Electrospark alloying for deposition on aluminum surface of Al-Sn coatings and their wear resistance under dry friction

V. I. Agafii[a], V. I. Petrenko[a], V. M. Fomichev[b], V. I. Yurchenko[b], E. V. Yurchenko[b], A. I. Dikusar[a,b]

[a]Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,
5, Academiei str., Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova
[b]Shevchenko Pridnestrov'e State University,
128, 25 Oktyabrya str., Tiraspol, Republic of Moldova,
e-mail: dikusar@phys.asm.md

Some aspects of coating deposition on aluminum substrate by electrospark alloying with tool-electrode from Al-Sn alloy stimulating the SnO_2 nanofibers formation in coatings have been studied. Wear resistance of such coatings, under dry friction conditions, in conjunction with a counterbody from hardened steel has been investigated. The conditions under which the coatings thus obtained manifest the of effect of the maximal wear excessof the counterbody compared to the wear of the coatings containing SnO_2 nanofibers have been specified. The effect reaches its maximum value under the dry friction after the treatment of the surface in the mode of "sparking" at a constant energy supply in the spark gap: at high rates of the tool electrode movement with respect to the specimen and at relatively large times of the electrospark effect on the treated surface.

Keywords: electrospark alloying, Al-Sn alloy, nanofiber, wear-resistance.

УДК 621.9.047.7

INTRODUCTION

During the study of properties of coatings on the aluminum alloy D1 surface that were manufactured using the electrodischarge treatment – electrospark alloying (ESA) – with Al-Sn electrodes, the excessive wear of the counterbody in the tribological testing process under conditions of friction in the presence of a lubricant was detected [1, 2]. In certain cases during those testings the wear of the coating was less by an order of magnitude than the wear of the counterbody made of the hardened steel tool but at the same time an average microhardness of a coating does not exceed the microhardness of the substrate metal. The effect of the abnormal wear, as shown in [2], is due to the appearance of the tin dioxide nanofibers of high hardness on the surface layers of the aluminum alloy. Hardness of SnO_2 macroscopic specimens is in the range of 1000–1200 kg/mm^2 [3]. However, since tin dioxide fibers formed during the ESA are extremely small, their properties as well as properties of the formed alloy can differ from those of a bulk material.

The studies of properties of such coatings [1, 2, 4] were carried out on samples manufactured by means of ALIER-31 facility (SCINTI, Moldova) for the electrospark alloying, with the coatings being plated manually at various operation parameters. It is evident that the composition of the manufactured coatings, as well as their properties, should substantially depend on the conditions of interaction between the tool electrode (TE) and the workpiece surface, since these conditions determine the controllability of the treatment parameters. However, during the manual coating process such conditions seem hard to be maintained because the parameters such as the TE feed rate across the treated surface and the force of the TE pressing to the workpiece surface are set by an operator, hence, they can significantly vary, i.e. actually be uncontrollable.

This work considers manufacturing of electrospark coatings on aluminum alloys at a higher level of controlling the parameters of the process as well as properties of the obtained coatings. The control of the parameters was carried out by automation of the coating process and stabilization of the TE feed rate across the workpiece surface. Parameters of the transverse vibration which ensured the width of the manufactured coating layer were also established. The rate of the coating process, roughness, elemental composition and morphology of the layers manufactured, as well as their wear resistance during dry friction, were investigated. The necessity of studying the wear resistance under the dry friction conditions was determined by a possibility to use such materials as an abrasive.

EXPERIMENTAL

The 8-mm-diameter Al-Sn rods were used as the TE. They were doped with Cu (~ 1 wt %) and Ti (~ 1 wt %).

© Agafii V.I., Petrenko V.I., Fomichev V.M., Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Dikusar A.I., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 1–8.

The alloy of the required chemical composition was melted in a graphite crucible with the use of inductor of a high frequency – VChI10U device. The melt was poured then into a specially made metal mold to obtain ø8x50 mm rod that served as the TE. The production technology consisted of a few operations, namely: a) fusion mixture preparation; b) melting in an induction furnace; c) pouring the melted alloy into a metal mold and d) cutting of shrinker, clearing, turning.

To obtain an alloy of a preset composition pure aluminum and tin were used. Doping components were introduced as intermediate alloys (50% Al + + 50% Cu) and (90% Al + 10% Ti). Mixture calculation was carried out for the average content of elements (wt %): Sn –20; Cu–1; Ti–0.1; and the balance Al.

The sheets from D1 aluminum alloy (GOST 4784) were used for the substrate. Specimens of a special form were made of the sheets by cutting.

An ALIER-31 installation served as the power source for the electrospark plating. A peculiarity of this device is that the frequency of the generated pulses is not directly connected with the vibration frequency of the TE but is set independently. The frequency depends on the energy in a pulse. The parameters of technological pulses of the generator of an ALIER-31 installation are listed in Table 1. The operation mode 5 of that installation was used in the present study. The frequency of the preset pulses was ~ 0.1 kHz. This was reached using a special regulator of frequency (the energy coefficient).

Table 1. Parameters of technological pulses of the generator of ALIER-31

Mode	Pulse duration, μs (± 10%)	Amplitude of current pulse, A (± 20%)	Pulse energy, J
1	16	125	0.036
2	31	125	007
3	62	175	0.2
4	125	175	0.39
5	250	175	0.79
6	500	175	1.58
7	1000	175	3.15

In order to produce nanofiber structures under controllable conditions of electrospark plating and determine the optimal modes, an experimental facility was developed for a mechanized coating with a wide range of parameters (Fig. 1). Standard vibrogenerator *2* of ALIER-31 was fixed on a vertical milling head of a milling machine so that it could perform oscillating movements with the adjustable amplitude and frequency in the direction perpendicular to the movement of sliding carriage *5* on which sample *4* was fastened with screws. The amplitude was regulated by means of a special drive cam mounted on a vertical shaft of the machine with a possibility of adjusting it in the range of 1 to 10 mm. This made it possible to produce a track of coatings of different widths on the specimen. The frequency of the transverse oscillations was ensured by the rotation speed (from 20 to 150 rot/min) of the vertical shaft. Direct current engine *6* was used as the drive of the shaft.

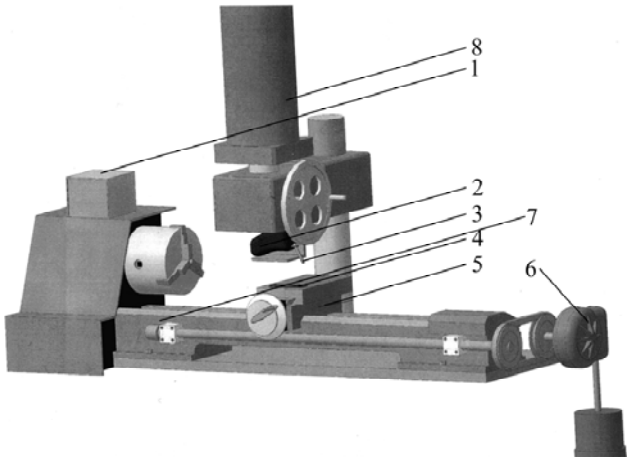


Fig. 1. Scheme of ESA experimental facility for the mechanized coating. 1 – ALIER-31; 2 – vibrogenerator; 3 – electrode; 4 – specimen; 5 – sliding carriage; 6 – regulated drive of sliding carriage; 7 – installation bed; 8 – regulated drive of transversal vibrator.

Fig. 2. Specimens for the coating. On the right - metal block blank for specimen, on the left - specimen ready for ESA.

Specimen *4* was fixed by screws on horizontal sliding carriage *5* of the facility. A special drive *6* (a constant current electric engine plus a reducer) was used to move it along the guide ways. Such device allowed plating of some layers step-by-step during every forward and backward movement of the carriage. The adjustable power supply allowed controlling the drive speed. Due to this device configuration the TE fixed on vibrogenerator moves relative to the specimen with a constant preset feed rate. The feed movement of the sliding carriage was regulated in the range of 0.2–6.0 mm/s.

In addition to the indicated mechanical parameters (the specimen feed rate, amplitude and frequency of the transverse oscillations of the vibrator), the ALIER-31 installation itself made it possible to vary

the mode of operation, the energy coefficient and amplitude of the electrode vibration.

Thus the experimental facility provided an opportunity to vary modes by 6 parameters during the mechanized (hence, with stabilized parameters) coating process.

The methods for direct coating deposition were as follows. For the specimens, alloy D1 (GOST 4784) was used as the substrate. The specimens in a rectangular form (Fig. 2) were cut from D1 alloy sheets for friction and wear tests.

After the milling cut the specimens surfaces were polished with an abrasive cloth strips to diminish roughness before the ESA coating. After polishing and marking the specimens were weighed on a VLR 200 analytic balance, and afterwards they were fixed with two screws on the sliding carriage of the experimental facility. The electrode from the Al-Sn alloy (~ 20 mass % of Sn, manufactured by the above method) was also preliminary weighted and fastened in the vibration generator of ALIER-31.

The required operation modes were displayed on the control panel of the experimental facility, i.e., the energy coefficient, amplitude of the generator, mode of operation, and the amplitude and frequency of the transverse oscillations. When the facility was switched, on the mechanized coating the process started due to the sliding carriage reciprocal movement. After plating one or two layers, the specimens and electrodes were weighed again to determine the material gain or loss of the specimen or the electrode.

Two methods of coating deposition were used. According to method *1*, a constant number of coated layers at every preset speed of the TE movement relative to the specimen was deposited (at this case the effective time of coating deposition depends on the feed rate). Method *2* presupposes the usage of a constant value of the "supplied charge" or an amount of energy introduced into the discharge gap during the deposition process (in the present study it is refered to as the method "with constant energy amount"). Using method *2*, the number of the plated coatings was increased proportionally to an increase in the TE feed rate. According to method *1*, the constant number of the deposited layers was *4* at various TE feed rates with respect to the specimen; the rates varied in the range of 0.3–2 mm/s: the TE traveled as many as four times with a preset rate along the entire surface under treatment (Fig. 2). In the case of deposition by method *2* four layers were deposited (the TE traveled *4* times along the surface) at the speed of 0.5 mm/s of the TE displacement and 16 layers at the feed rate of 2 mm/s; 8 and 12 layers were deposited at the feed rates of 1 and 1.5 mm/ s, respectively.

The results of the weighting were used to determine a specific deposition rate G in mg/(s·cm^2) which, depending on conditions, could be either of a positive or of a negative value; in the latter case, the weight of the specimen after the treatment did not increase but rather decreased. The total time of the treatment and the overall area of the modified surface were taken into account to calculate G.

The surfaces of the specimens (prior to and after the treatment) were also examined in order to study the morphology and the elemental composition using the scanning electron microscopy − a TESCAN scanning microscope with an INCA Energy EDX (Oxford, Great Britain) attachment for the surface elemental analysis.

To determine the surfaces roughness of the specimens (parameter Ra) and their profiles a Surtonic profilograph-pofilometer (Taylor Hobson, GB) was used. The measurements were performed at 12 points along the preset length of tracing of 12.5 mm. The average value of Ra and a standard deviation were calculated based on the obtained measurements.

The wear tests were carried out using a friction machine with a reciprocal movement (from the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova [2, 5]).

The rectangular 3 x 25 x 30 mm specimens from hardened steel with a microhardness of 650 ± 50 kG/mm^2 were used as the counterbodies. A counterbody was mounted perpendicular to the surface of the tested specimen. The area of the counterbody contacted with the tested surface was 9 mm^2. The working area length contacting the counterbody was 48 mm. The frequency of sliding of the counterbody against the specimen (a reciprocal movement) was 45 double strokes per minute.

The tests were performed at a constant load of 2 kG for 5 hours. The specimen and the counterbody were weighted every hour during the testing (with the latter being interrupted), and the surface roughness was measured after every 1, 3 and 5 h of the experiment.

The testing technique used allowed not only to study the dependence of an absolute wear of the counterbody surface and the treated surface on the parameters of the treatment, but also to determine the effect of roughness on the wear-induced material loss that was registered, and to study the relative characteristics, one being K value that equals the ratio of the counterbody absolute wear (in mg) to the wear of the surface treated using the ESA. In addition, that technique can be used to study the dynamics of the wear characteristics of both the specimen and the counterbody, as well as the dependence of value K on the time of testing. It seems obvious that since the surface roughness varied in the testing pro-

cess, the absolute values of wear could also vary with time. During the treatment, the removal of the material from the surface occurred, hence, the change in the wear characteristics with time was indicative of the properties of deeper layers of the coating.

In certain experiments it was not the loss of weight of the specimen under treatment that was detected but the weight increase. The weight loss of the counterbody was observed in all cases. It is clear that in such cases *K* value was accepted to equal ∞.

RESULTS AND DISCUSSION

The Deposition Rate and the Composition of the Surface Layer

Figure 3 shows the dependences of the mass changes in aluminum specimens. Figure 4 demonstrates the dependences of a specific deposition rate on the TE feed rate across the surface under treatment. It is seen that regardless of the spread in the experimental data and basically different methods of treatment (with a constant number of layers – method *1*, and with constant energy amount – method *2*), a specific deposition rate remains to be constant in a certain interval of the TE feed rates. It is ~ 0.03 mg/(s·cm^2) at low TE feed rates and ~ – 0.02 mg/(s·cm^2) at higher rates. A transition from method *1* to method *2* of the treatment changes only the "critical" value of the TE feed rate, when we can notice the transition from the ESA mode which yields the weight gain of the specimen under treatment (let us call it mode I) to the mode where the mass loss occurs after the ESA (we shall refer to it as the mode of "sparking" or mode II, which means modification of the surface under sparks action without noticeable weight gain), Fig. 4.

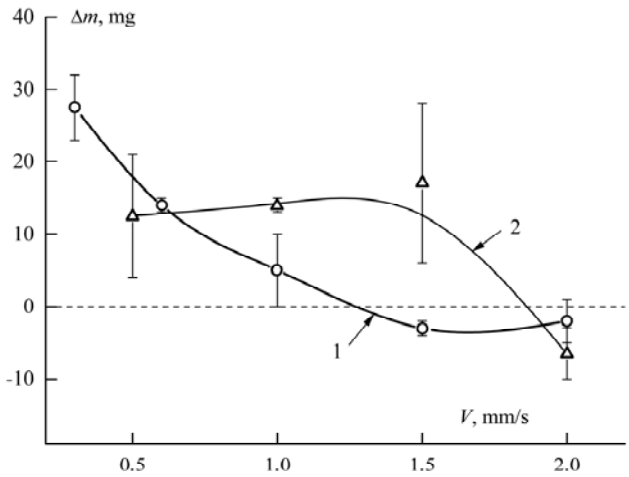


Fig. 3. Dependence of mass gain Δ*m* on TE feed rate after ESA deposition with constant number of coated layers (1) and with constant energy amount (2).

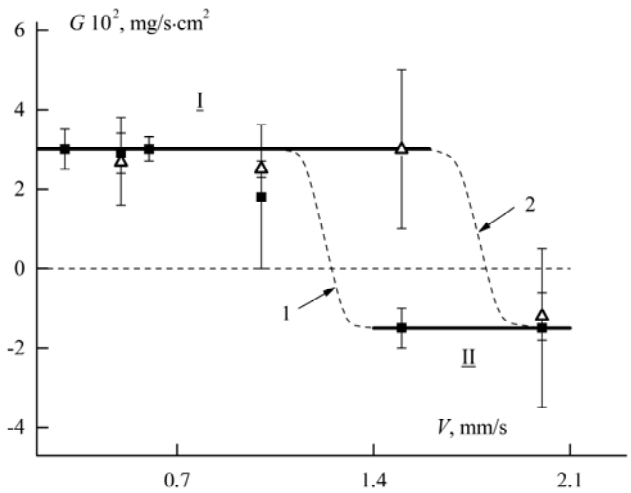


Fig. 4. Dependence of ESA deposition rate on TE feed rate for specimens obtained by method 1 (constant number of layers) and method 2 (constant amount of energy). Here: region I – mode with mass gain; region II – mode with mass loss.

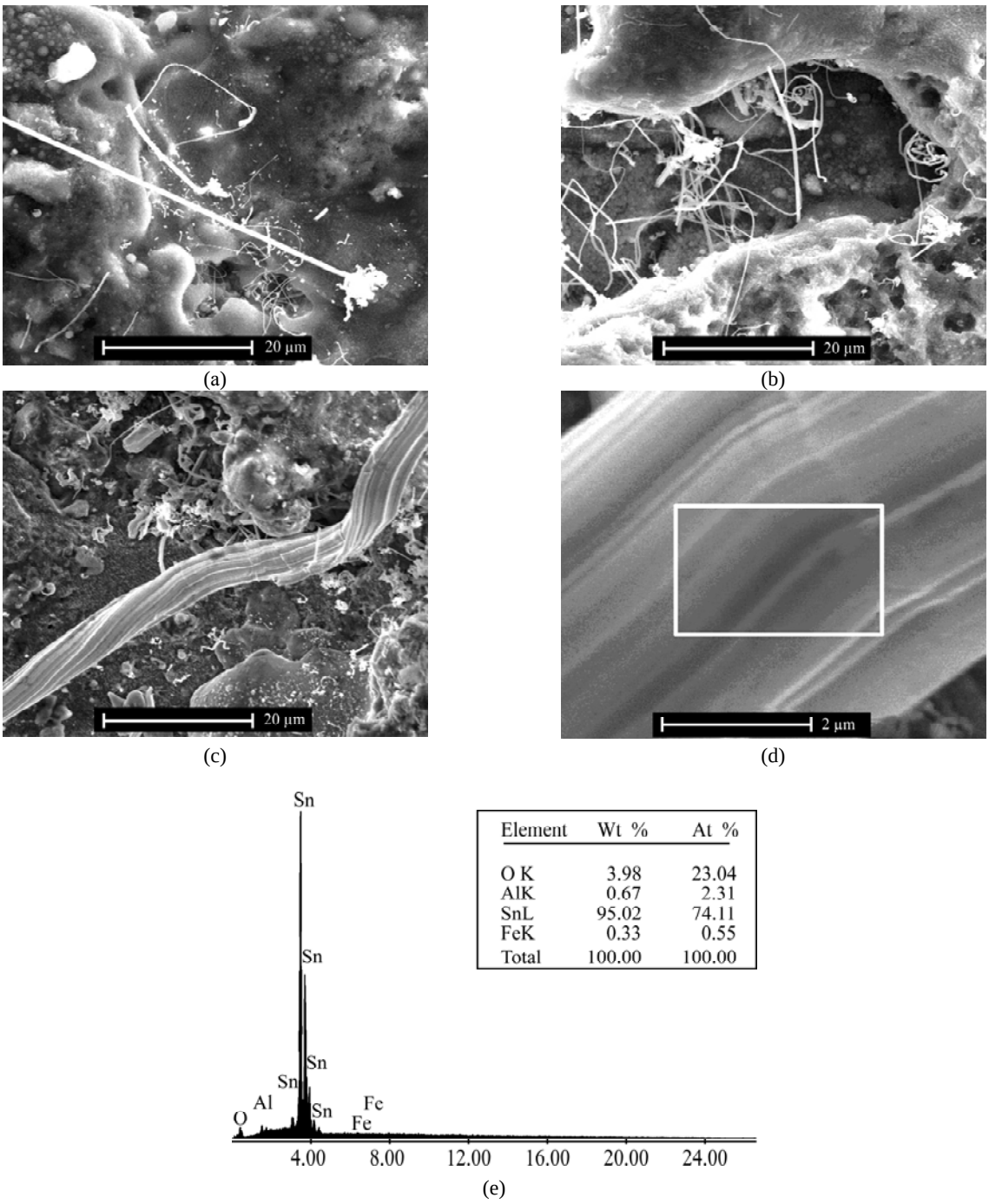
It was demonstrated that nanofibers are formed in the surface layer during the ESA process in the manual mode [1, 2, 4]. The nanofibers composition is similar to that of the tin oxide. Fig. 5 shows that nanofibers are also formed during the automatic coating process. In certain cases they are even of micrometric sizes (Figs. 5c,d). However, in this case (the formation of "thick" fibers) it is possible to determine their elemental composition more precisely (Fig. 5e). It is obvious that the stoichiometry of the fiber is such that tin concentration is substantially higher than that corresponding to SnO_2. The evident reason for this phenomenon is pulling the tin fibers with an oxidized surface out of the tin alloy melt under the action of an electric discharge. The fiber core is tin. It is apparent that the ratio of tin and the surface oxide in the fiber will depend on both the size of the melted drop (i.e., the diameter of the forming fiber) and the modes of the electric treatment including the TE feed rate across the specimen. The change of the elemental composition of nano(micro)fibers should lead to the change of the surface properties.

The elemental analysis of the total surface shows that the surface layer consists of the mixture of aluminum and tin oxides with different content of these elements, which depends on the modes of treatment.

Roughness of the Surface after the ESA

One main peculiarity of the ESA is a very high roughness of the surface. As is seen from Fig. 6, it depends strongly on the TE feed rate across the specimen.

The highest roughness is observed at low TE feed rates. The interval values of Ra in Fig. 6 show the roughness change of a few specimens but not the



Element	Wt %	At %
O K	3.98	23.04
AlK	0.67	2.31
SnL	95.02	74.11
FeK	0.33	0.55
Total	100.00	100.00

Fig. 5. Morphology of surface layers manufactured using method *1* at TE feed rate of 0.6 mm/s (a, b), 1 mm/s (c, d), EDX spectrum and elemental composition of the surface segment (e) marked in Fig. 5d.

roughness variation on the surface of the single one. Thus, e.g., if for the surfaces manufactured at V = 0.3 mm/s, a standard deviation for Ra at different points on a single specimen was from 3 to 6% of the measured value, for different specimens the deviation from the average values of Ra was up to 40% (Fig. 6). This again emphasizes (along with the data in Fig. 4) that the ESA is a process which is hard to control from the quantitative viewpoint. However, in spite of the spread in the experimental data, the treatment using different methods yields close results as to the roughness.

In a wide range of the TE feed rates there are similar values of Ra for the both methods *1* and *2* (Fig. 6). Exceptions are in the experiments with the specimens obtained by method *2* in the "sparking" mode (the experiments at V = 2 mm/s) (Fig. 6, 7).

Wear Tests of the Surfaces Treated using Method 1 (Constant Number of Deposited Layers)

The results of the wear tests showed that the value of K (provided that the treatment is performed in mode *1* at a building-up of coatings) can indeed exceed the unity (the rate of wear of the treated surface

was 2–3-fold less that the rate of the counterbody wear, as given in Fig. 8). However, after 1 hour testing, the counterbody wear could exceed the wear of the treated surface almost by an order of magnitude (Fig. 8).

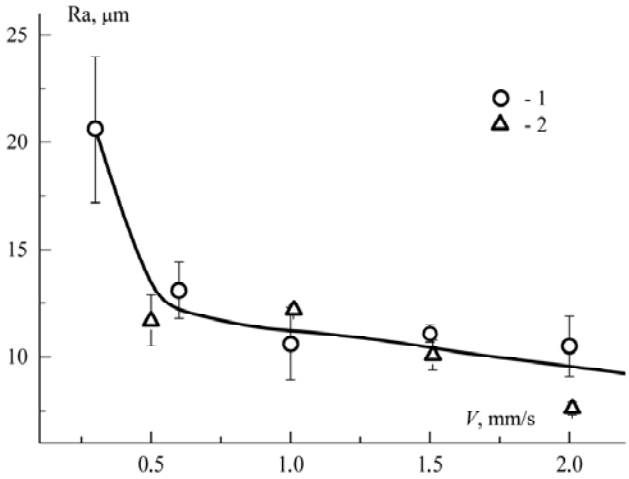


Fig. 6. Dependence of surface roughness (Ra) on TE feed rate after deposition using different ESA methods: 1 – with constant number of deposited layers (method *1*) and 2 – with constant energy amount (method *2*).

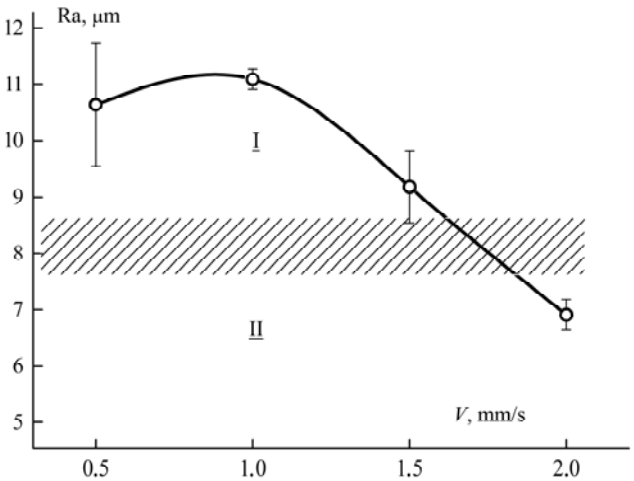


Fig. 7. Ra dependence on TE feed rate for method *2* treatment. Dashed area is region of transition from mode I to "sparking" mode (mode II).

