энергетически выгоднее реализовываться не в режиме создания сплошной испарившейся полосы, а дискретно (поточечно, то есть квантово).

Многообразие электроразрядных технологий дает возможность разработать принципиально новые идентификационные технологии. Появление металлических ныряющих пленок на многих денежных купюрах, в том числе и на евро, позволяет создавать базы данных на более устойчи-

вой информационной основе. Как известно, у бумажного носителя, имеющего перфорации, есть существенный недостаток – перфорации обладают свойством затираться. В этом смысле металлическая пленка – более надежный носитель информации.

При обработке металлической пленки с односторонним диэлектрическим покрытием оказалось возможным реализовать поверхностный разряд с удивительно разнообразным набором испарившихся участков.

При этом использовалась схема установки, представленной на рис. 7.



**Рис. 7.** Схема экспериментальной установки для исследования поверхностного разряда: 1 – стеклянная подложка; 2 – диэлектрическая пленка; 3 – металлическая пленка; 4 – кольцевой электрод; 5 – высоковольтный шаровой электрод; 6 – источник высокого напряжения; 7 – высоковольтный конденсатор. Емкость конденсатора менялась от 470 до 1000 пФ.

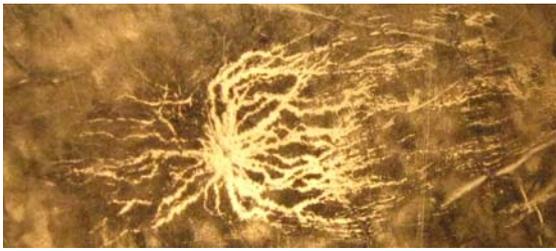
При одинаковых энергетических и геометрических параметрах обработка пленки из одного материала давала принципиально другой рисунок от поверхностного разряда (рис. 8).

Следует лишь на матрицу нанести цифровой код и виртуальную информационную сетку (рис. 9). Метку с таким набором признаков можно использовать для создания базы данных многомиллионных объектов и изготавливать в том числе принципиально новые документы и банковские карточки с вкладышем, содержащим универсальную метку. В отличие от банковских карточек с магнитной лентой и чипом, которая подвергается, особенно в последнее время, хакерским атакам с применением считывающих устройств, снять информацию с такой электро-разрядной метки невозможно. Поскольку такая метка проверяется на истинность через базу данных, а ее саму невозможно повторить дважды, технология представляет интерес для осуществления банковских операций. Можно отметить, что идентификационная метка обладает таким большим количеством невоспроизводимых идентификационных признаков, что ее можно разбить на более мелкие метки, а базу данных строить не на мелких идентификационных метках, а на обобщенных матрицах, содержащих этот набор. Мелкие идентификационные метки нужно также совмещать с новым набором цифровых кодов.

В противном случае в базе данных может возникнуть проблема, связанная с поиском нужного объекта только по его образу. Сам процесс идентификации основан на совмещении воспроизводимых цифровых кодов и невоспроизводимых электроразрядных матриц. В базу данных входят по цифровому коду, а процесс идентификации осуществляется путем побитового сравнения невоспроизводимой электроразрядной матрицы на объекте с той же матрицей в базе данных. При их совпадении объект признается легальным продуктом, а в случае мельчайших расхождений, которые регистрируются автоматически, признается контрафактным. Государственная база данных объектной идентификации строится путем составления баз данных предприятиями, выпускающими свою промышленную продукцию и устанавливающими на нее невоспроизводимые идентификационные метки. Автоматизированная система управления государственной безопасности и финансовой дисциплины, действующая сегодня во многих странах, содержит только внешний контур управления, состоящий из базы данных: сертификатов соответствия, защитных торговых марок, SMART-карт и выпуска продукции на предприятиях. Однако из-за отсутствия внутреннего контура управления (основанного на невоспроизводимых идентификационных технологиях) и согласования внешнего и внутренних контуров управления система способна обеспечить только уровень документальной идентификации. К сожалению, этот уровень доступен для фальсификации теневыми структурами, что делает всю систему малоэффективной.

Что касается документальной идентификации, то это сопровождающие материальный ресурс документы, подделка которых не является препятствием для теневой структуры. Объективная идентификация – это информация, получаемая непосредственно от материального ресурса в виде его фазового портрета или невоспроизводимой идентификационной метки (см. рис. 9). Для наведения порядка в экономике предлагается автоматизированная система управления государственной безопасности и финансовой дисциплины, содержащая внешний контур управления, состоящий из базы данных: сертификатов соответствия, защитных торговых марок, смарт-карт и выпуска продукции на предприятиях.