This effect was not observed at higher values of *V*. The critical value, at which the transition of the relative wear from the values of $K > 1$ to $K < 1$ occurred at the values of *V* when the "sparking" mode was observed (Fig. 4). It took place when the rate of the counterbody wear was substantially lower than the rate of the surface wear,

Wear Resistance Tests of Surfaces Treated Using Method 2 (with Constant Energy Amount Induced in the Spark Gap During the Process).

As is follows from Fig. 9, the excessive wear of the counterbody relatively to the treated surfaces is observed for the specimens obtained by method *2* in all cases. For the surfaces manufactured in the "sparking" mode the *K* value is maximal, and the counterbody wear exceeds the wear of the ESA surface almost by an order of magnitude.

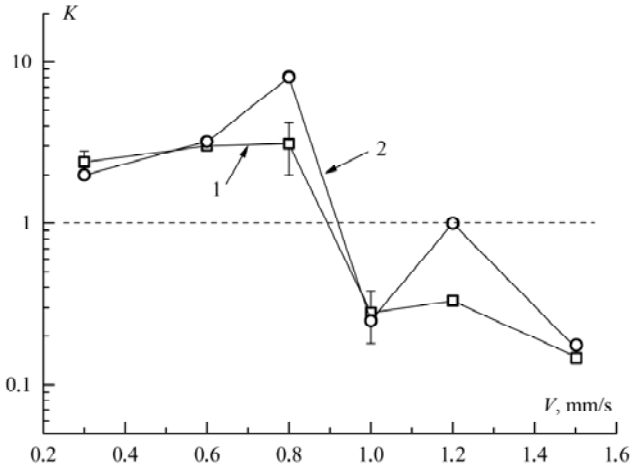


Fig. 8. Dependence of relative wear rate of hard steel counterbody on TE feed rate after 5 h (1) and 1 h (2) of testing.

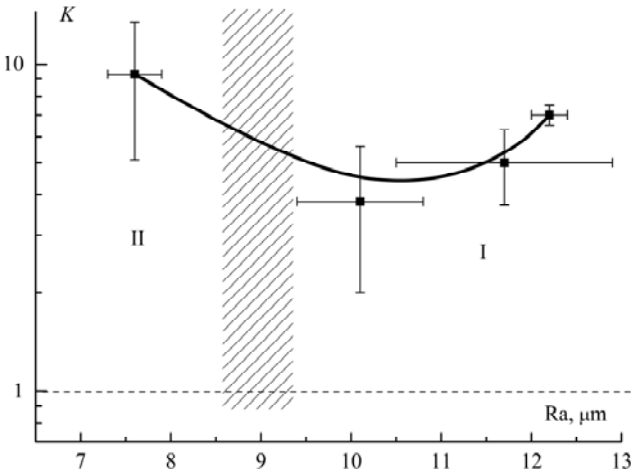


Fig. 9. Dependence of counterbody relative wear on surface roughness obtained after ESA for surfaces treated under condition of constant energy supply into discharge gap during treatment. Here: I and II – modes (as in Fig. 4,).

The comparison of the results in Figs. 4, 8 and 9 shows that treatment under mode II is accompanied against: 1) the weight loss after the treatment for both the specimen and the TE; 2) the decrease in the surface roughness; 3) reaching maximum values of *K*. Table 2 lists the time values, the absolute wear values and *K* values. It is clear that at the initial periods of the wear testing, *K* values can reach the magnitudes which substantially exceed *K* values that were obtained after 5 hours of testing. Here, the surface roughness: 1) is minimal as compared to that of the surfaces produced using all other variants of treatment; 2) slightly changes during the wear testing (Table 2).

In a number of the experiments, as it follows from the results presented in Table 2, the mass of the specimens after testing is found to increase, which testifies to the fact that the material of the counterbody (hardened steel) just remains on the ESA trea-

Table 2. Results of wear testing of the aluminum alloy specimens treated with Al-Sn TE at TE feed rate V = 2 mm/s (16 passes of the sliding carriuage along the specimen)

Number	Specimen weight gain after ESA Δm, mg	Initial Ra, μm	Duration of testing, h	Ra, μm	Specimen wear $\Delta m^{sp.}$, mg	Counterbody wear, Δm^{cb}, mg	$K = \Delta m^{cb}/\Delta m^{sp.}$
1	– 10	7.9±0.7	1	7.4±0.8	0.05	0.85	17
			2		0	0.40	25
			3	7.3±0.6	0	0.15	28
			4		0.1	0.05	9.7
			5	7.5±0.6	0.1	0.05	5
			Σ		0.25	1.50	
2	– 3	7.2±0.7	1	6.1±1.0	0.10	0.70	7
			2		+0.10	0.15	∞
			3	5.9±0.8	+0.15	0.30	∞
			4		0.10	0.10	∞
			5	6.0±1.0	0.15	0.10	13.5
			Σ		0.10	1.35	

ted surface during the friction process. This is observed during the surface treatment of aluminum alloy using the TE from Al-Sn in the "sparking" mode. As it follows from Fig. 9, the maximal value of K is registered, whereas the roughness of the surface is minimal. However, during the treatment in the mode of a weight-gain of the surface layer, K increase occurs during the growth of roughness of the surface after treatment (Fig. 9).

CONCLUSIONS

The analysis of the results obtained through the present investigation makes it possible to infer that two different modes of treatment are possible using the ESA treatment of the aluminum alloy surface with the TE made from Al-Sn alloy. The first, observed at relatively low TE feed rates across the treated surface, is characterized by the weight gain of the surface under treatment at a constant specific deposition rate (in relation to a unit of the area being treated). For the second variant (at relatively high TE feed rates), modification of the surface is registered accompanied by the loss in weight of the treated workpiece (also at a constant specific rate). The use of two different methods of treatment (with a constant number of layers (number of the TE sliding movements across the surface) and a constant value of energy supply in the discharge gap during the treatment, showed that both of the above modes (with the gain and loss in weight) are observed in the two methods under study. The only difference is that under the condition of a constant energy supply, the transition to the loss-weight mode (a "sparking" mode) occurs at higher TE feed rates across the workpiece.

It has been shown that a substantial excess in the wear of the counterbody made from hard steel compared to the wear of the surface from the aluminum alloy treated with Al-Sn TE, which resulted from the presence of SnO_2 fibers in the deposited coating, is observed under conditions of dry friction after different modes and methods of treatment (earlier it was found to occur during the lubricated friction [1–3]). However, this excess of the counterbody wear reaches its maximal value after the surface treatment in the "sparking" mode and at a constant energy supply in the discharge gap (at high TE feed rates across the specimen and relatively long times of electrospark effect on the treated surface).

The results that have been obtained in the present study can be used as a basis for manufacturing renewed highly efficient abrasive surfaces.

ACKNOWLEGMENTS

This work was supported in part by the Academy of Sciences of Moldova (project no. 11.817.05.05A "Electro-physicochemical Methods for Manufacturing and Treatment of New Materials and Coatings with Improved Functional Properties"), and in part by the Pridnestrov'e Shevchenko State University.

REFERENCES

1. Dikusar A. Obtaining Nanowires under Conditions of Electrodischarge Treatment. *Nanowires – Implementations and Applications.* Abbas Hashim, Ed., Intech. Org., 2011. pp. 357–374.
2. Agafii V.I., Urchenko V.A., Yurchenko V.I., Fomichev V.M., Petrenko V.I., and Dikusar A.I. Wear Resistance of Coatings Manufactured by Electric Spark Plating with Al-Sn Electrodes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2011, **47**(6), 488–492.

3. Lebedeva S.I., *Opredelenie mikrotverdosti mineralov* (Determination of Microhardness of Minerals), Moscow, 1964.
4. Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Fomichev V.M., Baranov S.A. and Dikusar A.I., Obtaining of Nanowires in Conditions of Electrodischarge Treatment with Al-Sn Alloy. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2009, **45**(4), 259–264.
5. Agafii V., Parshutin V. Mashina treniya (Machine of Friction), Patent MD 2966 C2 2006. 01. 31. DOPI nr. 1/2006.

Received 18.09.12
Accepted 12.12.12

Реферат

Исследованы некоторые особенности получения покрытий на поверхности алюминия электроискровым легированием электродом из сплава Al-Sn, при котором в покрытии происходит образование нанонитей из SnO_2. Исследована износостойкость таких покрытий в условиях сухого трения в паре с закаленной сталью. Определены условия, при которых проявляется наибольший эффект превышения износа контртела относительно износа покрытия, содержащего нанонити SnO_2. В условиях сухого трения в наибольшей степени эффект проявляется после обработки в режиме «обыскривания» при постоянном количестве электричества пропускаемого через межэлектродный промежуток (при высоких скоростях перемещения электрода-инструмента относительно образца и относительно больших временах электроискрового воздействия на обрабатываемую поверхность).

Ключевые слова: электроискровое легирование, сплав Al-Sn, нанонити из SnO_2, износостойкость.

К вопросу о влиянии параметров индуктивно-емкостного устройства на процесс осаждения гальванических покрытий

В. Ф. Гологан, Ж. И. Бобанова, С. Х. Ивашку

Институт прикладной физики АН,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: vgologan@phys.asm.md

Показано влияние типа источника питания, условий электролиза и параметров индуктивно-емкостного устройства на процесс осаждения гальванических покрытий.

Ключевые слова: индуктивно-емкостное устройство, спектр переменных составляющих тока, источник, структура.

УДК 621.35+621.047

Нами ранее было показано, что, изменяя параметры индуктивно-емкостного устройства (ИЕУ), подключенного последовательно к источнику питания (ИП), у которого индуктивность L и емкость C соединены параллельно, можно существенно влиять на процесс осаждения гальванических покрытий, кинетику (поляризацию катода, спектр переменных составляющих (ПС) тока), скорость осаждения, структуру и физико-механические свойства осадков [1–4].

При подключении только индуктивности подбором ее величины можно сглаживать пульсации ИП и ПС тока. При этих условиях осаждения, когда величины емкости оптимальны и перенапряжение наибольшее $L_{оп}$, уменьшается выход по току. Подсоединение емкости приводит к сдвигу потенциала катода в положительную область и при определенном (оптимальном) ее значении $C_{оп}$ перенапряжение становится меньшим, чем при осаждении без ИЕУ. Изменение потенциала катода сопровождается соответствующим спектром ПС, у которого при уменьшении перенапряжения возрастают их амплитуда и количество в спектре, что характеризует активность процесса осаждения [5]. Таким образом, установлено, что варьированием параметров ИЕУ L, C можно оказывать влияние на кинетику осаждения гальванических покрытий. Последующие исследования показали [3, 6, 7], что при $L_{оп}$, $C_{оп}$ увеличивается количество центров кристаллизации, повышается выход по току, размеры агрегатов осадка уменьшаются, возрастает микротвердость, а также растет износостойкость покрытий.

Поскольку процесс осаждения покрытий определяют тип ИП и условия электролиза, было изучено осаждение меди из сернокислого электролита ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 250 г/л, H_2SO_4 – 50 г/л, температура электролита 20^0C) при плотности тока 0,2 (I = 63 мА) и 0,4 кА/м^2 (I = 126 мА) и продолжительности осаждения 5 и 2,5 часа соответственно при использовании однофазного двухпериодного выпрямления (частота пульсаций – 100 Гц), 3-фазного (f = 300 Гц) и 6-фазного (f = 600 Гц) ИП мощностью 60 Вт и ИЕУ. Покрытия осаждали на полированную торцевую поверхность медных образцов диаметром 20 мм. Исследования проводили по ранее описанным методикам [1–4].

Шестифазный ИП состоял из одного 3-фазного трансформатора, у которого для уменьшения коэффициента пульсаций первичная обмотка и одна из вторичных были соединены звездой, а вторая вторичная обмотка – треугольником (рис. 1).

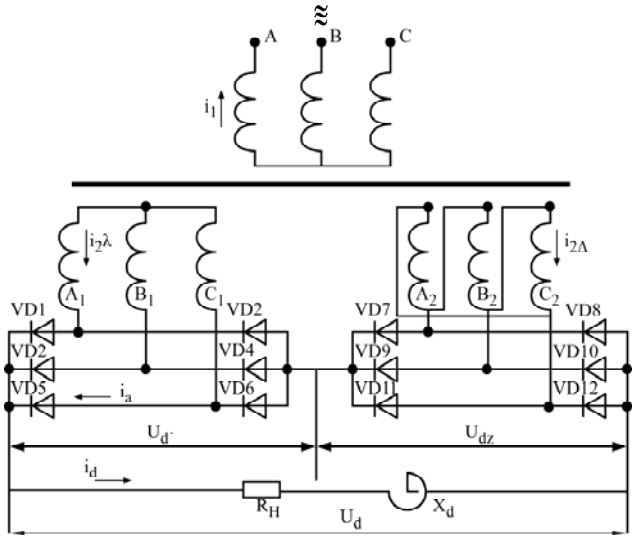


Рис. 1. Схема шестифазного выпрямителя.

Согласно исследованиям с уменьшением величины пульсаций ИП и возрастанием их частоты потенциал катода сдвигается в положительную область (рис. 2). В случае подключения ИЕУ наибольшее отклонение потенциала электрода в положительную область установлено при использовании однофазного источника питания

© Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 9–13.

(50 мВ) и наименьшее – у 6-фазного выпрямителя (20 мВ) при плотности тока 1,0 кА/м^2.

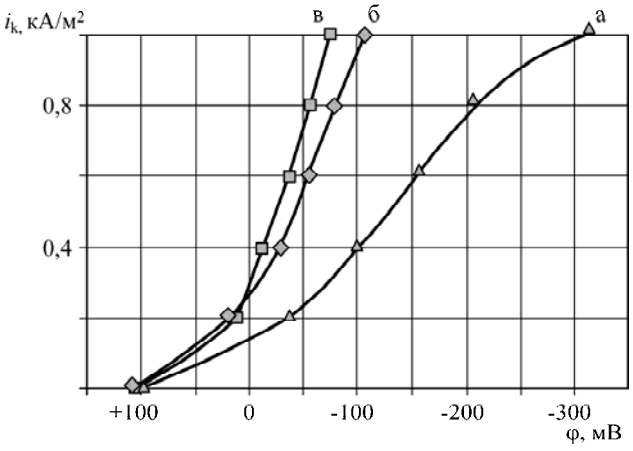


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные от источников питания: а – однофазный; б – трехфазный; в – шестифазный.

Для определения величины и частоты «шумов» ИП к нему подключали активное сопротивление. Установлено, что наибольшие значения составляющих и их количество в спектре шумов имели место также в опытах с однофазным источником питания, а менее развитый спектр наблюдали у 6-фазного ИП (рис. 3), что свидетельствует о влиянии пульсаций ИП на уровень переменных составляющих тока.

Подключение ванны при выбранных условиях опытов вызывает некоторое увеличение ПС тока, и, как и в предыдущих случаях, наибольшее влияние было заметно при использовании однофазного источника питания (рис. 4).

Таким же образом оказывало влияние на спектр ПС и ИЕУ с параметрами $L_{оп}$, $C_{оп}$, при которых перенапряжение было наименьшим (рис. 5). Необходимо отметить, что, когда источником питания служил аккумулятор, значение ПС не изменялось (при частотах до 8 кГц) при осаждении хромовых покрытий [7].

При подключении ИЕУ только к однофазному ИП в цепь без электролизера было замечено увеличение значения переменных составляющих в пределах частот 1–2 кГц, источником которых могло быть само устройство (или их появление связано с резонансным эффектом) [8]. Эти ПС в указанной полосе не воспроизводились в электрохимической цепи. Видимо, происходит взаимное влияние элементов цепи (ИП, ИЕУ и электролизера), что сказывается на процессе осаждения через поляризацию электрода и спектр переменных составляющих тока.

Изучение поверхности медных осадков показало, что тип источника питания и параметры индуктивно-емкостного устройства оказывают заметное влияние на морфологию покрытий. У покрытий, осажденных без ИЕУ при плотности тока i_k = 0,2 кА/м^2 (I = 63 мА), агрегаты наибольших размеров установлены у покрытий, полученных от однофазного источника, и наименьшие – у осадков от 3-фазного ИП (рис. 6).

Вместе с тем у покрытий, полученных при i_k = 0,4 кА/м^2 (I = 126 мА) только у осадков от 3-фазного ИП, размеры агрегатов значительно возросли (рис. 7).

Подключение ИЕУ во всех случаях вызывало уменьшение размеров агрегатов покрытий и формирование более однородной морфологии поверхности. Варьированием параметров можно было оказывать более существенное влияние в случае применения 3-фазного ИП. Как и в предыдущих опытах, наибольшие размеры агрегатов наблюдались на поверхности покрытий, полученных при использовании этого ИП при i_k = 0,4 кА/м^2 (рис. 8), что может быть вызвано особенностью работы ИЕУ при низких токах и необходимостью более тщательного подбора параметров L, C, так как при осаждении хромовых покрытий при токах 12,5 и 25 А такая закономерность не наблюдалась [7].

Также показано, что, применяя 6-фазный источник, можно получать мелкокристаллические покрытия при более высоких плотностях тока, микротвердость которых по сравнению с исходной повышалась на 300 МПа.

Аналогичное влияние на процесс осаждения гальванических покрытий установлено при нанесении осадков в магнитном поле [9–11]. Изменение морфологии поверхности и кристаллической структуры объясняется влиянием силы Лоренца на магнитогидродинамическую (МНД) конвекцию ($f_{МНД} = \mu_0 ze[V_t x H]$, где μ_0 – абсолютная магнитная проницаемость среды; z – заряд иона; e – заряд электрона; V_t – скорость иона; H – напряженность магнитного поля), которая зависит от заряда и скорости движения ионов в растворе электролита, от напряженности магнитного поля, а также от расположения силовых линий магнитного поля относительно поверхности электрода (максимальный эффект достигается, когда они расположены параллельно поверхности электрода). МНД конвекция увеличивает массоперенос ионов, изменяя pH приэлектродного слоя и адсорбцию ионов на электроде, тем самым увеличивая скорость осаждения. Кроме силы Лоренца, оказывают влияние градиент магнитного поля (МП) и парамагнитная сила, которая зависит от магнитной восприимчивости ионов металла и индукции МП. При осаждении меди основным фактором, влияющим на электроосаждение, является МНД эффект, который вызывает увеличение скорости массопереноса, уменьшение толщины диффузионного слоя, чем

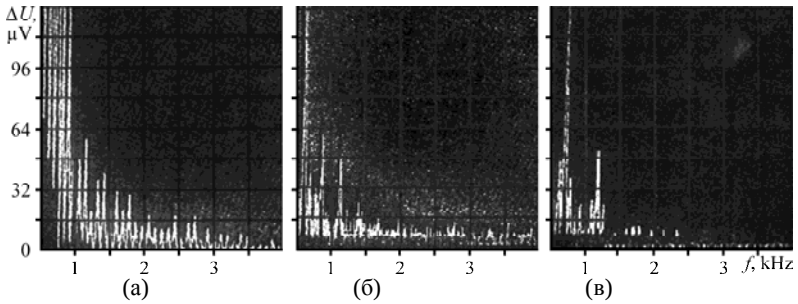


Рис. 3. Спектры переменных составляющих тока (I = 63 мА), полученные от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.

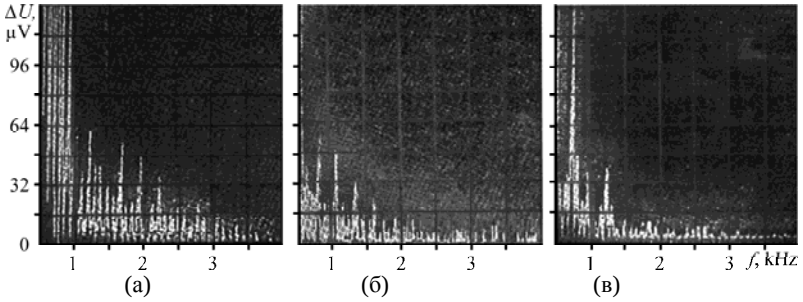


Рис. 4. Спектры переменных составляющих тока (I = 63 мА, i_k = 0,2 кА/м^2), полученные от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.

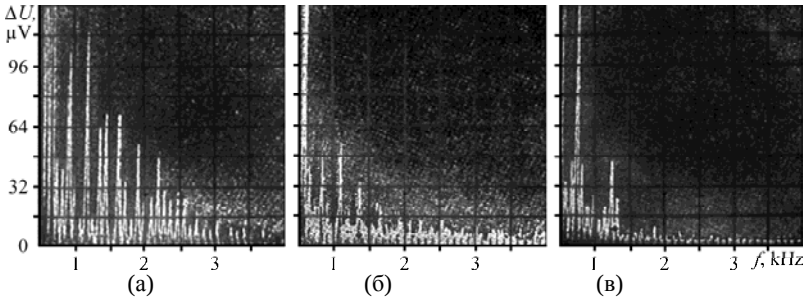


Рис. 5. Спектры переменных составляющих тока с подключением ИЕУ (I = 63 мА, i_k = 0,2 кА/м^2), полученные от источников питания: (а) – однофазный (L = 10 Гн, C = 17600 мкФ); (б) – трехфазный (L = 10 Гн, C = 17600 мкФ); (в) – шестифазный (L = 2,5 Гн, C = 17600 мкФ).

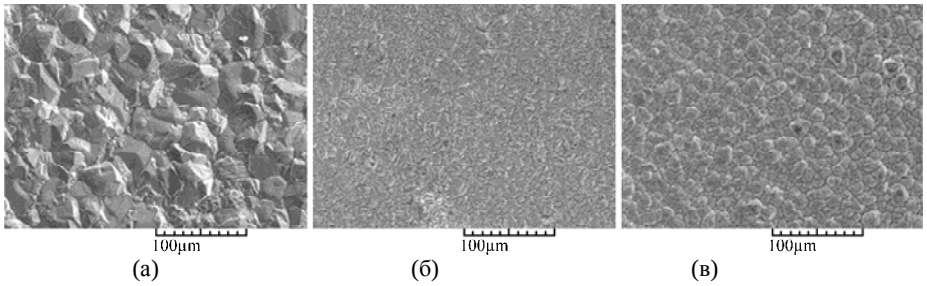


Рис. 6. Морфология осадков меди (I = 63 мА, i_k = 0,2 кА/м^2), полученных от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.

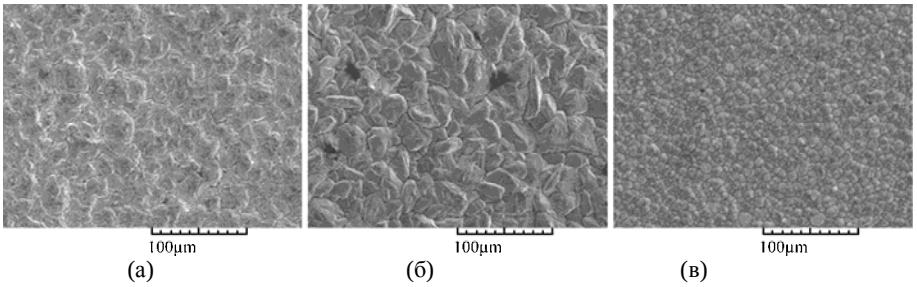


Рис. 7. Морфология осадков меди (I = 126 мА, i_k = 0,4 кА/м^2), полученных от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.

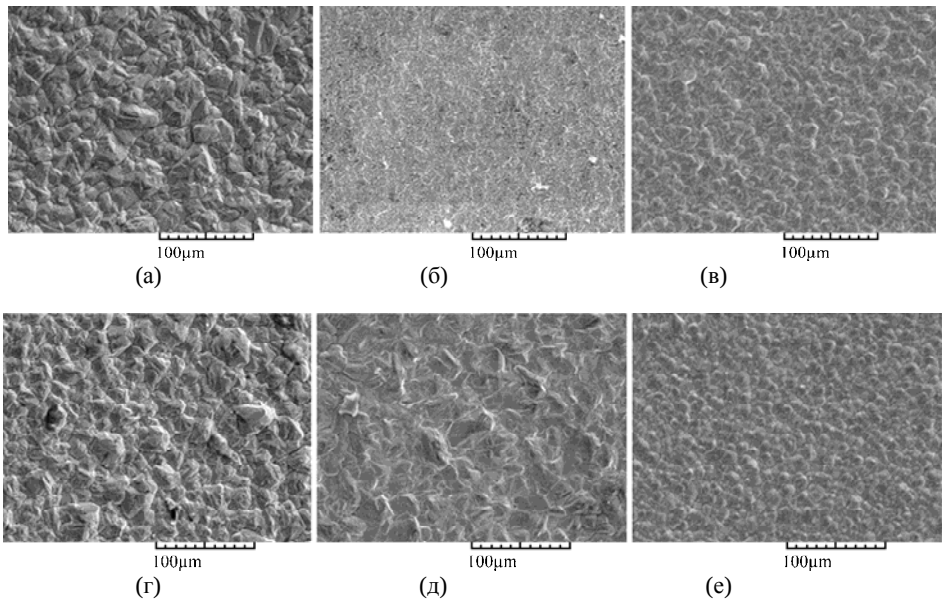


Рис. 8. Морфология осадков меди, полученных от источников питания. Однофазный (L = 10 Гн, C = 17600 мкФ): (а) – при i_k = 0,2 кА/м^2; (г) – при i_k = 0,4 кА/м^2; трехфазный (L = 10 Гн, C = 17600 мкФ): (б) – при i_k = 0,2 кА/м^2; (д) – при i_k = 0,4 кА/м^2; шестифазный (L = 2,5 Гн, C = 17600 мкФ): (в) – при i_k = 0,2 кА/м^2; (е) – при i_k = 0,4 кА/м^2.

поддерживается высокая концентрация ионов Cu^{2+} вблизи поверхности электрода, интенсифицируется процесс осаждения, нуклеация происходит с большой скоростью за счет снижения диффузионных ограничений. Увеличение количества зародышей объясняется меньшими размерами диффузионных зон (зон обеднения) вблизи кристаллитов из-за увеличения скорости массопереноса.

Аналогичные явления происходят и при воздействии на процесс электрического поля [11]. Если оно направлено перпендикулярно межфазной границе, то при напряженности электрического поля $E \neq 0$ и его неоднородности $\Delta E \neq 0$ может возникнуть движение жидкости, обусловленное изменением поверхностного натяжения жидкости, различиями в диэлектрической проницаемости, перемещением жидкости в область большего ΔE и индукционными эффектами, которые определяются электрической проводимостью. Это движение вызвано электрогидродинамической силой $f_{эгд}$, которая зависит от плотности свободных зарядов в объеме или на поверхности жидкости, диэлектрической постоянной в жидкости или в области межфазных границ, коэффициента поверхностного натяжения.

При рассмотрении микродинамической природы потока жидкости, возникающего в области двойного слоя, и напряженности электрического поля, на поверхности электрода E_t предполагается, что макроскопическая скорость V_C определяется суммарным эффектом действия импульсов низкомолекулярных ионов на всю массу жидкости (при $E_t \neq 0$ для одного иона $f_{эгд} = z_i e E_t$). На микрогидродинамические явления в двойном слое значительное влияние оказывают электрические поля, вызванные электрическим зарядом поверхности раздела фаз и суммарным объемным зарядом ионов в этой области [11].

Таким образом, можно предположить, что параметры индуктивно-емкостного устройства оказывают влияние на степень проявления электрогидродинамического эффекта в гальваническом процессе, о чем свидетельствуют результаты исследований, выполненных при подключении только индуктивности и при совместном влиянии оптимальных значений индуктивности и емкости ИП ($L_{оп}$, $C_{оп}$) на процесс осаждения покрытий. Об этом также свидетельствуют опыты при нанесении меди из разбавленного по меди сернокислого электролита ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 50 г/л, H_2SO_4 – 50 г/л, t = 20^{0}C), которые показали, что осаждение меди наблюдалось только при подключении ИЕУ [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Попов В.А., Мазур В.А. Особенности процесса осаждения гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 12–16.
2. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S., Mazur V., Pushkashu B. Features of Now the Parameters of an Induction-capacitance Device Effects the Nickel Plating Process. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(5), 307–311.
3. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S. Chromium Deposition with Application of an Induction –

Capacitance Device. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(4), 257–263.

4. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S., Volodina G., Mazur V., Pushkashu B. Morfology of Electrolytic Copper Coating at Application of a Power Supply with an Induction-capacitance Device. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(1), 15–22.
5. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем. *Электрохимия*. 1975, **10**(1), 3–24.
6. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Monaiko E.V., Mazur V.A., Ivashku S.Kh., Kiriyk E. Peculiarities of the Influence of an Inductance-capacitance Device on the Initial Stage of the Crystallization of Electrolytic Coatings of Copper. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(1), 9–15.
7. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S. Influence of an Induction-capacitance Device on the Structure and Wear Resistance of Electrolytic Chromium Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(5), 353–358.
8. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Bukar' S.V., Ivashku S.V., Unguryanu V.N. The Use of Induction-capacitance Devices in Electrotechnical Processes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(3), 284–289.
9. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic Field Effects on Microstructural Variation of Electrodeposited Cobalt Film. *J. Solide State Electrochem*. 2007, **11**, 737–743.
10. Coey J.M.D., Rhen F.M.F., Dunne P., Murry S.M. The Magnetic Concentration Gradient Force – is it Real. *J. Solid State Electrochem.* 2007, **11**, 711–717.
11. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. *Электромагнитные явления в природных водах*. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1984. 151 с.

Поступила 19.03.12

Summary

The effect of the power source, conditions of electrolysis and parameters of inductance-capacitor device on the process of electroplates deposition is shown.

Keywords: inductance-capacitance device, spectrum of the current components variables, power source, structure.

Исследования спектров флуоресценции и диэлектрических свойств композитов *ПЭВП + x об.% $TlGaSe_2$*

Э. М. Годжаев[a], Н. С. Набиев[b], Ш. А. Зейналов[a], С. С. Османова[a], Э. А. Аллахяров[a], А. Г. Гасанова[a]

[a]*Азербайджанский технический университет, пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, A3-1000, Республика Азербайджан, e-mail: geldar-04@mail.ru*
[b]*Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан, e-mail: nagif12@yahoo.com*

Излагаются результаты исследования спектров флуоресценции композитных материалов *ПЭ + x об.%* $TlGaSe_2$ (x = 0; 1; 5; 10; 20) в интервале длин волн 400–600 нм. Обнаружен эффект флуоресценции и выявлено, что между составом композита и спектром флуоресценции существует качественная взаимосвязь, зависящая от длины волны. Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композитов *ПЭВП + x об.%* $TlGaSe_2$ (x = 0; 1; 3; 5; 7; 10) в температурном интервале 300–500 К.

Ключевые слова: спектр флуоресценции ПЭВП + x об.% $TlGaSe_2$*, нанокомпозиты на основе ПЭ + x об.%* $TlGaSe_2$*, частотные зависимости диэлектрической проницаемости.*

УДК 541.64

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое научно-практическое значение имеют исследования, направленные на получение композитов нового состава на основе полиэтилена с полупроводниковой добавкой [1–4], изучение рельефа поверхности атомно-силовым микроскопом, а также диэлектрических свойств композиций [5]. Введение наполнителей неорганической природы в полимерную матрицу – универсальный способ модификаций полимеров. В этом аспекте для расширения области их применения в полиэтилен высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП) впервые в качестве наполнителей вводили трехкомпонентные полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{III}X_2^{VI}$ (где A^{III}-Tl, B^{III}-In, Ga, X^{VI}-Se,Te) и твердые растворы на их основе. Это вызвано тем, что данные фазы имеют своеобразную кристаллическую и зонную структуры, являются перспективными материалами в видимой и инфракрасной областях спектра, обладают рекордной тензочувствительностью и переключающими свойствами с памятью [6–9]. Уникальные свойства тройных соединений типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ заключаются в том, что под влиянием электромагнитных и акустических волн, в зависимости от механической деформации, материала контактов, температуры окружающей среды, параметры фото- и тензоэлементов, а также переключателей на их основе управляются в нужном направлении. Композиты с наполнителями соединений вышеуказанного типа могут иметь особые свойства: физико-механические (эластичность, податливость, теплостойкость и т.п.), электрофизические (электропроводность с переключением, диэлектрические, аддитивные свойства), электроактивные (тензо-, пирочувствительность), электролюминесцентные. Эти исследования показали, что время жизни данных композитов в 12, 30, 50 раз превышает время жизни чистого полиэтилена и они являются ценными материалами [10, 11].

Кроме того, для изучения свойств данных образцов, влияющих на измеряемые параметры, применяют высокочувствительный флуоресцентный метод. Спектры люминесценции полупроводников дают ценную информацию о зонном строении и электронных свойствах. Они широко используются в исследованиях оптических свойств полупроводниковых наночастиц.

Цель настоящей работы – исследование спектров флуоресценции и диэлектрических свойств композитных материалов *ПЭ +* $TlGaSe_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования люминесцентных свойств нанокомпозитов на основе *ПЭ +* $TlGaSe_2$ проводились с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse производства фирмы Varian. Принципиальное устройство и рабочие элементы прибора приведены на схеме (рис. 1).

В качестве источника излучения используется ксеноновая лампа, работающая в импульсном режиме, с шириной импульса 2 мкс, мощностью 75 кВт. Оба монохроматора обладают высоко-

© Годжаев Э.М., Набиев Н.С., Зейналов Ш.А., Османова С.С., Аллахяров Э.А., Гасанова А.Г., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 14–18.

скоростными сканирующими способностями. Значит, для определения полного спектра достаточно 3 сек.

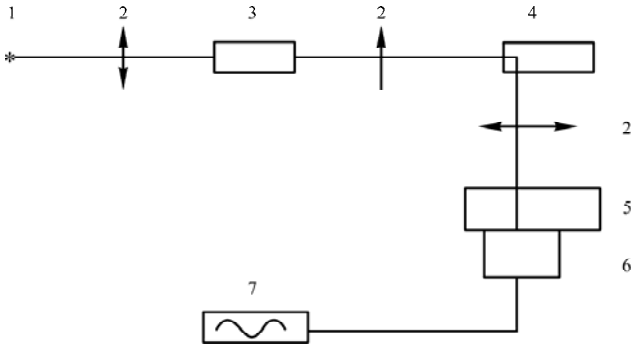


Рис. 1. Схема прибора спектрофлуориметра: 1 – источник; 2 – линзы; 3 – монохроматор возбуждения; 4 – кювета для помещения образца; 5 – монохроматор для излученного света; 6 – фотоумножитель; 7 – регистрирующее устройство.

С помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse в интервале длин волн 200–900 нм наблюдаются явления флуоресценции и фосфоресценции. Изменяя ширину щели пропускания от 1,5 до 20 нм, можно управлять интенсивностью сигнала, входящего в оптическую систему. Все измерения проводятся в автоматизированном режиме. Служебные программы позволяют выбирать различные режимы измерений и контролировать при этом рабочие элементы.

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ композиций *ПЭ + x об.% $TlGaSe_2$* проводились с помощью автоматического моста Е8-4 (на частоте 1 кГц в интервале температур 300–500 К) на установке, аналогичной установке для исследования токов ТСД [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерным свойством спектра флуоресценции (СФ) является высокая разрешающая способность, сопровождающаяся процессами, связанными с химическим составом образца, элементами строения и другими динамическими изменениями. СФ-обладает достаточно коротким диапазоном времени, так как через 10^{-8} сек после поглощения света начинается флуоресценция. За этот промежуток времени все процессы, совершающиеся на молекулярном уровне, безизлучательные переносы энергии, а также обмен зарядов и энергий между компонентами находят свое отражение в спектрах флуоресценции. Поэтому СФ очень удобны при наблюдении результатов кратковременных динамических процессов, при изучении статического состава и свойств строения, а также процессов, которые выявляются с помощью светового сигнала.

Обнаруженные в видимой области узкие полосы люминесценции зависят от размеров полупроводниковых наночастиц, и, анализируя эту зависимость, можно определить влияние (или воздействие) размеров наночастиц на оптические и электрические свойства нанокомпозитов.

Результаты исследования спектров флуоресценции композитов *ПЭВП + x об.% $TlGaSe_2$* (x = 0; 1; 5; 10; 20) представлены на рис. 2–6. На рис. 2 показан спектр возбуждения чистого полиэтилена высокой плотности при длине волны 380 нм. Спектры сняты при ширине щели 2,5 нм. Как видно, при длинах волн 422,00; 485,97; 518,25 нм наблюдаются пики спектров возбуждения для чистой матрицы. Наибольший пик имеет место при сигнале возбуждения длиной волны 422,00 нм. Интенсивность пика, присущая длине волны 518,25 нм, больше, чем интенсивность пика при 485,97 нм.

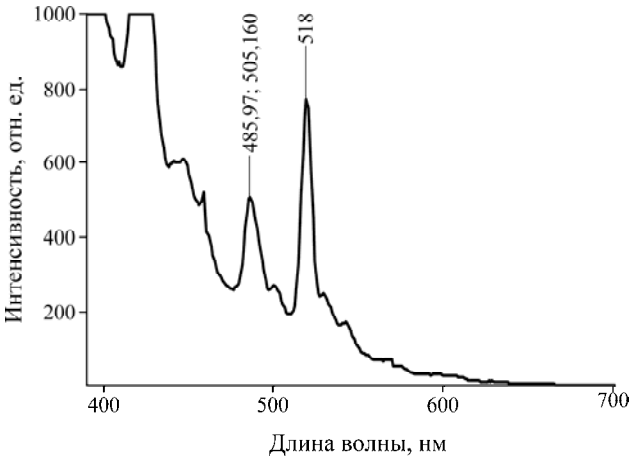


Рис. 2. Спектр флуоресценции чистого ПЭВП.

Спектр флуоресценции композита *ПЭ + +1об.% $TlGaSe_2$* показан на рис. 3. В данном составе наблюдаются максимумы при длинах волн 422,00, 485,05 и 518,25 нм.

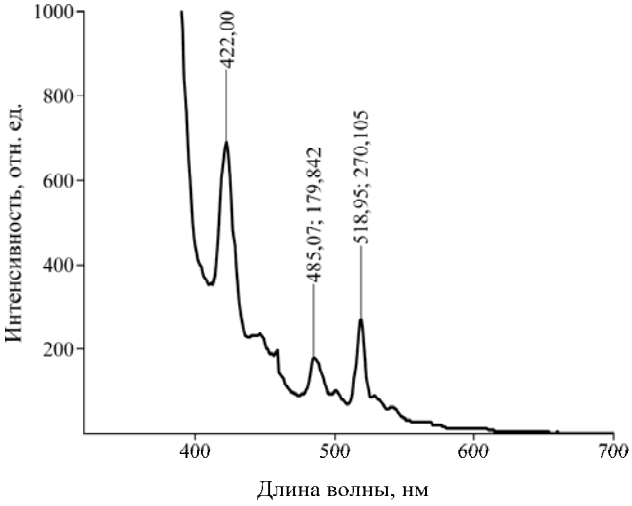


Рис. 3. Спектр флуоресценции *ПЭ + 1% $TlGaSe_2$* при длине волны 380 нм.

На рис. 4 наблюдается аналогичный спектр композита *ПЭ + 5 об.% $TlGaSe_2$*, и при длине

волны, равной 422 нм, имеет место удвоение максимума в отличие от чистого полиэтилена и композита *ПЭ + 1 об.% $TlGaSe_2$*, где обнаруживается один максимум. В областях длин волн, равных 412,84 нм, обнаружены два максимума, в областях длин волн 485,97 и 524,92 нм – другие максимумы.

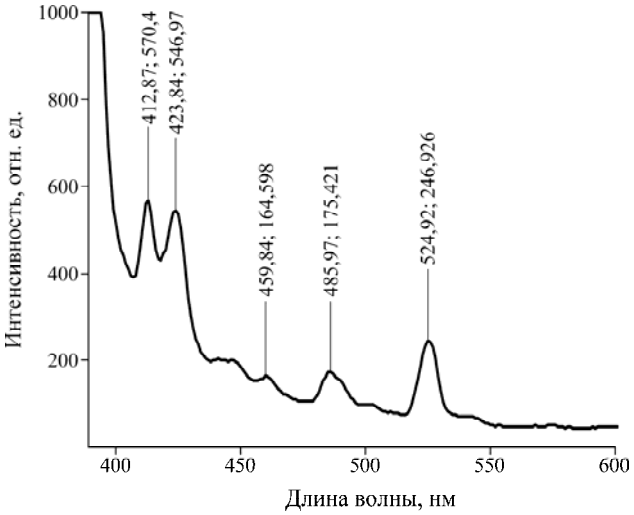


Рис. 4. Спектр флуоресценции *ПЭВП + 5 об.% $TlGaSe_2$* при длине волны 384 нм.

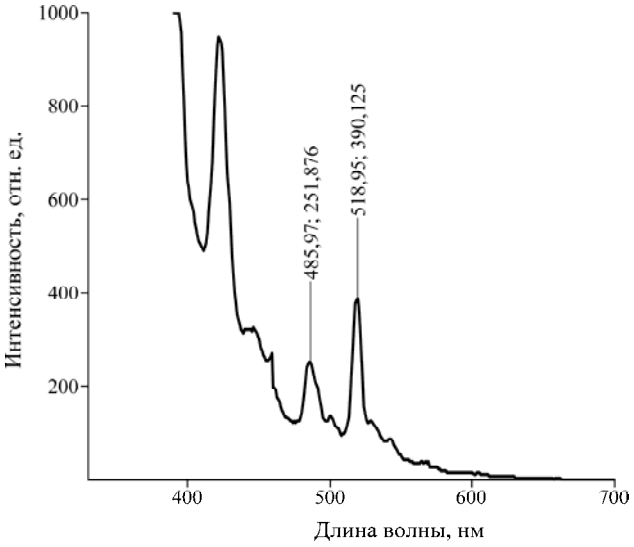


Рис. 5. Спектр флуоресценции *ПЭВП + 10 об.% $TlGaSe_2$* при длине волны 380 нм.

Спектры для состава *ПЭ + 10 об.% $TlGaSe_2$* представлены на рис. 5. Как видно, при длинах волн 422; 485,97 и 518,95 нм наблюдаются три максимума. Эти же три максимума обнаруживаются и в композите *ПЭ + 20 об.% $TlGaSe_2$* при длинах волн 422; 485,07 и 518,05 нм (рис. 6).

Итак, исследованы спектры флуоресценции образцов *ПЭВП + x об.% $TlGaSe_2$* в интервале длин волн 400–600 нм, и выявлено, что данные материалы могут широко применяться в многофункциональных электронных устройствах и использоваться как композиты с новыми составами [10, 11].

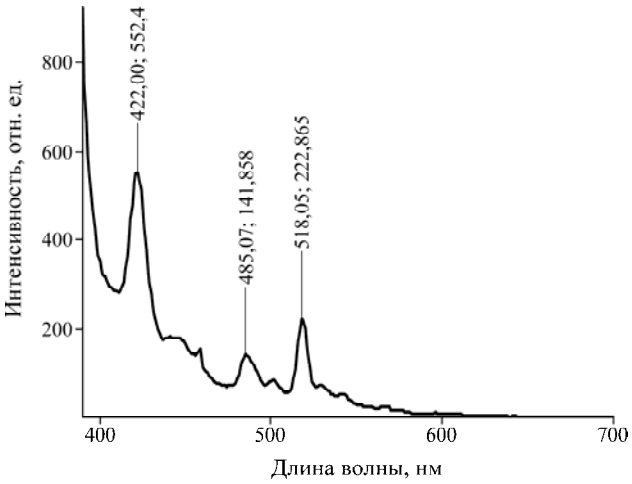


Рис. 6. Спектр флуоресценции *ПЭВП + 20 об.% $TlGaSe_2$* при длине волны 380 нм.

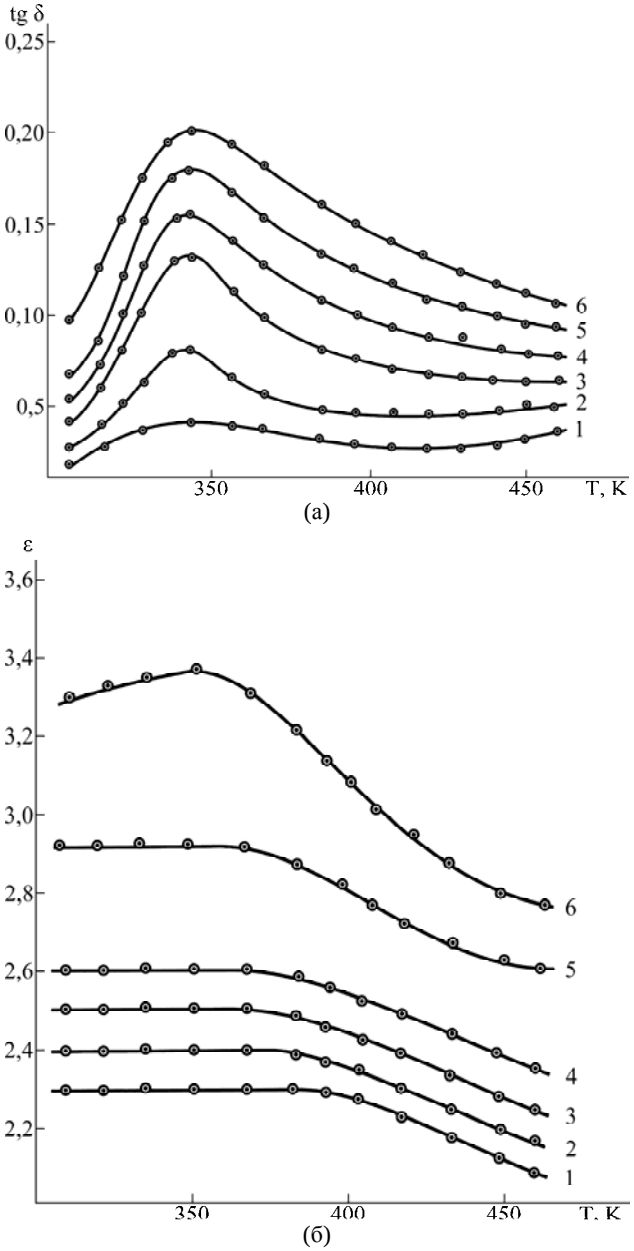


Рис. 7. Температурные зависимости тангенса угла потерь (а) и диэлектрической проницаемости (б) композитов *ПЭВП + x об.% $TlGaSe_2$*, где 1 – x = 0; 2 – x = 1; 3 – x = 3; 4 – x = 5; 5 – x = 7; 6 – x = 10.

Отметим, что эффекты, наблюдаемые в спектре флуоресценции в композиционных материалах *x = 0 + 20 об.% $TlGaSe_2$*, аналогичны, за исключением композита *ПЭ + 5 об.% $TlGaSe_2$*, и интенсивности, обнаруженные при различных длинах волн, могут управляться количеством наполнителя $TlGaSe_2$.

Раздвоение пика в композите *ПЭ + +5 об.% $TlGaSe_2$* может быть связано с неопределенными происхождениями дефектов внутри образца.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ были исследованы в работе [5].

Как известно, диэлектрическая проницаемость является одним из фундаментальных физических параметров. Она позволяет получить ценную информацию и характеризует свойства приборов и материалов, обусловленные взаимодействием вещество–поле. В работе исследованы диэлектрические свойства полученных электретных материалов на основе *ПЭВП + x об.% $TlGaSe_2$* (x = 0; 1; 3; 5; 7; 10) в температурном интервале 300–500 К.

Результаты исследования ε(T), tgδ(T) приводятся на рис. 7. Из рисунка следует, что с повышением температуры до 340К tgδ увеличивается, а с дальнейшим ростом температуры уменьшается, что характерно для всех исследованных композиций.