Особенность предлагаемой автоматизированной системы управления состоит в том, что на базе невоспроизводимых идентификационных меток создается внутренний контур управления, основанный на применении универсальных идентификационных меток, а контроль и учет материальных ресурсов осуществляют путем сопоставления информации по документальной

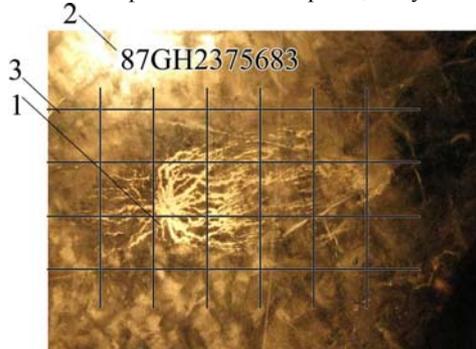


(a)

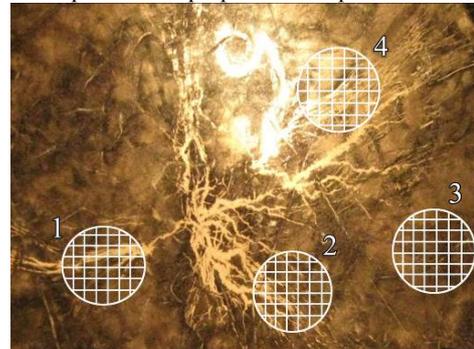


(б)

**Рис. 8.** Идентификационные матрицы, полученные при одиночном поверхностном разряде. Размер пятна – 5–7 мм.



**Рис. 9.** Идентификационная метка от одиночного поверхностного разряда: 1 – матрица, полученная с помощью уникального поверхностного разряда; 2 – буквенно-цифровой код; 3 – информационная сетка. Размер пятна – 5–7 мм.



**Рис. 10.** Идентификационная матрица от нескольких поверхностных разрядов: 1–4 – матрицы, используемые для четырех разных идентификационных меток. Размер пятна – 8 мм.

идентификации, циркулирующей по внешнему контуру управления, с информацией по объективной идентификации, циркулирующей по внутреннему контуру управления.

На произведенной предприятием продукции должна стоять универсальная идентификационная метка, а при сдаче отчета об объеме произведенной продукции одновременно сдавать базу данных идентификационных меток в государственную систему. Далеко не всякое предприятие может позволить себе такую технологию. Ставить такую метку на каждый коробок спичек нет смысла. Объектом такой системы идентификации в первую очередь должны стать предприятия, выпускающие дорогостоящее оборудование, установка на котором этой метки практически не скажется на его стоимости. Первым шагом в данном направлении может стать наведение порядка в области контроля базы данных стрелкового оружия в государстве.

В случае осуществления нескольких поверхностных разрядов на одной и той же металлической пленке на последней образуется несколько участков с разветвленной электрозарядной матрицей (рис. 10), что позволяет каждую из них использовать как основу будущей идентификационной метки.

Идентификационную метку можно создавать и непосредственно на металлическом изделии. В таком случае матрица формируется с некоторым углублением в металлическом изделии (рис. 11). Такое углубление весьма полезно по простой причине – это положительно сказывается на хра-

нении информации на матрице. В случае трения углубленный участок сохраняет всю информацию в неприкосновенности. При химическом воздействии это углубление можно заполнить прозрачным материалом, например из химически стойкого стекла, сохранив возможность снятия информации через этот прозрачный материал.

Анализ этой матрицы (рис. 11) показывает, что внутри ее площадки идентификационные признаки трудно читаемые, зато на границе с поверхностью изделия их огромное количество (рис. 12). На рис. 11 двумя стрелками обозначен участок границы матрицы, который укрупнен и приведен на рис. 12. Весь периметр границы матрицы можно разбить на  $N$  участков, которые могут быть использованы в качестве идентификационной матрицы для  $N$  изделий.  $N$  идентификационных матриц можно установить и на одном изделии из металла. В этом случае каждая матрица должна иметь свой индивидуальный цифровой код. Такой подход может быть полезен, если металлическое изделие проходит ряд технологических операций (закалка, отпуск, полировка и т.д.). При таком подходе вся технологическая документация, создаваемая сегодня на бумажном носителе, может быть перенесена на металлическое изделие, а в цифровом коде отражена информация о сроке исполнения операции, номере бригады, осуществлявшей ее, и даже температуре выдержки изделия, например при отжиге или закалке. Другими словами, с помощью идентификационных подходов можно существенно повысить технологическую дисциплину на производстве, поскольку станет извест-

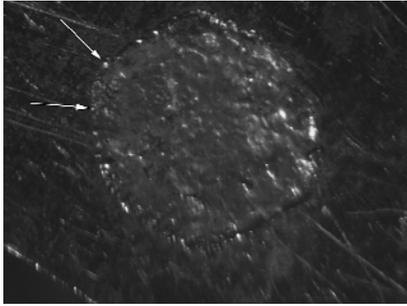


Рис. 11. Электроразрядная матрица, сформированная непосредственно на изделии из металла ( $\times 20$ ).

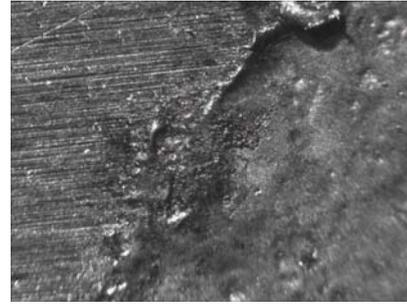


Рис. 12. Часть границы электроразрядной матрицы, сформированной непосредственно на изделии из металла ( $\times 400$ ).