Отметим, что при температурах T > 300К диэлектрические потери связаны преимущественно с ориентацией диполей за счет перемещения или поворотов сегментов макромолекул, то есть при T > 300К в основном проявляются дипольно-сегментальные диэлектрические потери. В рассмотренном случае, вероятно, в боковой цепи композиций не содержатся полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разное время релаксации, так как на зависимости tgδ(T) наблюдается только один максимум. На рис. 7б приводится зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Видно, что при значениях наполнителя ($0 \le x \le 7$) *об.% $TlGaSe_2$* ε(T) в температурном интервале 300–370К остается постоянной, а в дальнейшем уменьшается. Такое изменение ε(T) следует из выражения

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{cn} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2},$$

где ε_{cn} – статическая диэлектрическая проницаемость; ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; τ – время релаксации. Из уравнения видно, что если $\omega\tau << 1$, то $\varepsilon = \varepsilon_{cn} - \varepsilon_{\infty}$. Отметим, что температурная зависимость ε(T) обусловлена зависимостью τ от температуры. Это выражается формулой Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\varepsilon_a / RT\right).$$

Здесь τ_0 – период колебаний диполей вблизи положения равновесия; ε_a – энергия активации процесса переориентации молекулы. Изменения ε(T) для исследованных композитов интерпретируют следующим образом. При низких температурах τ настолько велико, что даже при небольшой частоте поля диполи не в состоянии отреагировать на его изменение, поэтому $\varepsilon = \varepsilon_{\infty}$. С ростом температуры возрастает подвижность диполей, ориентационная составляющая поляризации начинает возрастать и зависимость ε(T) имеет перегиб. Иными словами, система дает «упругий» или «неупругий» электрический отклик на приложение поля. Отметим, что с увеличением объемного процента наполнителя по величине увеличивается как диэлектрическая проницаемость, так и диэлектрическая потеря композиций *ПЭ + +$TlGaSe_2$*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахяров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 84–88.
2. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(6), 66–71.
3. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Велиев И.А., Сафарова С.И. Короноэлектреты на основе композитов полипропилена, диспергированных полупроводниковым наполнителем $Tl_xCe_{1-x}Se_2$. *Электронная обработка материалов.* 2009, **45**(2), 84–88.
4. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Зейналов Ш.А., Османова С.С., Аллахяров Э.А. Короноэлектреты на основе композитов полиэтилен высокой плотности с полупроводниковым наполнителем $TlGaSe_2$. *Электронная обработка материалов.* 2010, **46**(6), 91–96.
5. Мамедов Г.А., Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Зейналов Ш.А. Исследование рельефа поверхности атомно-силовым методом и диэлектрических свойств композиций полиэтилена высокой плотности и добавок $TlGaSe_2$. *Электронная обработка материалов*. 2011, **47**(6), 94–98.
6. Orudzhev G., Mamedov N., Uchici H.,Yamamoto N., Iida S., Gojaev E., Toyota H., Hashimzade F. Band Structure and Optical Function of Ternary Chain $TlInSe_2$. *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2003, **64**, 1703.
7. Orudzhev G., Shim Y., Wakita K., Mamedov N., Jafarova S., Hashimzade F. Linearized Augmented

Plane Wave Band Structure Calculations and Dielectric Function of Layered $TlGaSe_2$. *Jap. J. of Applied Physics*. 2008, **47**(10), 1003–1009.

8. Mimura K., Wakita K., Arita M., Mamedov N., Orudzhev G., Taguchi Y., Ichikawa K., Namatane H., Taniguichi M. *J.* Angle-resolved Photoemission Study of Quasi-one Dimensional $TlInSe_2$. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2007, **156**, 379.
9. Годжаев Э.М., Пашаев А.М., Агаева С.Х., Гюльмамедов К.С. *Метод регулирования чувствительности тензопереключателей.* Патент. № I 2008 0195, 28.07.2006.
10. Годжаев Э.М., Османова С.С., Аллахяров Э.А., Нуриев М.А. *Композиционный материал для короноэлектретов.* Патент № I 2008 0083, Баку, 2008.
11. Годжаев Э.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. *Композиционный материал для электрета.* Патент № I 2010 0049, Баку, 07.06.2010.

Поступила 16.02.12

Summary

This paper presents the results of the study of fluorescence spectra of composite materials PE + *x vol.* %$TlGaSe_2$ (x = 0; 1; 5; 10; 20) in the wavelength range of 400–600 nm. The effect of fluorescence is spotted. It was found out that between the formula of the composite and the fluorescence spectrum there is a qualitative relationship, depending on the wavelength. Under study are also temperature dependences of the dielectric constant and dielectric loss tangent of composites PEHD + *x vol. %* $TlGaSe_2$ (x = 0; 1; 3; 5; 7; 10) in the temperature range of 300–500 K.

Keywords: fluorescence range PEHD + x vol.% $TlGaSe_2$, nanocomposites on a basis of PE + x vol. % of $TlGaSe_2$, frequency dependences of dielectric permeability.

Электрическое поле в окрестности заряженной струи. Нелинейный расчёт

А. И. Григорьев, Н. А. Петрушов, С. О. Ширяева

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

Рассчитана напряженность электрического поля собственного заряда в окрестности бесконечной цилиндрической струи жидкости, по поверхности которой бегут волны конечной амплитуды с произвольной симметрией.

Ключевые слова: струя, заряд, напряженность электрического поля, нелинейные капиллярные волны, коронный разряд.

УДК 532.517.013.4:537.2

ВВЕДЕНИЕ

В самых разных задачах техники и технологии приходится сталкиваться с заряженными струями жидкости [1–3]. Энергопотери на линиях электропередач, увеличивающиеся после дождей, обязаны своим существованием мокрым проводам и зажиганию коронного разряда в окрестности проводов. Эту ситуацию можно рассматривать в математическом отношении как частный случай заряженной струи с твёрдым сердечником [4]. Тем не менее ещё никто не рассчитывал напряженность электрического поля в окрестности нелинейно осциллирующей заряженной струи или мокрого провода со слоем воды на поверхности. Этой проблеме и посвящено настоящее исследование на примере расчёта напряженности поля в окрестности струи жидкости, по которой бежит капиллярная волна.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу об устойчивости капиллярных волн на однородно заряженной поверхностной плотностью заряда χ цилиндрической поверхности струи радиуса R идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости с коэффициентом межфазного натяжения σ и плотностью ρ_1. Представим, что струя движется со скоростью $\mathbf{U}_0$ параллельно $\mathbf{e}_Z$ ($\mathbf{e}_Z$ – орт продольной координаты) в идеальной несжимаемой диэлектрической среде, имеющей плотность ρ_2 и диэлектрическую проницаемость, равную единице. Задачу будем решать в инерциальной системе отсчета, связанной с осью симметрии невозмущенной струи и движущейся со скоростью $\mathbf{U}_0$, в цилиндрической системе координат, орт $\mathbf{e}_Z$ которой совпадает по направлению с $\mathbf{U}_0$ и осью симметрии невозмущенной капиллярным волновым движением цилиндрической поверхности струи. Все рассмотрение проведем в безразмерных переменных, в которых $R = \rho_1 = \sigma = 1$, а поверхность раздела сред, возмущенная капиллярным волновым движением, описывается соотношением

$$F = r-1 - \xi(\varphi, z, t) = 0, \ |\xi|<<1,$$

где $\xi(\varphi, z, t)$ – деформация цилиндрической поверхности струи, обусловленная волновым движением; φ – азимутальный угол.

Полная математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\partial_t \mathbf{u}_1+(\mathbf{u}_1,\nabla)\,\mathbf{u}_1 = -\nabla p_1;$$

$$\partial_t \mathbf{u}_2 + (\mathbf{u}_2,\nabla)\mathbf{u}_2 = -\frac{1}{\rho_2}\nabla p_2;$$

$$div\,\mathbf{u}_1 = 0;\ div\,\mathbf{u}_2 = 0;\ div\,\mathbf{E} = 0;$$

$$r = 1+\xi(\varphi, z, t):\ \frac{dF}{dt} = 0,\ (\mathbf{n}, \mathbf{u}_1) = (\mathbf{n}, \mathbf{u}_2);$$

$$p_1 - p_2 + p_E - p_\sigma = 0;\quad \Phi(r, \varphi, z, t) = \Phi_S(t);$$

$$r \to 0\ \ \mathbf{u}_1 \to 0;\ r \to \infty:\ \mathbf{u}_2 \to -\mathbf{U}_0;\ \mathbf{E} \to 0. \qquad (1)$$

Сформулированную задачу дополним начальными условиями, задавая начальную деформацию струи в виде одиночной периодической волны с произвольной симметрией:

$$t = 0:$$

$$\xi(z,\varphi,t) = \zeta\left(\exp(ikz + im\varphi) + \exp(ikz - im\varphi)\right) + (к.с.)$$

$$\partial_t \xi(z,\varphi,t) = 0;$$

где ζ – амплитуда начальной волновой деформации; k – волновое число; m – азимутальный параметр; *к.с.* означает слагаемые, комплексно сопряженные с выписанными.

В качестве дополнительных условий принимаются: условие постоянства объёма струи, приходящегося на одну длину волны $\lambda \equiv 2\pi/k$; условие сохранения заряда на отрезке струи протяженностью в длину волны λ:

© Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 19–24.

$$\frac{1}{4\pi}\int_S (\mathbf{n},\mathbf{E})\,dS = 2\pi\chi\lambda, \qquad \chi = \frac{E_n}{4\pi};$$

$$S = \{r = 1 + \xi(\varphi, z, t); \quad 0 \le \varphi \le 2\pi; \quad z_0 \le z \le z_0 + \lambda\}.$$

В сформулированной задаче $\mathbf{u}_j \equiv \mathbf{u}_j(r, \varphi, z, t)$ – поля скоростей течения жидкости в струе (j = 1) и среде (j = 2), генерируемые волнами на поверхности раздела сред; $p_j \equiv p_j\,(r, \varphi, z, t)$ – гидродинамические давления в струе (j = 1) и среде (j = 2); p_E и p_σ – давления электрических сил и сил поверхностного натяжения на границе раздела сред; $\Phi \equiv \Phi(r, \varphi, z, t)$ – потенциал электростатического поля; $\Phi_S(t)$ – потенциал поверхности струи; $\mathbf{n}$ – орт нормали к поверхности струи; ρ_2 – безразмерная плотность среды.

В следующем рассмотрении течения жидкостей будем считать потенциальными

$$\mathbf{u}_1 = \nabla\psi_1, \quad \mathbf{u}_2 = -\mathbf{U}_0 + \nabla\psi_2, \quad \mathbf{E} = -\nabla\Phi.$$

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Решение задачи будем искать асимптотическим методом многих временных масштабов, выбирая в качестве малого параметра безразмерную амплитуду волны, заданной в начальный момент времени, $\varepsilon \sim |\zeta|$ подобно тому, как это делалось в [2, 5–7]:

$$\begin{gathered}
\psi_i = \varepsilon\psi_i^{(1)} + \varepsilon^2\psi_i^{(2)} + O(\varepsilon^3);\\
p_j = p_j^{(0)} + \varepsilon p_j^{(1)} + \varepsilon^2 p_j^{(2)} + O(\varepsilon^3);\\
\xi = \varepsilon\,\xi^{(1)} + \varepsilon^2\xi^{(2)} + O(\varepsilon^3);\\
\Phi = \Phi^{(0)} + \varepsilon\,\Phi^{(1)} + \varepsilon^2\Phi^{(2)} + O(\varepsilon^3);\\
\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial T_0} + \varepsilon\frac{\partial}{\partial T_1} + \varepsilon^2\frac{\partial}{\partial T_2} + O(\varepsilon^3).
\end{gathered} \tag{2}$$

Разложения (2) подставим в систему (1), и все уравнения сгруппируем по степеням ε.

Решение сформулированной задачи во втором порядке малости не представляет особенных трудностей, если не принимать во внимание его громоздкость. В частности, аналитическое выражение для потенциала осциллирующей поверхности струи будет иметь вид:

$$\begin{gathered}
\Phi(r,\varphi,z,T_0) = -4\pi\chi Ln[r] +\\
+8\pi\chi\zeta\frac{K_m(kr)}{K_m(k)}\cos(m\varphi)\left\{\frac{\omega_1}{\omega_0}\cos[\omega_2 T_0 + kz] +\right.\\
\left. +\frac{\omega_2}{\omega_0}\cos[-\omega_1 T_0 + kz]\right\} +\\
+\zeta^2\Phi^{(2)}(r,\varphi,z,T_0),\\
\omega_1 \equiv \omega_0 + b_m; \quad \omega_2 \equiv \omega_0 - b_m.
\end{gathered}$$

Частоты $s = -(b_m \pm \omega_0)$ определяются дисперсионным уравнением:

$$\begin{gathered}
s^2 + \frac{2\delta_m}{\beta_m}s + \frac{\kappa_m}{\beta_m} = 0;\\
\omega_0(m,k) \equiv \sqrt{\frac{\delta_m^2}{\beta_m^2} - \frac{\kappa_m}{\beta_m}};\\
b_m(k) \equiv \frac{\delta_m}{\beta_m} \equiv \frac{U_0 k\rho_2 g_m}{h_m - \rho_2 g_m};\\
\beta_m(k) \equiv g_m^{-1} - \rho_2 h_m^{-1} \equiv \frac{h_m - \rho_2 g_m}{g_m h_m};\\
\delta_m(k, U_0) \equiv k\rho_2 U_0 h_m^{-1};\\
\kappa_m(k,\chi,U_0) \equiv \left\{\left[1 - m^2 - k^2 - w(1 + h_m)\right] - We\cdot k^2 h_m^{-1}\right\};\\
h_m(k) \equiv \frac{k\,K_m'(k)}{K_m(k)} \equiv m - \frac{k\,K_{m+1}(k)}{K_m(k)};\\
g_m(k) \equiv \frac{k\,I_m'(k)}{I_m(k)} \equiv m + \frac{k\,I_{m+1}(k)}{I_m(k)};\\
w \equiv 4\pi\chi^2; \; We \equiv \rho_2 U_0^2.
\end{gathered}$$

Здесь $s(k, m)$ – комплексная частота капиллярной волны с волновым числом k и азимутальным параметром m; $I_m(k)$ и $K_m(k)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка m; штрихом при функциях Бесселя обозначается её производная по аргументу. Величина $b_m(k)$ имеет смысл частоты волны, претерпевающей неустойчивость типа Кельвина-Гельмгольца, когда выполнится условие

$$\frac{\kappa_m}{\beta_m} > \frac{\delta_m^2}{\beta_m^2}, \tag{3}$$

то есть когда $\omega_0(m, k)$ станет мнимым. В свою очередь $\omega_0(m, k)$ при выполнении (3) определяет инкремент нарастания амплитуды волны с частотой $b_m(k)$. При выполнении условия, противоположного (3), $\omega_0(m, k)$ определяет часть полной частоты $\omega_0 \pm b_m$.

РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Дальнейшие рассуждения проведём по схеме, использованной в [8–10].

Вектор нормали к поверхности струи определится соотношением

$$\begin{gathered}
\mathbf{n} = \left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi^{(1)}}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi^{(1)}}{\partial\varphi}\right)^2,\right.\\
\left. -\frac{\partial\xi^{(1)}}{\partial\varphi} + \xi^{(1)}\frac{\partial\xi^{(1)}}{\partial\varphi} - \frac{\partial\xi^{(2)}}{\partial\varphi}, -\frac{\partial\xi^{(1)}}{\partial z} - \frac{\partial\xi^{(2)}}{\partial z}\right\}.
\end{gathered}$$

Тогда нормальная компонента напряженности электростатического поля:

$$E_n = -(\nabla\Phi, \mathbf{n}),$$

или

$$
\begin{aligned}
E_n = {} & \frac{4\pi\chi}{r} + 8\pi\chi\zeta\frac{K'_m(kr)}{K_m(k)} \\
& \cos(m\varphi)\left\{\frac{\omega_1}{\omega_0}\cos\left[\omega_2 T_0 + kz\right] + \frac{\omega_2}{\omega_0}\cos\left[-\omega_1 T_0 + kz\right]\right\} + \\
& +\zeta^2\left\{-4\frac{K'_{2m}(2kr)}{K_{2m}(2k)}\cos[2m\varphi]\left(a_1\cos\left[2kz - 2(b_m+\omega_0)T_0\right] + \right.\right. \\
& + a_2\cos\left[-2kz + 2(b_m-\omega_0)T_0\right] + \\
& \left. + a_3\cos\left[-2kz + 2b_m T_0\right]\right) - 2\frac{K'_0(2kr)}{K_0(2k)}\left(a_4\cos\left[-2kz + 2b_m T_0\right] + \right. \\
& + a_5\cos\left[2kz - 2(b_m-\omega_0)T_0\right] + \\
& \left. + a_6\cos\left[2kz - 2(b_m+\omega_0)T_0\right]\right) + \\
& + r^{-1-2m}\left(4m\cos[2m\varphi]\left(a_7 + 2a_8\cos\left[2\omega_0 T_0\right]\right)\right) + \\
& + \frac{16\pi\chi k^2}{\omega_0^2}\frac{K_m(kr)}{K_m(k)}\cos^2[m\varphi]\times \\
& \times\left((b_m+\omega_0)\sin\left[kz + (\omega_0 - b_m)T_0\right] + \right. \\
& \left. + (-b_m+\omega_0)\sin\left[kz - (\omega_0 + b_m)T_0\right]\right)^2 + \\
& + \frac{1}{r}\left[\frac{16\pi\chi m^2}{\omega_0^2}\frac{K_m(kr)}{K_m(k)}\times\right. \\
& \times\left(\left((b_m+\omega_0)\cos\left[kz + (\omega_0 - b_m)T_0\right] + (-b_m+\omega_0)\cos\left[kz - (\omega_0 + b_m)T_0\right]\right)\right) - \\
& - \frac{8\pi\chi}{\omega_0^2}\left(m^2\left((b_m+\omega_0)\cos\left[kz + (\omega_0 - b_m)T_0\right] + \right.\right. \\
& \left. + (\omega_0 - b_m)\cos\left[kz - (\omega_0 + b_m)T_0\right]\right)^2\sin^2[m\varphi] + \\
& + k^2\left((b_m+\omega_0)\sin\left[kz + (\omega_0 - b_m)T_0\right] + \right. \\
& \left.\left.\left. + (\omega_0 - b_m)\sin\left[kz - (\omega_0 + b_m)T_0\right]\right)^2\cos^2[m\varphi]\right)\right]\Bigg\}. \qquad (4)
\end{aligned}
$$

Не выписанные коэффициенты можно найти в [11].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены рассчитанные по (4) зависимости нормальной компоненты безразмерной напряженности электростатического поля от продольной координаты z для осесимметричных волн, рассчитанные при $W = 2$, волновом числе $k = 3$ (а) и $k = 4$ (б). Прямой линией на этом рисунке (и на рис. 2, 3) приведена обезразмеренная напряженность зажигания коронного разряда возле струи в воздухе, рассчитанная по эмпирической формуле Пика:

$$E_k \approx 31\delta(1 + 0{,}308/\sqrt{\delta r}) \qquad (5)$$

[12, стр. 507]. В (5) напряженность получается в кВ/см; r – радиус цилиндрического провода, измеренный в см; δ – отношение плотности воздуха к нормальной при давлении 760 торр и температуре 298 К.

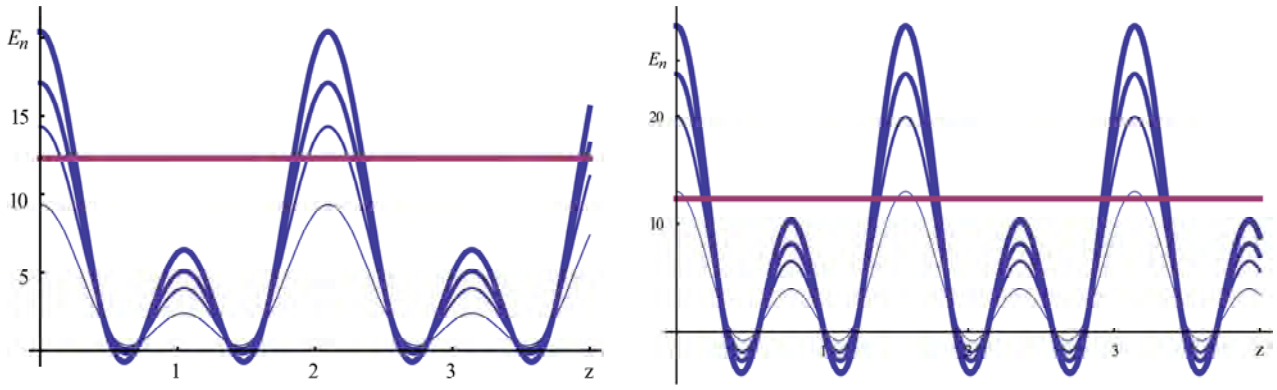
На рис. 2 приведены зависимости, аналогичные представленным на рис. 1, для неосесимметричной волны с $m = 1$ (такая волна называется изгибной [2]). На рис. 3 – для неосесимметричной волны с $m = 2$ (такая волна называется изгибно-деформационной [2]). Из рисунков видно, что для волн с различной симметрией (с различными значениями азимутального числа m) с увеличением волнового числа интенсивность нормальной компоненты безразмерной напряженности электростатического поля быстро увеличивается.

Следует отметить, что волны берутся с волновыми числами из областей устойчивости. Для волн с различной симметрией при принятых значениях параметров это можно видеть из рис.4. Область устойчивых волн, для которых проведены расчёты (рис. 1–3), определяется пересечением выделенной толщиной кривой (самой толстой), соответствующей $W = 2$, с осью абсцисс. Остальные кривые приведены для иллюстрации зависимости области устойчивости от величины параметра W. На рис. 4 устойчивы волны с волновыми числами, лежащими ниже кривых, построенных при фиксированных значениях прочих параметров. В частности, видно, что для осесимметричных волн при $m = 0$ в отсутствие заряда (при $W = 0$) неустойчивы все волны с $k \le 1$. При увеличении W от 0 диапазон неустойчивых волн расширяется и сдвигается в сторону увеличения k. Для неосесимметричных волн с $m = 1$ (изгибных) неустойчивость имеет место при появлении на струе электрического заряда. По мере увеличения W становятся неустойчивыми сначала волны с нереально малыми волновыми числами (можно сказать «гравитационные», если допустить их существование на струе), а затем и волны с $k \sim 1$. Для неосесимметричных волн с $m = 2$ (изгибно-деформационных) неустойчивость реализуется при $W \ge 2{,}905$ [13] (при таком значении W кривая касается оси абсцисс), поэтому при принятом для расчетов значении $W = 2$ (нанесено толстой линией) все волны устойчивы.

На рис. 5 приведены зависимости, аналогичные представленным на рис. 1–3, рассчитанные при большем значении зарядового параметра W для волновых чисел $k = 4$ и 5. Видно, что с увеличением W растут и расчётные значения E_n.

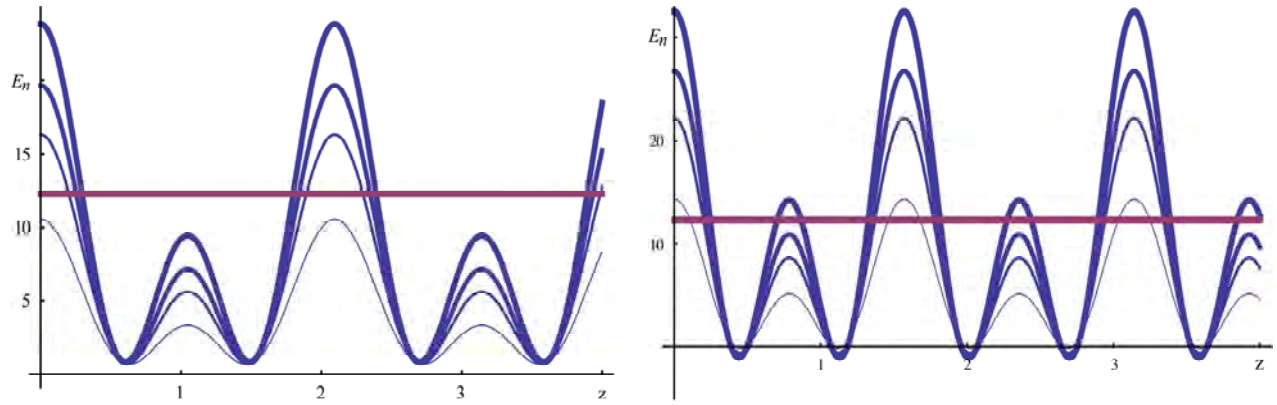
Расчёты показывают, что с увеличением скорости относительного движения струи и среды амплитудные значения нормальной компоненты безразмерной напряженности электростатического поля растут незначительно. Например, при увеличении параметра Вебера We от 0,1 до 1 амплитудные значения E_n увеличиваются примерно на восемь процентов.

Изменение радиуса струи сказывается лишь на положении критической для зажигания коронного разряда напряженности электрического



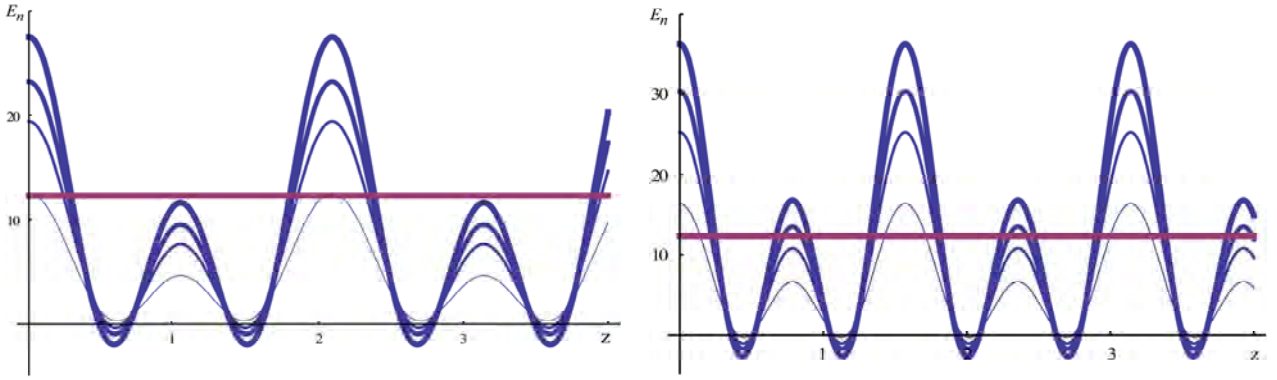
(а) (б)

Рис. 1. Зависимость нормальной компоненты безразмерной напряжённости электрического поля собственного заряда струи на ее поверхности, по которой бегут осесимметричные волны (m = 0), от продольной координаты z при ρ_2 = 0,001, W = 0,5 (тонкая линия); 1,1; 1,5, 2 (самая толстая линия): (а) k = 3; (б) k = 4. При изменении зарядового параметра W от 0,5 до 2 толщина линий на рисунке увеличивается.



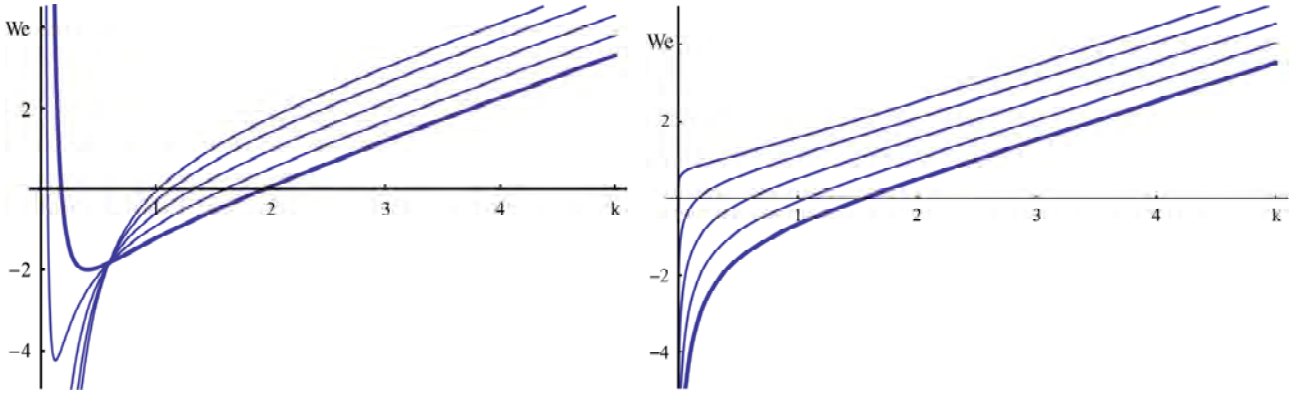
(а) (б)

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для неосесимметричных волн с m = 1 (изгибных).

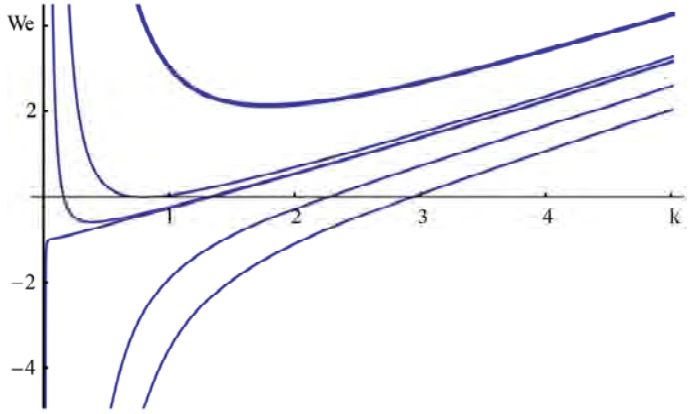


(а) (б)

Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для неосесимметричных волн с m = 2 (изгибно-деформационных).

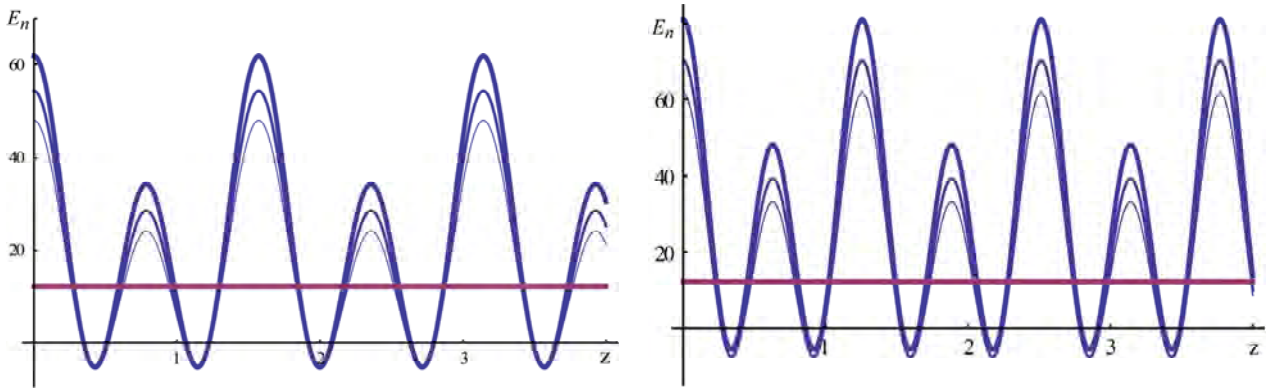


(а) (б)



(в)

Рис. 4. Зависимости критического для реализации неустойчивости заряженной поверхности струи значения числа Вебера *We* от волнового числа *k* для волн с различной симметрией: (а) *m* = 0, рассчитано при *W* = 0,5 (тонкая линия), по мере увеличения *W*: 1,1; 1,5, 2 (толстая линия); (б) *m* = 1 (то же, что на рис. 4а); (в) *m* = 2, рассчитано при *W* = 2 (толстая линия), в порядке увеличения *W*: 2,905; 2,99; 3,001; 3,5; 4.



(а) (б)

Рис. 5. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1–3, но рассчитанные для неосесимметричных волн с *m* = 2 (изгибно-деформационных) при *W* = 4 для волновых чисел *k* = 4 и 5.

поля, которая повышается с увеличением радиуса, асимптотически стремясь к значению критической для зажигания коронного разряда напряженности электрического поля у плоской поверхности [14] (с уменьшением значимости кривизны поверхности самой струи).

Видно, что для волн с произвольной симметрией существуют диапазоны значений электрических зарядов, приходящихся на единицу длины струи, в которых нормальная компонента напряженности электростатического поля собственного заряда превышает критическую для зажигания коронного разряда на поверхности струи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нормальная компонента напряжённости электростатического поля в окрестности заряженной струи, по которой бегут волны конечной амплитуды, может превышать критическое значение для зажигания коронного разряда в окрестности струи при докритических значениях заряда, приходящегося на единицу длины струи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ентов В.М., Ярин А.Л. Динамика свободных струй и пленок вязких и реологически сложных жидкостей. *Итоги науки и техники. Сер. "Механика жидкости и газа"*. ВИНИТИ. 1984, **17**, 112–197.
2. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. *Спонтанный капиллярный распад заряженных струй*. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 2007. 340 с.
3. Eggers J., Willermaux E. Physics of Liquid Jets. *Rep. Prog. Phys.* 2008, 71, №036601, 1–79.
4. Коровин В.М. Влияние магнитного поля с винтовыми силовыми линиями на капиллярную неустойчивость конфигурации магнитных жидкостей с цилиндрической поверхностью раздела, окружающей токонесущий проводник. *ЖТФ*. 2006, **76**(8), 1–8.
5. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Воронина Н.В., Егорова Е.В. Об осцилляциях и спонтанном распаде заряженных жидких струй. *ЭОМ*. 2006, **42**(6), 23–34.
6. Shiryaeva S.O., Grigor'ev A.I. On the Stability of a Bending Mode of a Charged Jet of Viscous Dielectric Liquid with the Ultimate Electroconductivity in a

Collinear Electric Field**.** *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(2), 132–138.

7. Grigor'ev A.I., Voronina N.V., Shiryaeva S.O. Degenerated Internal Nonlinear Resonance Interaction of the Waves on the Surface of an Uncharged Dielectric Jet in a Longitudinal Electrostatic Field. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(3), 235–241.
8. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. О возможности зажигания коронного разряда в окрестности нелинейно-осциллирующей во внешнем электростатическом поле электропроводной капли. *ЖТФ*. 2005, **75**(7), 40–47.
9. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. О коронном разряде у поверхности нелинейно-осциллирующего во внешнем электростатическом поле слоя воды на поверхности тающей градины. *ЭОМ*. 2010, **46**(2), 41–49.
10. Коромыслов В.А., Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жигалко Ю.Н. Нелинейный расчёт напряжённости электрического поля на поверхности тающей градины в условиях грозового облака. *ЖТФ*. 2011, **81**(4), 35–44.
11. Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О. Нелинейный расчёт напряженности электрического поля в окрестности заряженной струи, движущейся относительно материальной среды. *ЭЖ «Исследовано в России»*. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2012/010.pdf. 2012. С. 150–159.
12. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1987. 592 с.
13. Григорьев А.И. Электростатическая неустойчивость сильно заряженной струи электропроводной жидкости. *ЖТФ*. 2009, **79**(4), 36–45.
14. Александров А.Ф., Бычков В.Л., Грачев Л.П. и др. Ионизация воздуха в околокритическом электрическом поле. *ЖТФ*. 2006, **76**(3), 38–43.

Поступила 04.05.12

Summary

Calculation is made of the electric field intensity of a self-charge in the vicinity of a continuous cylindrical jet of a liquid on the surface of which the waves with finite amplitude of an arbitrary symmetry are running.

Keywords: jet, charge, field strength, nonlinear capillary waves, corona discharge.

Экспериментальное исследование истечения заряженных капель и струй

А. И. Жакин, П. А. Белов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Юго-Западный государственный университет", ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация, e-mail: zhakin@mail.ru

Приводятся экспериментальные данные по формам и электрическим характеристикам струй воды, этилового спирта, глицерина и касторового масла в зависимости от прикладываемого внешнего высоковольтного напряжения. Показано, что динамика истечения заряженных струй определяется проводимостью жидкости, ее вязкостью и поверхностным натяжением, а также распределением поля и объемного заряда в воздухе. Результаты исследований изложены в виде карты режимов истечения.

Ключевые слова: электрическое поле, электрический ток, электрод, жидкость, струя, капля, заряд, поверхностное натяжение, вязкость.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

При обращении тангенциальной составляющей поля на поверхности жидкости в ноль возможно ее равновесное состояние, которое достигается при плоской, цилиндрической и сферической геометриях, то есть в случае жидких слоев, цилиндрических струй и капель (пузырей). Описание поведения свободных поверхностей при различных геометриях, проводимостей и вязкостей жидкостей как в постоянных, так и в переменных полях дано в различных обзорах (например, [1–3]) и монографиях (например, [4–6]). Результаты исследований показывают, что поведение поверхности существенно определяется проводимостями контактирующих сред. Поэтому целесообразно выделять различные классы ЭГД задач. Общепринята следующая схема. Вводят время релаксации объемного заряда $\tau_e = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma_*$, где σ_* – характерное значение проводимости, включая поверхностную. В то же время в динамических задачах всегда есть характерные времена τ_0, определяемые периодами собственных колебаний. Если $\tau_e << \tau_0$, то поверхность можно считать эквипотенциальной, при $\tau_e \geq \tau_0$ необходимо учитывать поверхностную проводимость. Характерные значения τ_e типичных жидкостей, контактирующих с воздухом, и τ_0, определяемых гравитационными $\tau_g = \sqrt{\lambda/(2\pi g)}$ и капиллярными $\tau_c = \lambda\sqrt{\lambda\rho/(2\pi\alpha)}$ волнами при комнатных температурах, представлены в таблице (λ – длина волны). Периоды колебаний гравитационных возмущений оцениваются как $\tau_g = 4\cdot10^{-3}$ с (λ = 1 мм) и $\tau_g = 1{,}3\cdot10^{-2}$ с (λ = 1 см).

Из таблицы видно, что можно выделить два класса задач. В первом классе задач заряд релаксирует очень быстро, то есть $\tau_e << \tau_0$, поэтому в данном случае выполняется приближение идеального проводника. Условие $\tau_e << \tau_0$ выполняется, например, для жидкостей, имеющих проводимости воды ($\sigma \geq 10^{-7}$ См/м) и выше. Причем заряды распределяются только по поверхности, следовательно, эти задачи естественно назвать приближением заряженной поверхности. Процессы с быстрой релаксацией зарядов достаточно широко распространены в природе и нашли применение в современных технологиях, поэтому рассмотрим основные закономерности поведения заряженных поверхностей. Для любой заряженной поверхности, находящейся в равновесии, существует критическая напряженность E_*, такая, что при $E < E_*$ поле стабилизирует ее. Это означает, что электрическое поле подавляет все малые возмущения. При превышении поля $E > E_*$ имеет место неустойчивость поверхности с дальнейшей, довольно сложной нелинейной эволюцией, приводящей либо к образованию нетривиальных поверхностных форм, либо к диспергированию жидкости.

Ко второму классу относятся задачи с конечным временем релаксации зарядов $\tau_e \geq \tau_0$, когда необходимо учитывать не только объемную, но и поверхностную проводимость. В качестве примера назовем задачи о диспергировании жидких углеводородов, получение тонких полимерных нитей или капилляров и т.д.

Подводя итог, отметим, что для объяснения поведения свободной поверхности в электрическом поле необходимо применять более точные физико-химические модели, в частности учитывать динамику поверхностных зарядов и наличие токов, текущих вдоль струй или сквозь капли или мениски.

© Жакин А.И., Белов П.А., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 25–34.

Характеристики типичных диэлектрических жидкостей

Жидкость	ε	σ, См/м	ρ, г/см^3	α, дн/см	τ_e, сек	τ_c, сек	
						$\lambda \le 0{,}1$ мм	$\lambda = 1$ мм
Водопроводная вода	81	10^{-5}	1	72	$7\cdot10^{-5}$	$\le 4{,}7\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$
Глицерин	56	10^{-5}	1,26	59,4	$5\cdot10^{-5}$	$\le 6\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-3}$
Спирт этиловый	28	10^{-6}	0,79	28,5	$2\cdot10^{-4}$	$\le 6{,}6\cdot10^{-5}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$
Нитробензол	31	10^{-6}	1,2	43,9	$3\cdot10^{-4}$	$\le 2\cdot10^{-5}$	$6{,}6\cdot10^{-4}$
Нефть	2,2	10^{-10}	0,8	26	0,19	$\le 7\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$
Бензин	2,2	10^{-10}	0,7	28	0,19	$\le 6{,}5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-3}$

Отметим также, что эта точка зрения не нова. Ее высказывали, например, авторы [7], исследовавшие электростатическое диспергирование жидкостей с помощью ПАВ, увеличивающих поверхностную проводимость. Такой же точки зрения придерживались в [8], где исследовали вращение цилиндрических тел в слабопроводящих средах (в том числе и в воздухе) во внешнем однородном электрическом поле, перпендикулярном оси симметрии.

Хотя изучению заряженных струй посвящено большое число работ, в экспериментальном плане закономерности истечения изучены слабо.

Для примера укажем работы по распылению [9–14], устойчивости [6, 15–22], стабилизации и управлению [23–30] заряженных струй. Следует отметить, что экспериментальные работы, как правило, тесно связаны с техническими приложениями, в которых главное внимание уделяется диспергированию струй на однородные капли малого размера [31–33], что важно, например, для электрокаплеструйных технологий [34–36] либо получения тонких нитей или капилляров [37, 38].

В данной работе излагаются экспериментальные результаты по воздействию электрического поля на тонкие цилиндрические струи диаметром 1 мм, вытекающие вертикально из медного капилляра, при плавном изменении напряжения от нуля до величины, при которой струя распадается на капли. Рабочие жидкости выбирались таким образом, чтобы охватить широкий диапазон проводимостей – от случая быстрой релаксации заряда $\tau_e << \tau_0$ (водопроводная вода, глицерин, этиловый спирт) до медленной релаксации $\tau_e \ge \tau_0$ (касторовое масло). В силу важности предельного случая $\tau_e << \tau_0$ жидкости выбирались таким образом, чтобы при одинаковой проводимости можно было бы проследить влияние вязкости (например, пара вода – глицерин) или поверхностного натяжения α (при одинаковых проводимостях и вязкостях, но различных α, например, пара вода – этиловый спирт). Все эксперименты проводились при отрицательной полярности струи. Выводы нашего анализа не только дополняют результаты предыдущих исследований [7, 9, 13–40], но и во многом изменяют сложившиеся представления (например, [7]), которые мы укажем по ходу изложения результатов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследование данных режимов под действием электрического поля производилось на установке, представленной на рис. 1. В качестве катода выступали тонкостенные капилляры *2* с внутренними диаметрами d = 1 мм и 2 мм, а анодом служило медное кольцо *1* диаметром D = = 13,5 мм, изготовленное из проволоки диаметром 2,3 мм. Расстояние между верхним краем капилляра и кольцом H поддерживалось равным 23–30 мм. Истечение струи из капилляра осуществлялось под действием гидростатического давления за счет разности высот колбы *11* и кончика капилляра. Электрическое поле между капилляром и кольцом создавалось высоковольтным источником *5*, а разрядный ток контролировался цифровым микроамперметром *6*. Для защиты от пробоя микроамперметр подключался к ограничительному сопротивлению *7* и искровому разряднику *8*. Видеоизображение струй производилось высокоскоростной цифровой камерой *10* (скорость съемки – до 1000 кадров в секунду) с использованием осветителя *4* и увеличительной оптической системы *9*.

Определение скорости истечения осуществлялось с использованием покадровой разверстки. Именно в скоростном режиме 480 кадров/с каждый кадр снимается за Δt = 1/480 с. Определяя смещение поверхности струи Δz в двух последовательных кадрах, находим скорость истечения $V = \Delta z/\Delta t$. В то же время в силу небольшой длины капилляра (1 см) скорость истечения можно вычислить по формуле Торричелли $V = \sqrt{2gH}$. Например, для H = 10 см находим V = 1,4 м/с, что согласуется с экспериментальными результатами измерения скоростей в режиме струйного истечения.

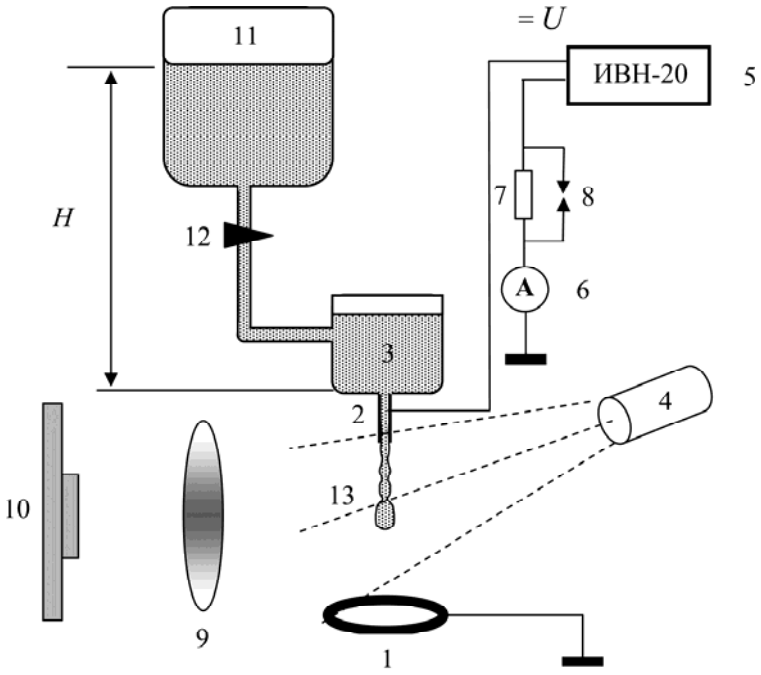


Рис. 1. Установка по исследованию истечения заряженных струй: 1 – проволочное кольцо; 2 – капилляр; 3 – кювета с исследуемой жидкостью; 4 – осветитель рабочей зоны; 5 – высоковольтный источник питания; 6 – микроамперметр; 7 – ограничительное сопротивление; 8 – искровой разрядник; 9 – увеличительная оптическая система; 10 – видеокамера; 11 – накопительная колба; 12 – регулирующий расход зажим; 13 – заряженная струя.

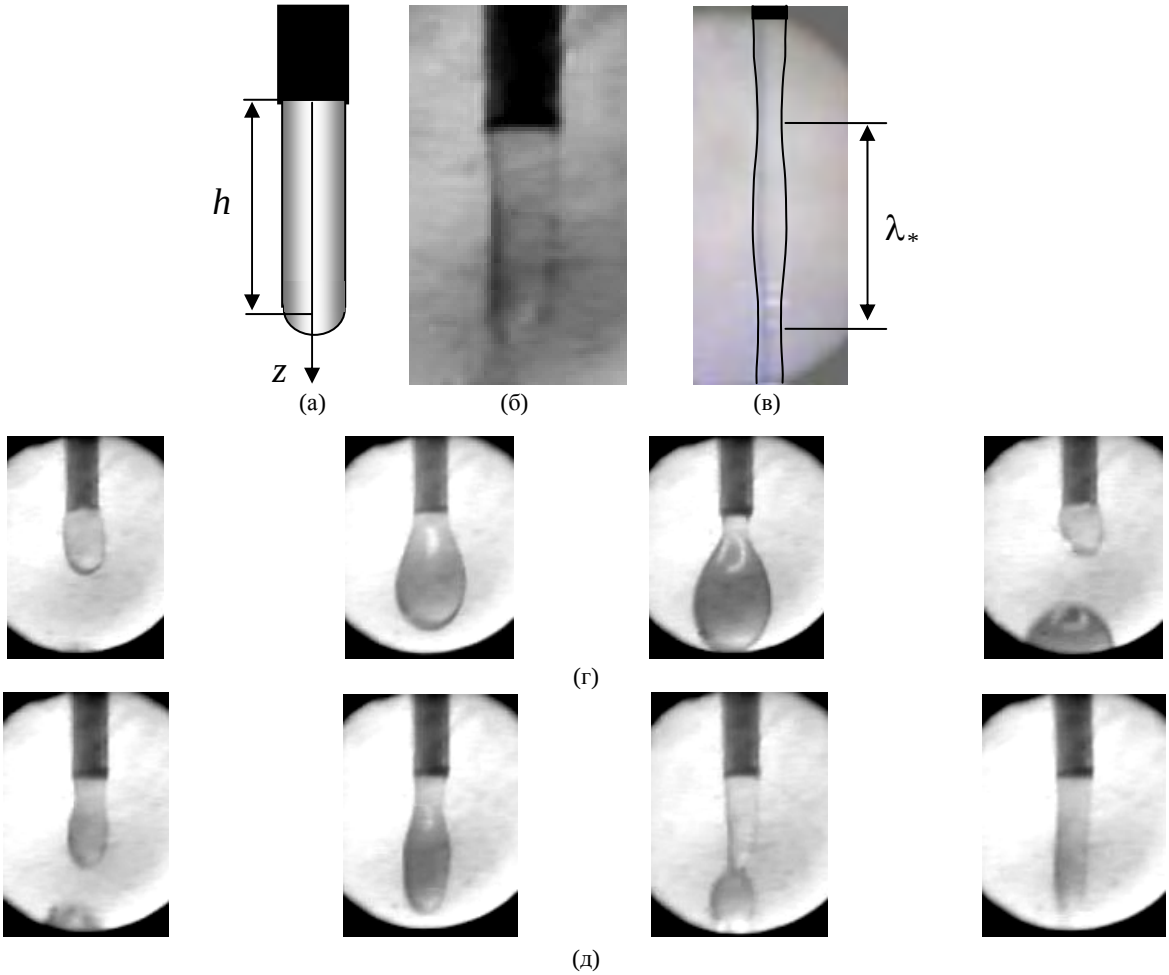


Рис. 2. Режимы истечения незаряженных струй: (а) – модель, основанная на экспериментальном истечении (б); (*в*) – струйные истечения с релеевской неустойчивостью; (*г*) – капельное истечение ($V \sim 1{,}5$ см/с), временной интервал между кадрами $\Delta t = 10^{-2}$ с; (*д*) – переход капельного истечения в струйное ($V = 3$ см/с), временной интервал между кадрами $\Delta t = 5 \cdot 10^{-3}$ с.