ным персонально каждый участник изготовления изделия. В атомной промышленности при осуществлении любого сварного шва в технологическую карту вносятся фамилия сварщика и номер смены, при которой была произведена эта операция. Аналогичные операции внедряются и в других отраслях промышленности, изготавливающей сложные и ответственные объекты.

Этот результат, который нельзя повторить дважды, позволит по-иному подойти к созданию новых технологий по изготовлению индивидуальных штрих кодов. В настоящее время штрих коды предназначены только для оценки класса товара и для ускоренного расчета за товар, но не способны отразить индивидуальность изделия.

Построение идентификационной базы данных должно сопровождаться проведением экономического анализа. Однако превращать любую идентификационную лабораторию на заводе в научно-исследовательский институт с дорогостоящими приборами экономически нецелесообразно. Нужна методика экономического обоснования применения идентификационных меток со стоимостью, не превышающей 1% стоимости изготовления металлического изделия.

Приведенные данные показывают, что наука начинается не только с воспроизводимого эксперимента, поскольку электроразрядные технологии дают возможность для внешне абсолютно одинаковых условий получать совершенно разные результаты. Для разрядных технологий предпочтительно пользоваться другим тезисом известного философа Гераклита: «Дважды в одну и ту же реку войти невозможно», который прекрасно дополняется не менее известным в квантовой механике принципом запрета Паули.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что высоковольтный поверхностный искровой разряд вдоль диэлектрической поверхности с металлическим напылением на противоположной стороне расходует энергию как на сам разряд, так и на повышение потенциала диэлектрика в зонах, прилегающих к каналу разряда.

2. Энергия, запасенная в диэлектрике, расходуется на барьерные разряды, приводящие к испарению металлической пленки в виде точечных и полосчато-дискретных участков.

3. Полосчато-дискретные участки испарившегося металла располагаются эквидистантно относительно друг друга.

4. Полученные результаты могут быть использованы при создании неповторяющихся универсальных идентификационных меток.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Месяц Г.А. *Генерирование мощных наносекундных импульсов*. М.: Атомиздат, 1974. 303 с.
2. Диденко А.Н., Григорьев В.П., Усов Ю.П. *Мощные электронные пучки и их применение*. М.: Атомиздат, 1977. 280 с.
3. Бугаев С.П., Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Взрывная эмиссия электронов. *УФН*. 1975, (1), 101–121.
4. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. *Интенсивные электронные пучки*. М.: Энергоатомиздат, 1984. 232 с.
5. Басов Н.Г., Данилычев В.А. Лазеры на конденсированных и сжатых газах. *УФН*. 1986, **148**(1), 55–100.
6. Олешко В.И., Штанько В.Ф. Механизм разрушения высокоомных материалов под действием мощных электронных пучков наносекундной длительности. *ФТТ*. 1987, **29**(2), 320–324.
7. Гордиенко А.Д., Верхотуров Л.А., Достовалов В.А., Жевтун Е.С., Панин П.С., Коневцов Л.А., Шабалин И.А. Электрофизическая модель эрозии электродов при импульсном энергетическом воздействии. *ЭОМ*. 2011, **47**(3), 15–27.
8. *Сильноточные импульсные электронные пучки в технологии*. Под ред. Г.А. Месяца. Новосибирск: Наука, 1983. 169 с.
9. Бойко В.И., Евстигнеев В.В. *Введение в физику взаимодействия сильноточных пучков заряженных частиц с веществом*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.
10. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Физика искрового способа обработки металлов*. М.: ЦБТИ МЭИ СССР, 1946. 76 с.

11. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электрическая эрозия металлов*. М.: Госэнергоиздат, 1946. (2), 32 с.
12. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н., Мартынюк Н.П. Технология защиты документов государственной важности. *Вестник Российской академии естественных наук*. 2009, 9(3), 30–34.
13. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н., Недеогло В.Г. Электроразрядная технология защиты документов особой важности (строгой отчетности). *ЭОМ*. 2008, (2), 4–10.
14. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н. О новых подходах в формировании баз данных идентификационных меток, полученных электроразрядным способом. *ЭОМ*. 2009, (2), 4–8.
15. Шкилев В.Д., Сауляк А.И. О философском понимании проблем современной банковской системы. *Исторические, философские, политические и*

*юридические науки, культурология и искусствоведение. Вопросы теории и практики*. 2010, (1), 199–215.

*Поступила 14.01.14*

*После доработки 02.02.15*

### **Summary**

This paper analyzes the pioneering works on the use of powerful electron beams in the formation of metal and dielectric surfaces. Some general regularities of pulsed effects of high-power fluxes of energy are discussed. Economic inexpediency of the use of accelerators for identification technologies is shown. New results on the use of electric discharge technologies to create universal identification marks are presented.

*Keywords: identification, electric discharge technology, spark high-voltage discharges, surface discharges, matrix, identification mark.*