РАСЧЕТ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Эксперименты показали, что воздействие поля существенно зависит от скорости истечения. При отсутствии поля можно выделить три режима истечения: в виде последовательности капель (капельное истечение, скорость истечения $V \le$ (3–4) см/с), переходной режим (3–4) см/с $\le$ $\le V \le$ (10–15) см/с и в виде цилиндрических струек (струйное истечение, $V \ge 15$ см/с). Для выявления условий, при которых реализуются эти режимы, рассмотрим следующую упрощенную модель (рис. 2а), основанную на экспериментальных данных (рис. 2б). Будем считать, что струя вытекает с постоянной скоростью V, имеет цилиндрическую форму радиуса R, заканчивающуюся сферическим мениском такого же радиуса R, и длину h. Тогда уравнение движения материального цилиндрического объема как целого запишется в виде

$$\frac{d}{dt}\int_{V(t)} \rho \mathbf{V} \mathrm{d}V = -\int_{S(t)} p\mathbf{n}\mathrm{d}S + \int_{V(t)} \rho \mathbf{g}\mathrm{d}V, \qquad (1)$$

где $V(t)$, $S(t)$ – материальный объем и ограничивающая его поверхность; $\mathbf{n}$ – внешняя нормаль к $S(t)$.

Используя формулу Лапласа для скачка давления на полусфере $p = p_0+2\alpha/R$ (p_0 – атмосферное давление), в рамках сделанных предположений из (1) получаем $\rho gh = 2\alpha/R$. Это соотношение показывает, что при постоянной скорости течения и цилиндрической форме струи капиллярные силы могут удерживать материальный объем только конечной длины независимо от скорости течения. Например, для воды при $R = 1$ мм имеем $h = 14$ мм, что по порядку согласуется с экспериментальными наблюдениями. Длина цилиндрической струи может увеличиваться при достаточно большой скорости истечения, однако в этом случае развивается ускоренное движение жидкости. Это в свою очередь создает возмущения, приводящие к релеевской неустойчивости, которая проявляется в виде осесимметричных волн с отношением длины волны вдоль струи λ_* к диаметру $\lambda_*/D = 4{,}5$ (рис. 2в).

При медленных скоростях истечения цилиндрическая форма истечения не успевает развиваться из-за доминирования капиллярных сил и развития неустойчивости в виде капельного истечения (рис. 2г). С ростом скорости истечения режим капельного истечения переходит в струйный (рис. 2д).

ВОДНЫЕ СТРУИ

Вода и водные растворы относятся к жидкостям с быстрой релаксацией зарядов и сравнительно большим коэффициентом поверхностного натяжения (см. таблицу). Эксперименты выявили следующие закономерности.

РЕЖИМ КАПЕЛЬНОГО ИСТЕЧЕНИЯ

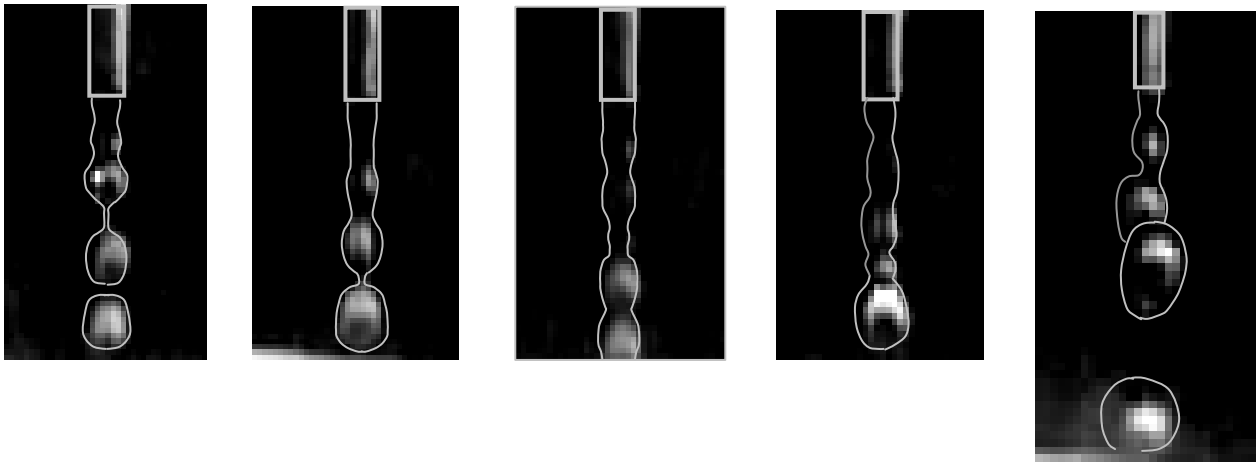
В этом случае, начиная с $U \sim 6$ кВ, капли сливаются так, что при $U \sim 10$–15 кВ формируется струйное течение, которое имеет волновой характер, причем форма струи постоянно меняется (рис. 3). Таким образом, в диапазоне $U \sim 6$–15 кВ электрическое поле стабилизирует истечение. При больших напряжениях $U \ge 17$ кВ происходит дестабилизация течения, которое проявляется в том, что каплеобразование вновь начинается вблизи кончика капилляра. Причем скорость падения капель уменьшается, в результате чего они укрупняются, а за счет кулоновской силы отталкивания начинают разлетаться в разные стороны (рис. 3).

ПЕРЕХОДНОЙ РЕЖИМ

В режиме перехода от капельного течения к струйному появляются новые закономерности влияния поля. Так как скорость истечения в этом случае больше, чем при капельном, то на начальном участке не происходит разрыва струи, а течение имеет волновой характер с амплитудой значительно меньшей, чем при капельном режиме (рис. 4а). При этом длина волны вдоль направления истечения уменьшается с ростом поля, поэтому размеры капель, на которые распадается струя, уменьшаются, а каплеобразование сдвигается выше по течению с ростом поля (рис. 4б). Новым эффектом является винтовой характер истечения при достаточно высоких напряжениях (рис. 4в).

РЕЖИМ СТРУЙНОГО ИСТЕЧЕНИЯ

В этом случае скорости истечения столь велики, что струи имеют цилиндрическую форму при весьма малой амплитуде волнистости (рис. 5). Каплеобразование происходит на конце струи, причем заряженные капли из-за кулоновской силы отталкивания начинают разлетаться в разные стороны (рис. 5а,б). Эти данные позволяют оценить величину заряда капель следующим образом. Как следует из рис. 5, массы капель m приблизительно одинаковы. Так как формы капель близки к сферическим, то в момент образования капли ее заряд будет выражаться как $q_0 = 4\pi R^2 q_S$, где $q_S = \varepsilon_0 E$ – поверхностная плотность заряда, $E = U/R_0$ – напряженность поля на поверхности капли (U – потенциал; R_0 – радиус капли). По мере движения капель их заряд q уменьшается за счет адсорбции ионов противо-

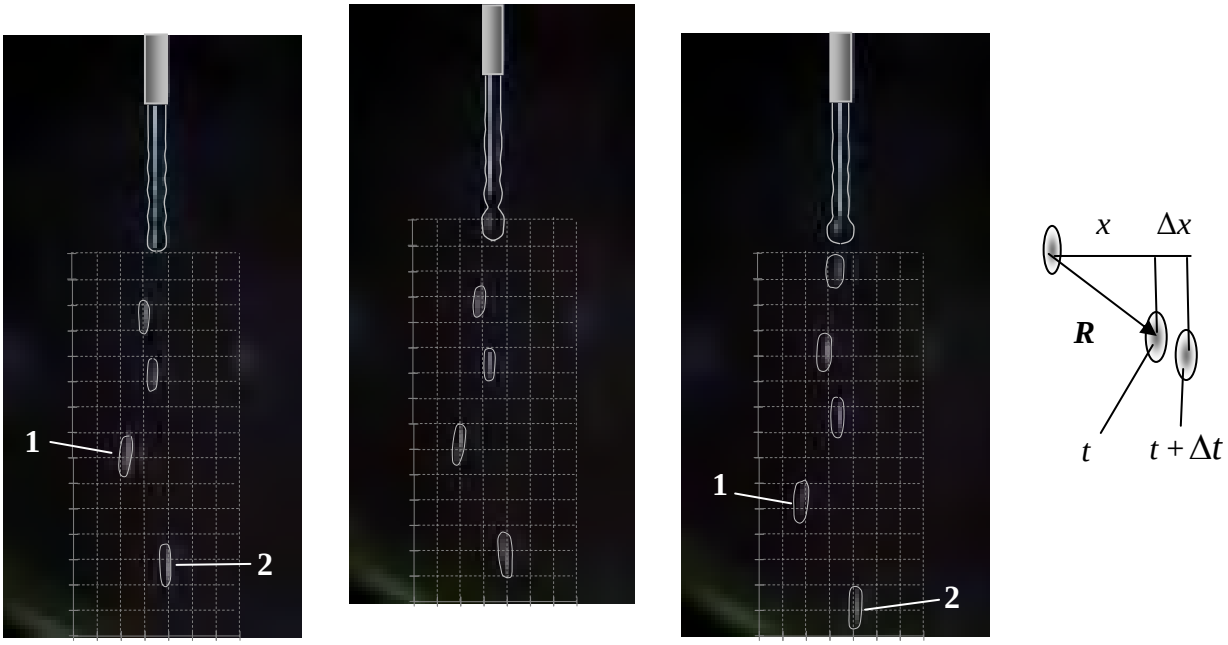


(а) (б) (в) (г) (д)

Рис. 3. Влияние поля *U* (в кВ) на капельный режим истечения:
(а) – 0; (б) – 6; (в) – 10; (г) – 15; (д) – 17.

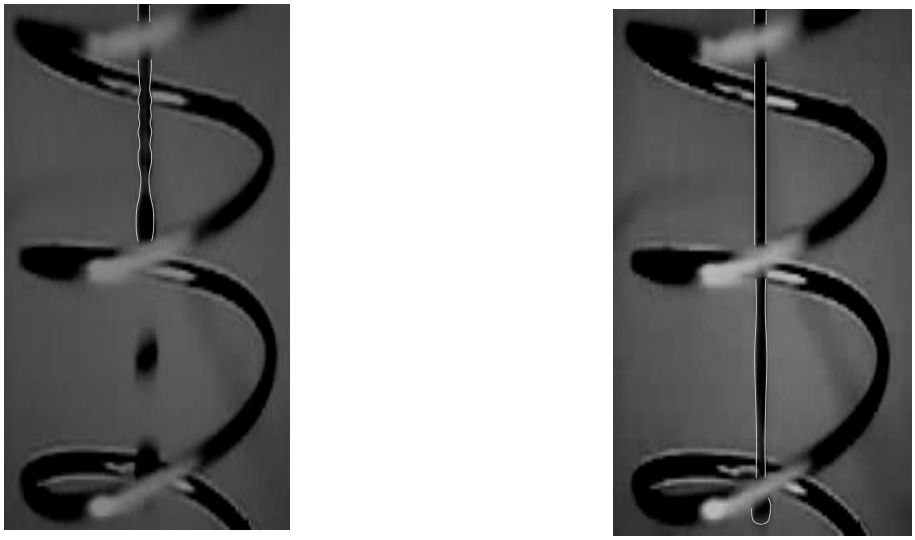
(а) (б) (в)

Рис. 4. Влияние поля *U* (в кВ) при переходном режиме истечения:
(а) – 6; (б) – 10; (в) – 12.



(а) (б) (в) (г)

Рис. 5. Влияние поля при струйном режиме истечения: (а), (б), (в) – последовательные кадры с интервалом Δt = 1/480 сек при *U* = 10 кВ; вытянутые изображения капель объясняются их движением со скоростью ~ 5 см/с, что приводит к формированию треков; (г) – к расчету заряда капель.



(а) (б)

Рис. 6. Стабилизация струи при *U*, кВ: (а) – 0; (б) – 6, *J* = 1,5 мкА.

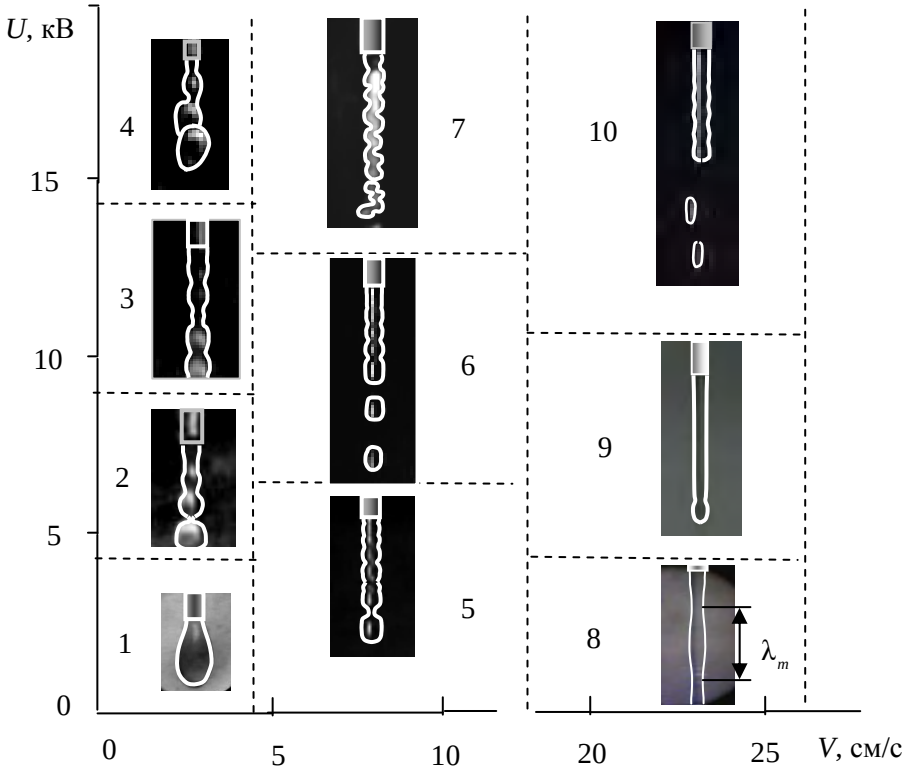


Рис. 7. Карта режимов истечения заряженных струй.
Режим капельного истечения (1–4): 1 – капельное истечение; 2 – переход к волнообразному струйному истечению; 3 – начало дестабилизации; 4 – дестабилизация с укрупнением капель.
Переходной режим истечения (5–7): 5 – стабилизация волнового течения; 6 – дестабилизация; 7 – изгибная неустойчивость.
Струйное истечение (8–10): 8 – релеевская неустойчивость; 9 – стабилизация; 10 – дестабилизация полем.

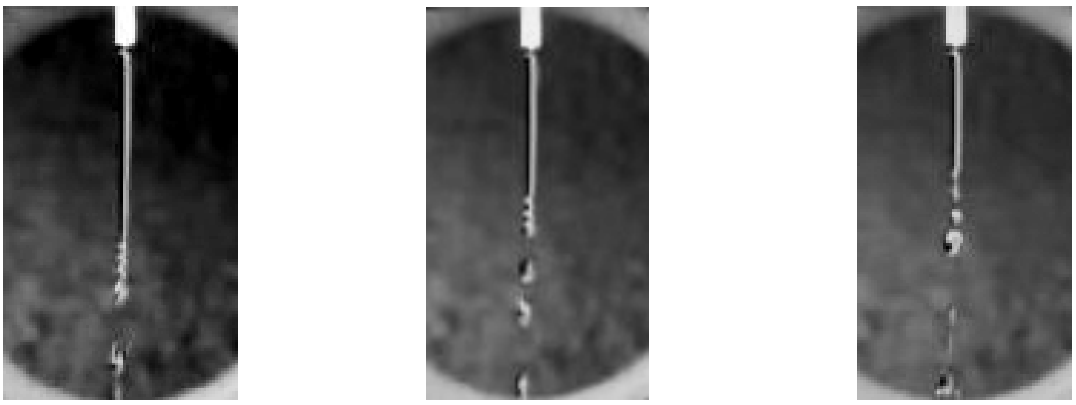
положного знака. Движения близких заряженных капель 1,2, имеющих одинаковый заряд q (рис. 5), описываются уравнением

$$md\mathbf{V} / dt = q\mathbf{E} + q^2\mathbf{R} / (4\pi\varepsilon_0 R^3), \qquad (2)$$

где **V** – скорость капли; **E** – внешнее поле; **R** – вектор, соединяющий капли 1,2, $R = |\mathbf{R}|$. Это уравнение позволяет оценить заряд q следующим образом. Проектируя (2) на направление x, ортогональное оси струи, с учетом того, что в поле **E** преобладает компонента, направленная вдоль струи, получим $mdV_x/dt = q^2x/(4\pi\varepsilon_0R^3)$ (4), где $V_x = dx/dt$, x – расстояние между каплями в ортогональном к оси струи направлении (рис. 5г). Отсюда для относительных смещений Δx на малых промежутках времени Δt получим

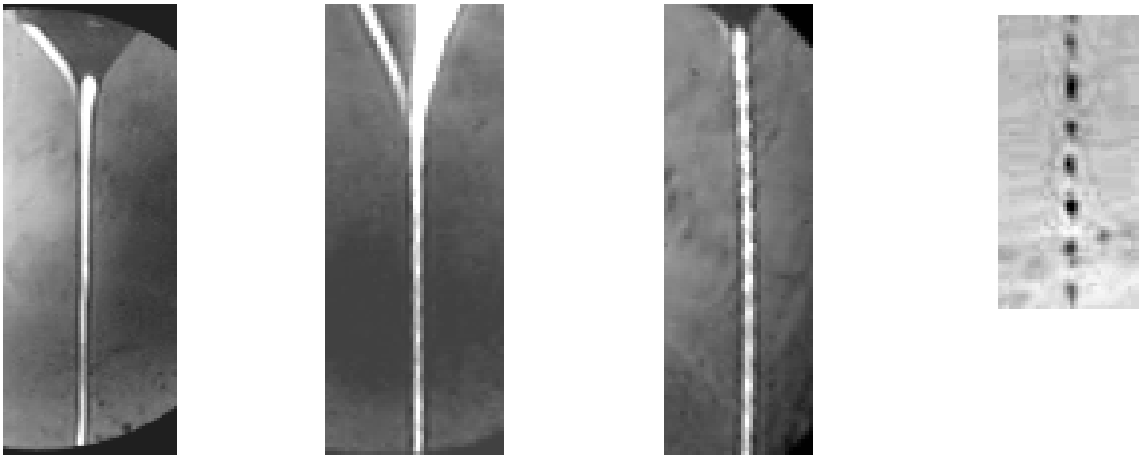
$$\Delta x = \left[q^2 xU / (4\pi\varepsilon_0 R^3 m) \right] \Delta t^2 / 2, \qquad (3)$$

где R, x – соответствующие расстояния в начальный момент времени (рис. 5г).



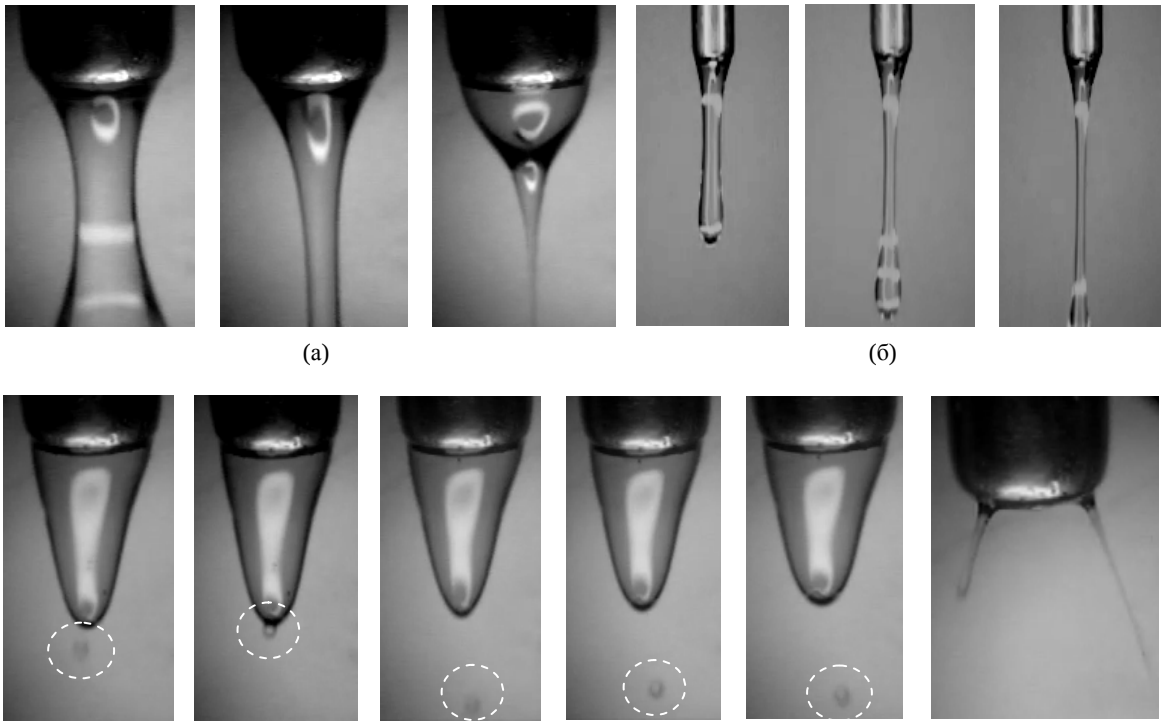
(а) (б) (в)

Рис. 8. Истечение заряженных струй при *U*, кВ: (а) – 5; (б) – 7; (в) – 9.



(а) (б) (в) (г)

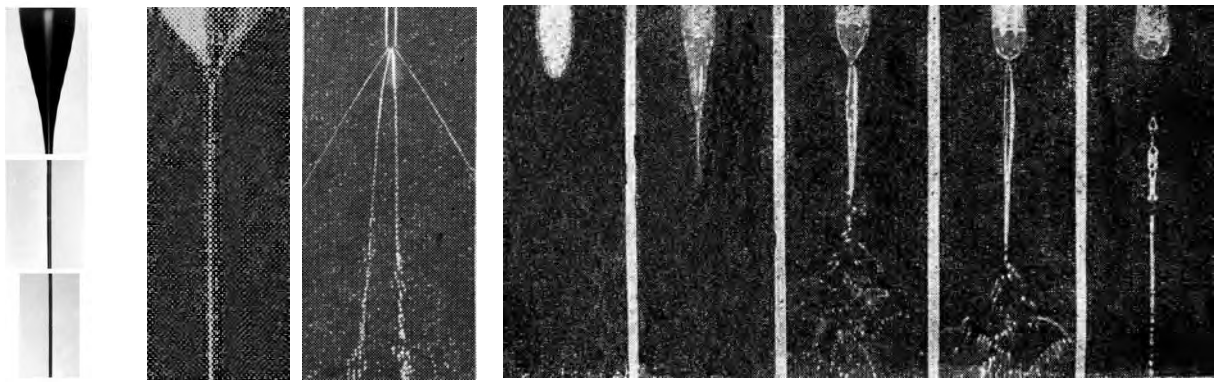
Рис. 9. Истечение струй глицерина: (а) – стабилизация струи на начальном участке, *U* = 5 кВ; (б) – начало развития дестабилизации, *U* = 7 кВ; (в) – *U* = 9 кВ; (г) – распад струи на капли, *U* = 12 кВ.



(а) (б)

(в) (г) (д)

Рис. 10. Влияние поля на различные режимы истечения касторового масла: (а) – без поля (*U* = 0); (б) – *U* = 6 кВ; (в) – возвращение капли сателлита после перезарядки; (г) – двойная перезарядка капли; (д) – полиструйное истечение в сильном поле *U* = 10 кВ.



(а) (б) (в)

Рис. 11. (а) – фотографии участков истечения струи дибутилфталата вдоль силы тяжести из капилляра диаметром 1 мм, второй и третий кадры сделаны на расстоянии 2 и 4 см от кромки капилляра соответственно, средняя напряженность поля между капилляром и противоэлектродом – 56 кВ/см [37]; (б) – струи дибутилфтолата при 12 кВ (слева) и 15 кВ [7]; (в) – последовательные кадры истечения изопропилового спирта при 16 кВ [7].

Полагая U = 10 кВ, R_0 = 0,5 мм, для заряда капли в момент отрыва получаем $q_0 = 4\pi\varepsilon_0 R_0 U = 5\cdot10^{-10}$ Кл. Из рис. 5 имеем: x = 1 мм, $\Delta x \approx 0{,}5$ мм, $\Delta t \approx 1/240$ с, R = 4 мм – и с учетом $m = \rho(4\pi/3)R_0^3$ (ρ – плотность воды) получаем $q = 4{,}5\cdot10^{-10}$ Кл. Таким образом, заряды q_0 и q с точностью ~10% совпадают, поэтому их разлет на начальном участке обусловлен взаимным отталкиванием. Отметим, что специальным выбором электродов можно эффективно стабилизировать струйное течение жидкости (рис. 6).

Результаты экспериментального исследования струйного истечения воды удобно представить в виде карты режимов, на которой показаны область скоростей истечения в капилляре и значения напряженностей полей (рис. 7).

СТРУИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

В экспериментах использовался 96% раствор медицинского спирта, который, как и водные растворы, относится к жидкостям с быстрой релаксацией зарядов (см. таблицу). Отличие заключается в том, что у спирта коэффициент поверхностного натяжения значительно меньше, чем у воды (примерно в 2,5 раза). Поэтому эти эксперименты позволяют проследить влияние поверхностного натяжения на истечение заряженных струй с быстрой релаксацией зарядов.

Результаты наблюдений представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что дестабилизация происходит по отношению к коротковолновым возмущениям вблизи конца струи, тогда как в случае истечения воды – по всей длине струи (рис. 5). Вторая характерная особенность – укрупнение капель за счет их слияния. Этот же эффект наблюдается и в водных струях при капельном истечении (рис. 3).

ГЛИЦЕРИНОВЫЕ СТРУИ

Роль вязкости жидкости на развитие неустойчивости заряженных струй показана на рис. 9 на примере истечения глицерина. Из рисунка видно, что повышение вязкости в докритической области поля может эффективно стабилизировать струю (рис. 9а), а в закритической области развивается неустойчивость по отношению к коротковолновым осесимметричным возмущениям (рис. 9б–г).

СТРУИ КАСТОРОВОГО МАСЛА

Касторовое масло является жидкостью с малым временем релаксации заряда. На рис. 10 представлены результаты экспериментов по истечению заряженных струй. В силу большой вязкости и сравнительно малого поверхностного натяжения в отсутствие поля струя начинает распадаться на капли вблизи кончика капилляра (рис. 10а). Включение поля стабилизирует поверхность струи так, что истечение происходит в виде довольно длинной цилиндрической струйки (рис. 10б). Неустойчивость развивается на кончике струи, при этом образуются мелкие капли сателлиты, которые могут перезаряжаться двумя способами. В первом происходит однократная перезарядка так, что капля возвращается обратно на заряженную жидкость (рис. 10в), во втором имеет место двукратная перезарядка капли, в результате она вначале приближается к жидкости, а затем начинает двигаться от нее (рис. 10г). Эти данные показывают, что вблизи струи имеется биполярное распределение заряда. Наконец, в достаточно сильных полях возможно истечение нескольких струй (рис. 10д).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В экспериментальном плане наблюдаются фрагментарные исследования истечения заря-

женных струй, обусловленные конкретными частными задачами. Например, имеются многочисленные данные по истечению струй, которые в основном связаны с приложениями: полным диспергированием жидкости [7, 9–12] или диспергирование на капли одинакового размера [13–15], наконец, изучения условий стабилизации струи электрическим полем [31, 32, 38]. В теоретических исследованиях используют модели идеальной [13–15, 17, 18, 23–22], вязкой [20–22, 28] жидкостей в линейных [16, 17, 19–22, 24–26], нелинейных [27–31] либо численных [13–15, 23, 33, 35, 37] постановках. Следует отметить, что все вышеперечисленные теоретические исследования основываются либо на модели с мгновенной релаксацией заряда, то есть эквипотенциальности поверхности струи, либо используется упрощенная форма уравнения баланса заряда (см., например, [1, 2]), которая не адекватно описывает взаимодействие поверхности с электрическим полем. Наконец, в инженерных расчетах часто используются статические модели, например [7]. Так как развитие возмущений и, как следствие, диспергирование связаны с неустойчивостью, то выводы, основанные на статике, весьма сомнительны.

В качестве примера экспериментальных работ приведем данные [7, 37] по формам струй некоторых жидкостей, представленные на рис. 11. Из рис. 11а,б видно, что дибутилфталат, обладающий большой вязкостью, как и глицерин, вытекает в виде тонкой струйки. На наш взгляд, этот эффект обусловливается тем, что вязкость демпфирует развитие коротковолновых возмущений. А так как в коротковолновой области электрическое поле подавляет возмущения, то это приводит к тому, что длина устойчивой части струи увеличивается. Из рис. 11в видно, что изопропиловый спирт, обладающий малым временем релаксации заряда и сравнительно малой вязкостью, на начальном участке истечения сохраняет цилиндрическую форму (как и этиловый спирт – см. рис. 8), а неустойчивость развивается только на конце струи в виде мелкомасштабных возмущений, приводящих к образованию мелких капель. К сожалению, авторы [7] не приводят электрические и физические характеристики жидкостей, что затрудняет детальное проведение дальнейшего сравнительного анализа.

В заключение работы отметим, что высказанные физические соображения требуют подтверждения соответствующими теоретическими расчетами, основанными на детальном учете баланса поверхностных зарядов на свободной поверхности, что обусловливает характер взаимодействия поверхности с электрическим полем. В частности, вводить многокомпонентную ионную проводимость и исследовать движение и взаимодействие каждой ионной компоненты, учитывая ударные ионизационные процессы на границе жидкость–газ [40].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности неустойчивости заряженных струй при быстрой (вода, этиловый спирт и глицерин) и медленной (касторовое масло) релаксации зарядов. Показано, что в докритической области $U < U_*$ электрическое поле стабилизирует струю, а в закритической $U > U_*$ – дестабилизирует.
2. Исследовано влияние вязкости и поверхностного натяжения на развитие возмущений при быстрой релаксации зарядов.
3. В закритической области критические длины волн осесимметричных возмущений уменьшаются с ростом поля.
4. Исследовано влияние электрического поля на формы распадающихся струй.
5. Показано, что вблизи тонких струй происходит ионизация воздуха, что приводит к сложному биполярному распределению зарядов вблизи кончика струи, где формируются заряженные капли. Причем вблизи поверхности образуется приповерхностный слой того же заряда, что и полярность электрода, а вне этого слоя – область зарядов противоположного знака.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелчер Дж., Тейлор Дж. Электрогидродинамика: обзор роли межфазных тангенциальных напряжений. *Механика. Периодический сборник иностранных статей*. М.: Мир, 5*129, 1971, с. 66–99.
2. Мелчер Дж. Электрогидродинамика. *Магнитная гидродинамика*. 1974, (2), 3–30.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор). *Изв. РАН. Сер. Механика жидкости и газа*. 1994, (3), 3–22.
4. Zhakin A.I. Electrohydrodynamics: Basic Concepts, Problems and Applications, Kursk University Press, 1996, 133 p.
5. Electrohydrodynamics. *CISM courses and lectures N 380*. Undine, Italy, 1998. 363 p.
6. Саранин В.А. *Устойчивость, равновесие, зарядка, конвекция и взаимодействие жидких масс в электрических полях*. Москва-Ижевск: НИЦ регулярная и хаотическая динамика, 2009. 332 с.
7. Верещагин И.П. и др. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.
8. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979.

9. Попов С.И., Петрянов И.В. К механизму электростатического распыления жидкостей. *ДАН СССР*. 1970, **195**(4), 893–895.

10. Кириченко В.Н. и др. Перенос заряда при электрогидродинамическом распылении жидкости, *ДАН СССР*. 1988, 301(3), 814–817.

11.Кириченко В.Н., Михайлова А.Д., Полевов В.Н. Удельный заряд жидкости в процессах ЭГД-распыления и формирования микроволокон. *ДАН СССР*. 1988, **295**(2), 308–311.

12. Baily A.G. Electrostatic Atomization of Liquids (revue). Sci. Prog. Oxford. 1974, **61**, 555–581.

13. Higuera F.J. Liquid Flow Induced by Ion Evaporation in en Electrified Meniscus. *Phys. Rev*. 2004, **E69**, 266–301.

14. Higuera F.J. Flow Rate and Electric Current Emitted by a Taylor Cone. *J. Fluid Mech*. 2003, **484,** 303–327.

15. Higuera F.J. Current Flow-rate Characteristics of an Electrospray with a Small Meniscus. *J. Fluid Mech*. 2004, **513**, 239–246.

16. Петров Г.И., Калинин Т.Д. Применение метода малых колебаний к исследованию распада струй топлива в воздухе. *Тех. записки МАП*. 1947, **4**, 15–23.

17. Глонти Г. А. К теории устойчивости жидких струй в электрическом поле. *ЖЭТФ*. 1958, **34**(25), 1328–1330.

18. Bogy D.B. Wave Propagation and Instability in a Circular Semi-infinite Liquid Jet Harmonically Forced at the Nozzle. Trans. ASME. *J. Appl. Mech*. 1978, **45**(3), 469–474.

19. Schneider J., Lindbland C., Hendrick Jr. Stability of an Electrified Liquid Jet. *J. Appl. Phys*. 1967, **38**(6), 2599–2606.

20. Michael D., Neil M. Electrohydrodynamic Instability of a Cylindrical Viscous Jet. *Can. J. Phys*. 1969, **47**, 1215–1220.

21. Saville D. Electrohydrodynamic Stability: Effect of Charge Relaxation at the Inter Face of a Liquid Jet. *J. Fluid Mech*. V.48, №4, 1971, p. 815–827.

22. Saville D. Stability of Electrically Charged Viscous Cylinders. Phys. of Fluids. 1971, **14**(6), p. 1095–1099.

23. Canan-Calvo A.M. On the theory of Electrohydrodynamically Driven Capillary Jets. *J. Fluid Mechanics*. 1997, **335,** 165–188.

24. Taylor G.J. Electrically Driven Jets. *Proc. Roy. Soc*. 1969, **A313,** 453–475.

25. Huebner A., Chu H. Instability and Breakup of Charged Liquid Jets. *J. Fluid Mech*. 1971, **49**(2), 361–372.

26. Grossmann S., Muller A. Instabilities and Decay Rates of Charged Viscous Liquid Jets. *J. Phys. B: Condersed Matter*. 1984, **57**, 161–174.

27. Rutland D., Jamerson G. A Nonlinear Effect in the Capillary Instability of Liquid Jets. *J. Fluid Mech*. 1971, **46**(2), 267–271.

28. Новиков А.А. Нелинейные капиллярные волны на поверхности струи вязкой жидкости. *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1977, (2), 179–182.

29. Chaudhary K., Redekopp L. The Nonlinear Capillary Instability of a Liquid Jet. Pt. l. Theory. *J. Fluid Mech*. 1980, **96**, 257–274.

30. Chaudhary K., Maxworthy T. The Nonlinear Capillary Instability of a Liquid Jet. Experiments on Jet Behavior before Droplet Fonnation. *J. Fluid. Mech*. 1980, **96**, 275–286.

31.Кириченко В.Н., Петрянов-Соколов И.В., Супрун И.Н., Шутов А.А. Асимптотический радиус слабопроводящей жидкой струи в электрическом поле. ДАН СССР. 1986, **289**(4), 817–820.

32. Кириченко В.Н., Супрун И.Н., Петрянов-Соколов И.В. Области существования свободных стационарных жидких струй в сильном внешнем электрическом поле. *ДАН СССР*. 1987, **295**(2), 308–311.

33.Герценштейн Я., Мусабеков П.М., Рудницкий А.Я., Уразов Ш.Н. Неустойчивость и распад наэлектризованных капиллярных струй. ДАН СССР. 1989, **306**(5), 1073–1077.

34. Gamero-Castano M., Hruby V. Electric Measurements of Charged Sprays Emitted by Cone-jets. *J. Fluid Mech*. 2002, **459,** 245–276.

35.Lopez-Herera J.M., Canan-Calvo A.M. A Note on Charged Capillary Jets Breakup of Coductive Liquids: Experimental Validation of a Viscous One-dimentional Model. *J. Fluid Mech*. 2004, **501**, 303–326.

36. Безруков В.И. Основы электрокаплеструйных технологий. С.-Петербург: Судостроение, 2001. 488 с.

37. Шутов А.А. *Формирование и зарядка струй, капель и пленок слабопроводящих жидкостей в электрическом поле*. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. Москва: ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2003, 47 с.

38. Reneker D.H., Yarin A.L., Zussman E., Hu H. Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts. *Adv. in Appl. Mech*. 2007, **41**, 43–195.

39. Коженков В.И., Фукс Н.А. Электрогидродинамическое распыление жидкости (обзор). *Успехи химии*. 1976, **45**(12), 2274–2284.

40. Гиневский А.Ф., Дмитриев А.С., Мотин А.И. Неустойчивость капиллярной струи, заряженной в поле коронного разряда. *Электронная обработка материалов*. 1992, (1), 44–48.

Поступила 23.03.12

Summary

Experimental data on forms and electrical characteristics of jets of water, ethanol, glycerol and castor oil, depending on the applied high voltage, are presented. It is shown that the electric field influence depends on conduction, physical characteristics of the liquids (viscosity, surface tension, etc) and space charge in the air. The investigation results are presented in the form of outflow regime map.

Keywords: electric field, electric current, electrode, liquid, jet, drop, charge, surface tension, viscosity.

Электроразрядная технология и оборудование для получения новых углеродных наноматериалов

Н. И. Кускова[a], К. В. Дубовенко[b], С. В. Петриченко[a], П. Л. Цолин[a], С. О. Чабан[b]

[a]*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*
[b]*Николаевский государственный аграрный университет, ул. Парижской Коммуны, 9, г. Николаев, 54010, Украина, e-mail: dubovenko2010@gmail.com*

Предложен непрерывный и безотходный технологический процесс, который состоит из совокупности одновременно осуществляемых операций по электроразрядной обработке углеродной жидкости в реакторах путем воздействия на нее высоких температур и давлений, формируемых плазменным каналом разряда, отбору и разделению продуктов обработки в фильтрующих либо центробежных разделительных устройствах и рециркуляции очищенного сырья в замкнутой гидросистеме. Производимый продукт, в зависимости от применяемого способа отбора и разделения, представляет собой густую пастообразную массу, либо сухую порошковую смесь, содержащую различные модификации углерода – фуллерены, нанотрубки и наноалмазы в количестве до 10% от общего веса. Опытный образец созданного электротехнологического оборудования обеспечивает производительность обработки от 0,02 до 1,5 кг/час, имеет максимальную установленную мощность – 5 кВ·А, удельные энергозатраты составляют от 0,1 до 10 МДж/кг.

Разработан для промышленного применения генератор импульсных токов с микропроцессорным управлением и максимальной по условиям релаксации среды и восстановления разрядного промежутка частотой следования разрядных импульсов 200 Гц. Это открывает возможность обеспечения гибкого регулирования характеристик технологического процесса и сдвига соответствующего диапазона производительности однореакторных систем в область от 0,4 до 30 кг/час.

Технологию дополняет разработанная методика обогащения производимого ультрадисперсного порошка, которая содержит оригинальную последовательность физико-химических методов (магнитное разделение, кислотную обработку, хроматографическую очистку и др.) и позволяет повысить целевую селективность продуктов обработки.

Ключевые слова: электроразрядная технология и оборудование, углеродные наноматериалы.

УДК 537.528:621.762

ВВЕДЕНИЕ

Электроразрядная технология получения углеродных наноматериалов (УНМ) основана на использовании искрового разряда в органической жидкости. При воздействии мощных электроразрядных импульсов в рабочем объеме возникает локальная область высокого давления и температуры, в которой происходит деструкция и разложение молекул органической жидкости с последующим образованием различных видов УНМ. Разряд сопровождается комплексом взаимосвязанных физических явлений: расширением высокотемпературного плазменного канала, излучением волны сжатия–разрежения, формированием гидродинамических потоков, генерированием радикалов и радикальных групп. Осуществляется многоступенчатое преобразование электрической энергии в электромагнитную, тепловую, акустическую, кавитационную и др.

Такая комплексная феноменология электроразрядной обработки усложняет теоретическое описание схемы образования наноструктур (НС) и в то же время создает практически неограниченные возможности по регулированию динамических условий синтеза, позволяет получать известные аллотропные формы углерода и новые функциональные УНМ [1–4].

В работе рассмотрены основы непрерывной, безотходной электроразрядной технологии получения УНМ, отличие которой от ранее предложенных нами способов электроразрядной обработки состоит в использовании проточного режима, когда рабочая жидкость циркулирует в замкнутой гидросистеме.

Предложенная технологическая схема обеспечивает быстрый вывод синтезируемых углеродных наноструктур из плазменной области, что предотвращает их разрушение и повторное попадание в зону разряда.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ

Для определения параметров электроразрядной обработки применялся теоретико-экспериментальный подход. Были учтены соотношения

© Кускова Н.И., Дубовенко К.В., Петриченко С.В., Цолин П.Л., Чабан С.О., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 35–42.

энергий разрыва С–С, С–Н связей в молекулах углеводородов и энергии единичных разрядов, рассмотрены схемы возможных превращений углеводородов, протекающих по свободно-радикальному механизму [1, 2]. Ввиду того, что установление всей совокупности физико-химических превращений, приводящих к накоплению УНМ, представляет собой довольно сложную задачу из-за большого разнообразия возможных реакций с участием активных промежуточных частиц – ионов, электронов и возбужденных молекул, основное внимание уделялось экспериментальным результатам. Проводилась коррекция изменения параметров технологических процессов электроразрядного синтеза УНМ с данными различных физико-химических методов исследования структуры и свойств получаемых при заданных условиях порошков [1–4], результаты которой сведены в таблицу.

Повышение селективности целевого продукта может быть достигнуто комплексированием электроразрядной обработки с электрическим взрывом графитовых проводников, подаваемых в разрядный промежуток. Тогда применительно к задачам синтеза таких наноразмерных модификаций углерода как алмаз, фуллерен и УНТ, единичный разрядный импульс может включать две основные стадии – электрический взрыв (ЭВ) цилиндрического проводника и последующий пробой межэлектродного промежутка. Важной в данном случае становится необходимость обеспечения требуемой формы разрядного импульса с фиксацией таких параметров (см. таблицу, В), как скорость нарастания dI/dt и плотность тока ЭВ j, удельная запасаемая энергия $W_{уд}$.

Перечисленные требования могут быть удовлетворены при выполнении совокупности начальных условий, полученных нами ранее [5, 6] в ходе разработки основ управления процессами электровзрывного и электроразрядного преобразования энергии в углеродсодержащих конденсированных средах.

ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

В качестве сырья в технологии могут быть использованы органические жидкости (при нормальных условиях), представляющие несколько классов органических соединений. Это ароматические углеводороды, спирты, алканы (C_nH_{2n+2}), циклоалканы (C_nH_{2n}), смеси углеводородов различной степени очистки (уайт-спирит, соляровое масло). Выбор той или иной жидкости осуществляется по ряду критериев. Учитываются разновидность УНМ, которую требуется получить, и/или совокупные свойства продукта (например, порошковой смеси), допустимые стоимостные показатели, расход сырья, степень взрыво- и пожаробезопасности, объемы производства и др.

Рассмотрим одну из возможных схем выбора сырья для получения УНМ на основе таких аллотропных форм (и их модификаций) углерода, как аморфный углерод (с различным типом ближнего порядка), алмаз, УНТ, фуллерен и карбин.

Предпочтительней использовать органическую жидкость, в которой степень sp-гибридизации атомов углерода соответствует или близка к степени sp-гибридизации у наноструктуры в целевом продукте (для аморфного углерода – смешанная). Учитывается подобие строения молекулы углеводородной жидкости (или компонентов смеси) структурным элементам скелетной формулы синтезируемых аллотропных форм наноуглерода и количеству атомов в молекуле исходного сырья. Выбор жидкости с указанным подобием строения и большим, при прочих равных условиях, числом атомов должен способствовать минимизации энергозатрат, увеличению выхода и процентного содержания заданных структурных элементов в УНМ.

Частично такая схема подтверждается рентгеноструктурными, спектральными и гравиметрическими исследованиями продуктов электроразрядной обработки жидких углеводородов, относящихся к классам алканов (гексан, додекан), циклоалканов (циклогексан) и смесей (ТС-1 (ГОСТ 10227-86), степень гибридизации – sp^2+sp^3, преобладает sp^2). На основании анализа спектров комбинационного рассеивания, дифрактограмм, результатов расчета структурного фактора, функции радиального распределения атомов и количества полученного нами аморфного углерода (АУ) было установлено следующее. Применяя в качестве сырья ТС-1, АУ содержит преимущественно графитоподобные частицы (максимумы соответствуют атомам углерода, находящимся в sp^2–состоянии), при использовании алканов и циклоалканов – алмазоподобные частицы (максимумы соответствуют атомам углерода, находящимся в sp^3–состоянии). Наблюдается подобие спектров комбинационного рассеивания для образцового алмаза и для материала, полученного из циклогексана, молекула которого пространственно подобна шестизвенному кольцу в структуре алмаза. Выход УНМ по массе (сухой порошок) нелинейно возрастает с ростом числа атомов углерода в молекулах исходной органической жидкости.

Согласно анализу показателей преломления органических жидкостей до и после электроразрядной обработки, а также масс-спектров газов, адсорбированных углеродным порошком, состав органических жидкостей в процессе электроразрядной обработки не изменяется, происходит разложение молекул с последующим образованием твердофазных углеродных наноматериа-

Основные диапазоны параметров электроразрядной обработки

А. Обработка с умеренной энергией единичных разрядных импульсов*							
W_0, кДж	$W_{уд}$, МДж/кг	$f_И$,* Гц	v,* дм^3/мин	W_Σ, МДж/кг		$П^*$, кг/час	
				порошок	паста	порошок	паста
0,05÷0,6	0,03÷0,5	1÷8	до 3	до 100	до 1,5	до 0,05	до 1,5
Б. Обработка с высокой энергией единичных разрядных импульсов**							
1÷10	0,5÷10	0,2÷1	–	до 250	до 50	до 0,25	до 1,25
В. Комплексирование с электрическим взрывом проводника**							
W_0, кДж	$W_{уд}$, МДж/кг	фуллерен, УНТ, нановолокна		УНТ, высшие фуллерены		алмаз, УНТ	
		dI/dt, А/с	j, А/м^2	dI/dt, А/с	j, А/м^2	dI/dt, А/с	j, А/м^2
до 40	1÷200	10^9	$5\cdot10^{11}$	10^9	$5\cdot10^6$	10^{10}	10^9

* Значения указаны для действующей опытной установки непрерывного цикла.
**Значения указаны для экспериментальных установок повторно-периодического режима работы.

лов, выделяются газообразные продукты – водород и низшие углеводороды разной степени насыщенности углеродных связей [1, 2, 4].

Таким образом, любой объем сырья, при условии периодического (или непрерывного) отбора полученного твердофазного УНМ и дегазации, может быть переработан полностью, без остатка и без изменения характеристик продукта, что дает возможность реализовать безотходный технологический процесс.

Существует также немаловажный аспект в вопросе выбора органической жидкости, связанный с ее теплофизическими свойствами (теплоемкостью, температурой кипения и удельной энергией испарения), определяющими динамику закалки углеродных фаз.

ПРОДУКТЫ СИНТЕЗА

Разнообразие состава и свойств электроразрядных УНМ объясняется целевым использованием различных органических жидкостей, режимов непрерывной обработки, конструкционных модификаций электротехнологических узлов, варьированием энергетических параметров и динамических характеристик разрядов. Непосредственный продукт электроразрядной технологии представляет собой сухую или пастообразную смесь порошка различного состава – углеродный нанопорошок, который проявляет совокупные либо селективные свойства: водородосорбционные, электрокинетические, магнитные, антифрикционные и противоизносные.

Исследования сорбционных свойств образцов электроразрядных УНМ, проведенные в Институте проблем химической физики РАН, показали высокую концентрацию в них водорода (более 5 мас.%) [7]. Добавка таких УНМ к магнию при проведении механохимического синтеза улучшает кинетику сорбции водорода и существенно понижает температурные режимы наводораживания. Разработанные на основе УНМ Mg-C нанокомпозиты поглощают свыше 5% водорода при температуре 363 К [8].

Исследования элементного состава УНМ, проведенных в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины методом интегрального рентгено-флуоресцентного анализа, показали, что в полученных при использовании металлических электродов образцах содержится до 10% железа. Величина удельной намагниченности насыщения УНМ, обогащенных атомами и частицами железа, после магнитного разделения и очистки (рис. 2, Магнитные УНМ) достигает значений, близких к типичным ферромагнетикам – 57 А·м^2/кг. Наличие ионов железа в плазменном канале разряда может приводить к формированию эндометаллофуллеренов, также обладающих магнитными свойствами. Применение одного из способов отделения полых фуллеренов от эндометаллофуллеренов, который заключается в использовании полярных растворителей, таких как анилин, показало, что в УНМ содержится до 30% растворимых частиц, которые могут быть эндометаллофуллеренами.

Получены интеллектуальные антифрикционные и противоизносные алмазографитовые наноматериалы, являющиеся перспективными присадками к автомобильным и трансмиссионным маслам [3]. Исследования трибологических свойств таких УНМ показало, что их применение в качестве присадок к маслам для узлов качения и скольжения приводит к уменьшению коэффициента трения (для пары сталь-сталь на 25%), снижению температуры в зоне контакта, стабилизации работы пар трения, уменьшению износа поверхностей трения в 4 раза, их шероховатости – в 2 раза. Модифицирование керамических покрытий наночастицами в процессе микроплазменной обработки в электролитах повышает их износостойкость по сравнению с базовым вариантом в 2–2,5 раза [9], а несущую способность – в 4–5 раз.

Помимо проявляемых свойств, электроразрядные УНМ могут быть классифицированы по типу, форме и размерности структурных элементов. Результаты такой классификации, проведенной согласно [10], а также электронно-микроскопические изображения и условные размеры полученных продуктов ***d*** представлены на рис. 1. Спектр синтезируемых структур ультрадисперсного углерода очень разнообразен – от элементарных НС (фуллеренов, графенов и углеродных нанотрубок (УНТ)) до ультрадисперсных аморфно-кристаллических частиц и кристаллитов, содержащих большинство известных аллотропных форм углерода (графит, ультрадисперсный алмаз (УДА) и фуллерит). Количество УДА в образцах достигает 10% от общего веса [6].

Содержание перечисленных структур подтверждается результатами рентгенофазового анализа более пятисот образцов углеродных порошков, полученных из различного исходного сырья в широком диапазоне варьирования параметров и схем обработки (см. таблицу), анализом ИК- и масс-спектров, насыпной плотности порошков.

ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ОБОРУДОВАНИЕ

Базовое содержание технологического процесса проиллюстрировано схемой (рис. 2а) и сводится к следующему. Органическая жидкость из предварительно заполненного напорного бака (НБ) по трубопроводу *1*, сочлененному с НБ и электроразрядной камерой (РК) при помощи резьбовых муфт *2*, подается в РК. Расход или объемная скорость протока жидкости изменяется запорно-регулирующим клапаном *3*. В РК жидкость поступает через днище и поднимается, проходя сквозь кольцевой зазор, образованный дисковым электродом-анодом *4* и внутренней цилиндрической стенкой РК. В кольцевом зазоре дозированные за счет варьирования скорости протока порции жидкости обрабатываются разрядными импульсами, следующими с определенной частотой.

Ширина зазора, внутренний диаметр РК и толщина дискового электрода выбираются таким образом, чтобы для известных диапазонов частот следования разрядных импульсов и расхода углеводородного сырья, обеспечить в интервале времени между двумя последовательными разрядами полную смену объема жидкости в кольцевом зазоре. При этом необходимо обеспечить условия пробоя промежутка с минимальными потерями энергии на формирование разрядного канала.

Стабилизация частоты, при необходимости, выполняется путем использования для коммутации конденсаторной батареи (*C*) на межэлектродный промежуток управляемого воздушного разрядника (УВР) и высоковольтного задающего генератора.

Разряды в кольцевом зазоре формируются радиально по отношению к оси дискового электрода. Пространственное распределение суммарной энергии, введенной в разрядный промежуток, для большой последовательности импульсов в целом равномерно по всему зазору, что подтверждается результатами следографического анализа эрозионных пятен на электроде, а также визуальными наблюдениями в процессе обработки через прозрачную крышку камеры (рис. 2в). Такая особенность является хорошим эксплуатационным показателем разработанного электротехнологического узла.

Обработанная жидкость, содержащая УНМ, через трубопровод *5* поступает в бак-накопитель (БН), совмещенный с фильтрующим устройством (ФУ). При этом между свободной поверхностью жидкости в БН и сливным наконечником трубопровода *5* расположен воздушный промежуток, что позволяет дополнительно ослабить электрическую и гидродинамическую связь между РК и БН.

Разработанная последовательность технологических операций обеспечивает реализацию как непрерывного, так и повторно-периодического режима обработки.

В первом случае органическая жидкость, уже содержащая УНМ, поступает из БН в ФУ, где за счет выбора и поддержания определенного соотношения площади фильтрующей поверхности и высоты столба жидкости в БН (для каждого сырья и режима обработки индивидуально) выполняются условия баланса между расходом жидкости и объемной скоростью фильтрации.

Выбранный тип, пористость и конструктивно-геометрические параметры фильтрующего устройства обеспечивают полное разделение твердой фракции – синтезированного УНМ и сырья – исходной органической жидкости. Как показали наши исследования, длительная обработка образцов жидкости, отобранных после фильтрующего устройства, на центрифуге (3000 мин$^{-1}$) не приводит к дополнительному выделению осадка. Все же, незначительная часть УНМ, по-видимому, в растворенном состоянии, находится в очищенном сырье, о чем свидетельствует его постепенное окрашивание в процессе длительной непрерывной обработки. Описанная схема позволяет безотходно перерабатывать углеводородное сырье в порошковый продукт, при условии поддержания в гидросистеме минимально необходимого для циркуляции объема жидких углеводородов.

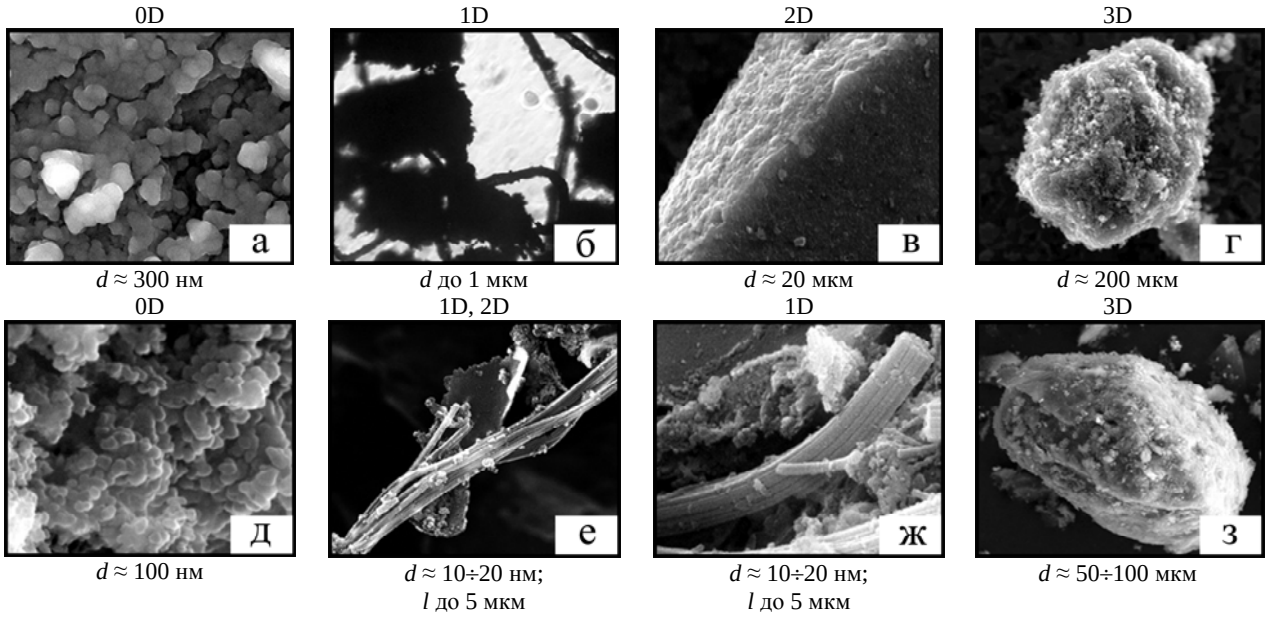
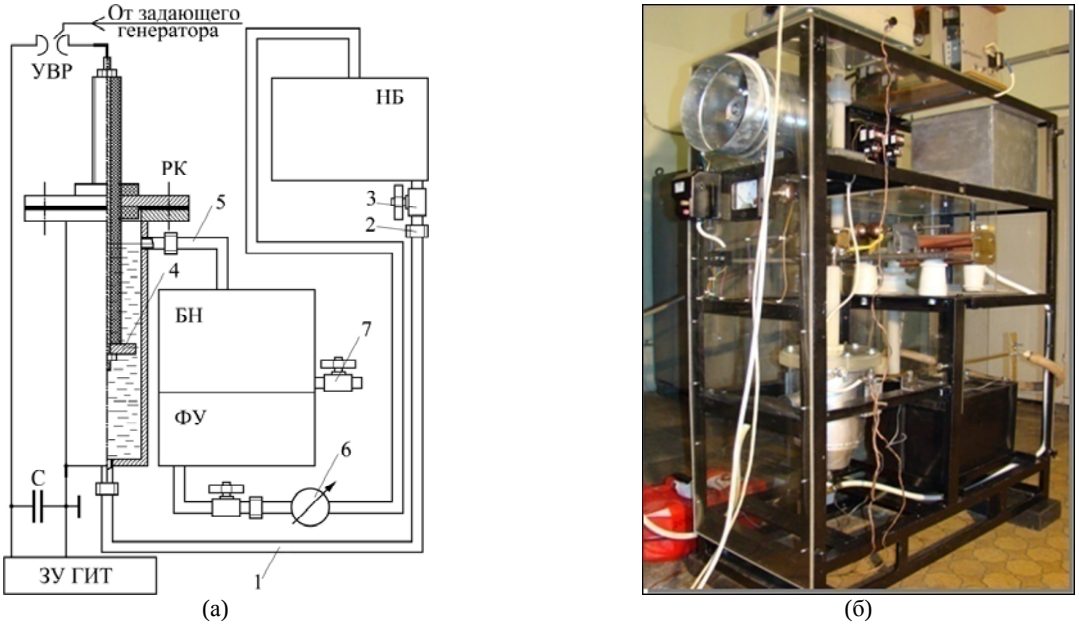
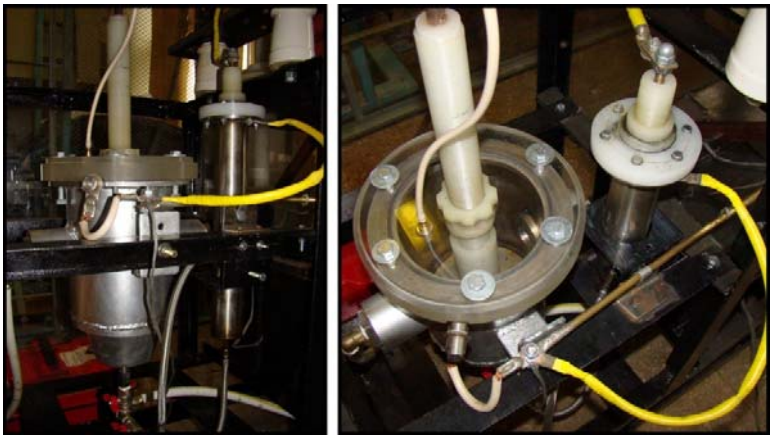


Рис. 1. Микрофотографии частиц УНМ: (а), (д) – скопления частиц; (б) – волокна; (в) – пленки волокон; (г), (з) – эквиразмерные каркасы порошков; (е) – скопления нанотрубок и графеновые листы; (ж) – жгуты, содержащие до 10 нанотрубок.



(а) (б)



(в)

Рис. 2. Схема электроразрядной обработки органической жидкости для получения углеродных наноматериалов (а), внешний вид электроустановки (б) и разрядных камер (в).

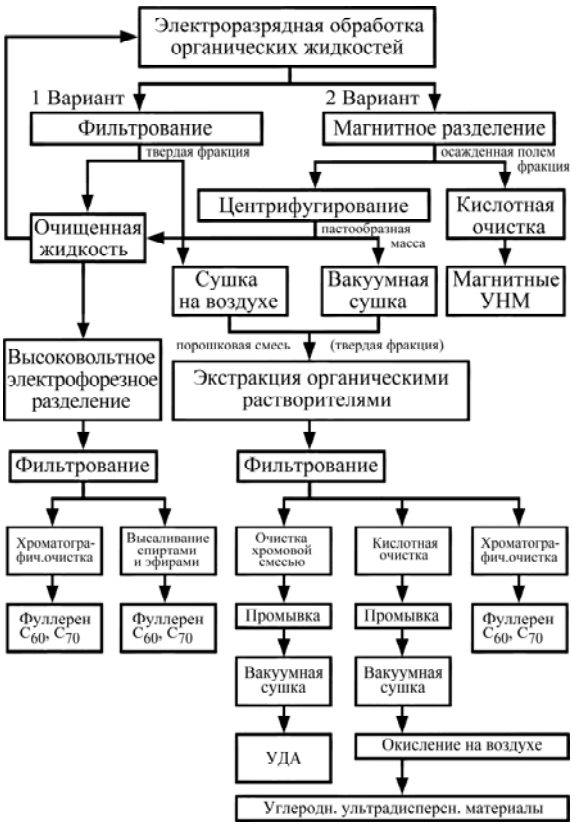


Рис. 3. Последовательность операций по разделению, очистке и обогащению производимых УНМ.

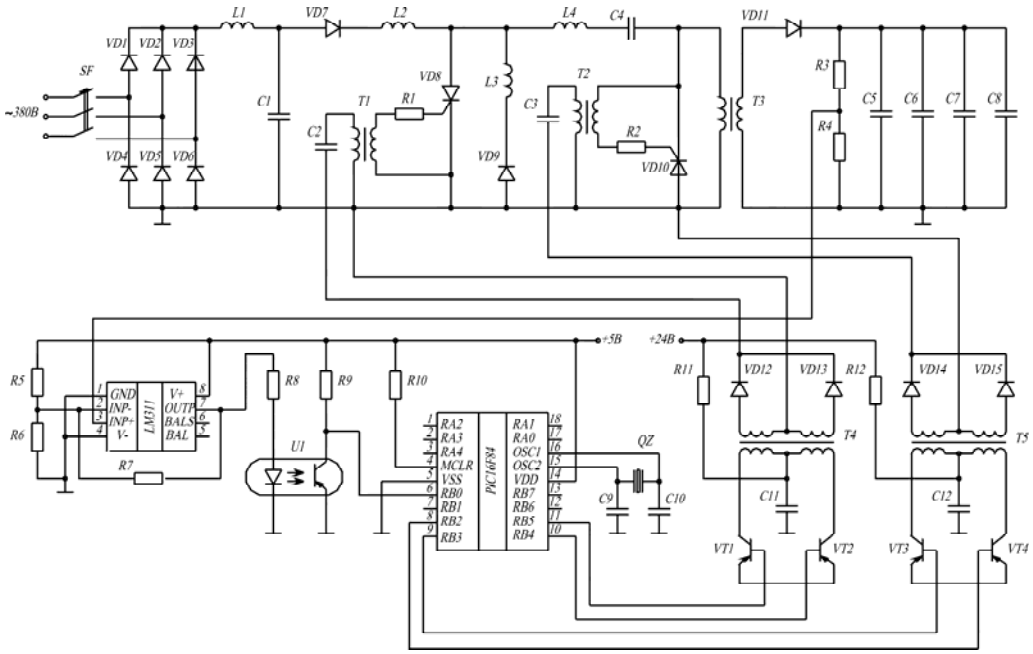


Рис. 4. Схема генератора импульсных токов с программно-задаваемой частотой следования импульсов.

Фильтрующее устройство имеет модульное исполнение, что обеспечивает возможность быстрой замены его фильтрующего элемента. В зависимости от режима обработки осуществляется от нескольких замен фильтрующего элемента на протяжении часа до одной замены в течение нескольких часов работы. Фильтрующие элементы подлежат многократному повторному использованию после сушения на воздухе и отбора сухой смеси порошкообразных продуктов.

Очищенное сырье после ФУ при помощи регулируемого (по напряжению питания) магнитного центробежного насоса с антикоррозионным покрытием рабочих поверхностей *6* подается в напорный бак, замыкая, таким образом, систему рециркуляции жидкости.

Вторая схема реализации технологического процесса используется для получения УНМ в виде густой пастообразной массы и реализуется путем использования высокоскоростной центри-

фуги оригинальной конструкции. Ее применение в ряде случаев целесообразно для электроразрядного получения интеллектуальных антифрикционных и противоизносных углеродных наноматериалов [3]. Отличие схемы состоит в том, что обработанная разрядами органическая жидкость из БН через запорный клапан *7* порциями подается на центрифугу после завершения периода электроразрядной обработки, который прекращается по мере расхода сырья из НБ. После разделения на центрифуге, жидкая фракция поступает обратно в напорный бак, осадок извлекается и, при необходимости, подвергается дальнейшему разделению, очистке и обогащению (рис. 3). Последовательность технологических операций повторяется. Несложно показать, что для такой схемы также может быть реализован непрерывный режим электроразрядной обработки, однако реализация потребует постоянного наличия в гидросистеме электроразрядной установки больших объемов дорогостоящих жидких углеводородов, применения сложной автоматизированной системы управления насосами и центрифугой, обеспечение надежности и устойчивости работы которой в условиях высоковольтных сильноточных разрядов весьма проблематично.

В крышках НБ и БН предусматривается установка штуцеров с улавливателями газа, поскольку процесс обработки сопровождается выделением водорода и различных газообразных фаз углеводорода.

Силовая часть зарядного устройства (ЗУ) созданной опытной электроустановки имеет простую схему и состоит из выпрямителя-трансформатора установочной мощностью 5 кВ·А и сменного блока токоограничивающих элементов в зарядной цепи конденсатора.

Замена блоков позволяет регулировать длительность зарядного процесса и обеспечивает, таким образом, необходимую частоту следования разрядных импульсов. Использование ЗУ с зарядными напряжениями от 10 до 40 кВ и конденсаторной батареи емкостью от 0,05 до 36 мкФ позволяет реализовать все диапазоны параметров непрерывной обработки, представленные в таблице.

Для обеспечения гибкого регулирования частоты следования разрядных импульсов и сдвига соответствующего диапазона производительности однореакторных систем в область от 0,4 до 30 кг/час целесообразно применение импульсно-периодических схем зарядных устройств генераторов импульсных токов [11] с микропроцессорным управлением [12]. Разработанный с этой целью генератор позволяет достичь максимальной по условиям релаксации среды и восстановления электрической прочности разрядного промежутка частоты следования импульсов 200 Гц и предназначен для последующего промышленного применения. Упрощенная схема зарядного устройства генератора импульсных токов, обеспечивающего частотный режим работы, представлена на рис. 4.

В такой схеме конденсатор *C4* через значительную индуктивность *L2*, индуктивность *L4* и трансформатор *T3* заряжается до удвоенного значения выпрямленного напряжения. Коммутация тиристора *VD8* сигналами управления, поступающими с выводов *RB4, RB5* микроконтроллера через двухтактный усилитель на транзисторах *VT1, VT2*, приводит к разряду конденсатора *C4* через первичную обмотку трансформатора *T3*. При этом высоковольтным импульсом на вторичной обмотке трансформатора через высоковольтный диодный столб *VD11* выполняется зарядка конденсаторов *C5–C8* емкостного накопителя. При достижении заданного напряжения зарядки конденсаторов *C5–C8* сигнал с компаратора *LM311* через диодно-транзисторный оптрон поступает на вход *RB0* микроконтроллера и свидетельствует об окончании зарядного процесса. Сигналы с выходов *RB2, RB3* микроконтроллера через второй двухтактный усилитель на транзисторах *VT3, VT4* открывают тиристор *VD10*, который закорачивает первичную обмотку трансформатора *T3*. Цепочка *VD9* с насыщающимся дросселем *L3* способствует быстрому восстановлению тиристора *VD8*, подготавливая его к работе в следующем зарядно-разрядном цикле.

Технологию дополняет разработанная методика разделения, очистки и обогащения производимых УНМ, которые находятся в виде растворимой и нерастворимой частей в обработанной органической жидкости. Оригинальная последовательность операций, представленная на рис. 3, содержит этап разделения аморфных углеродных материалов на разные аллотропные формы углерода или композиты методами центрифугирования, магнитного разделения, фильтрации и высоковольтного электрофореза, а также этап дальнейшей очистки и обогащения полученных УНМ химическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кускова Н.И., Ющишина А.Н., Малюшевская А.П., Петриченко Л.А., Смалько А.А. Получение углеродных наноматериалов в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2010, (2), 72–76.
2. Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Ющишина А.Н. Электроразрядная обработка спиртов с целью получения углеродных наноматериалов. *Электронная обработка материалов*. 2009, (6), 80–85.

3. Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Тихонович В.В., Грипачевский А.Н. Трибологические свойства наноуглерода, полученного электроразрядным методом. *Электронная обработка материалов*. 2009, (4), 30–37.

4. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноуглерода методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2007, (4), 46–52.

5. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Бакларь В.Ю., Иващук Л.И. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(9), 57–62.

6. Кускова Н.И. Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока. *Письма в журнал технической физики*. 2005, **31**(17), 28–34.

7. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Мурадян В.Е и др. О составе и свойствах продуктов электроразрядной деструкции керосина. *Альтернативная энергетика и экология*. 2008, **32**(7), 131–136.

8. Rud A.D., Lachnik A.M., Ivanchenko V.G., Uvarov V.N., Shkola A.A., Dechtyarenko V.A., Ivaschuk L.I., Kuskova N.I. Hydrogen Storage of the Mg-C Composites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, **33**, 1310–1316.

9. Комаров А.И. Комарова В.И., Рудь А.Д., Кускова Н.И. Интенсификация микроплазменных разрядов при формировании керамических покрытий на сплавах алюминия под воздействием углеродных наночастиц. *Физика импульсных разрядов в конденсированных средах: I Международная научная конференция, Николаев, 17–21 авг. 2009 г.: тезисы докладов*. Николаев: КП "Николаевская обл. типография". 2009, 77–79.

10. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. *Наноструктурные материалы*. М.: Академия, 2005. 190 с.

11. Гордеев П.Г., Калинов А.А., Поляков Н.П., Румянцев В.Э. и др. Источник питания мощностью 15 кВт с регулируемым и стабилизируемым напряжением для импульсно-периодических газовых лазеров. *Приборы и техника эксперимента*. 1990, (1), 188–190.

12. Щерба А.А., Дубовенко К.В. *Высоковольтные электроразрядные компактные системы*. Киев: Наукова думка, 2008. 270 с.

Поступила 21.03.12

Summary

A continuous and nonwaste process is proposed, which consists of a set of simultaneous operations on electrical discharge treatment of the carbon liquid in the reactors. The liquid is exposed to high temperatures and pressures generated by the discharge plasma, selection and separation of the processed substance in the filter or centrifugal separation device. Then follows recirculation of the purified material in the closed hydraulic system. The manufactured product, depending on the method used for selection and separation, is a thick, pasty mass, or a dry powder mixture containing various modifications of carbon fullerenes, nanotubes and nanodiamonds in the amount of up to 10% of the total weight. The prototype of the electrical equipment has been buit to provide the processing performance from 0.02 to 1.5 kg/hour. It has the maximum installed power of 5 kWA, and its specific energy consumption ranges from 0.1 to 10 MJ/ kg. The pulsed power source with microprocessor control has been designed for industrial applications. It allows achieving the maximum pulse repetition rate value of 200 Hz, which is limited by the time of the medium relaxation and dielectric strength restoration in the discharge gap. This ensures flexible regulation and a shift in the corresponding processing performance of the single-reactor systems in the range from 0.4 to 30 kg/hour. This technology is complemented with the developed method for enrichment of the produced ultrafine powder. It consists in the original sequence of physical and chemical methods (magnetic separation, acid treatment, chromatographic purification, etc.) and can increase the target selectivity of the processed products.

Keywords: electrical discharge technology and equipment, carbon nanomaterials.

Детализация и общая модель электронной обработки поверхностей заряженных плазмоидов (от атомных ядер до белых карликов, нейтронных звезд и ядер галактик). Часть III. Поведение, модификация и синергетизм плазменных положительно заряженных кумулятивно-диссипативных структур (+*КДС*) при внешних воздействиях

Ф. И. Высикайло

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», ул. Центральная, дом 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия, e-mail: filvys@yandex.ru

Проведен анализ 3D архитектуры кумуляции и диссипации энергомассовоимпульсных потоков в плазменные +КДС при внешнем воздействии на эти структуры дальнодействующего электрического поля. Рассмотрены: 1) взаимодействия внешних электрических полей с квазистационарными положительно заряженными плазмоидами (плазменными +КДС), в которых в результате кумуляции электронов происходит формирование кумулятивных струй высокоэнергетичных электронов; 2) кластеризация отдельных плазмоидов в их регулярные системы – диссипативные «кристаллы» и 3) синергетические эффекты, обусловленные слиянием +КДС.

Ключевые слова: кумуляция, положительно заряженный плазмоид, кумулятивные струи, синергетика, точка либрации-кумуляции, страты, обратное движение катодного пятна.

УДК 537.5

ВВЕДЕНИЕ

От работ Джильберта (врача королевы Англии Елизаветы, 1600 г.) с электроскопом, где *нарушение нейтральности* (***НН***) вызывало отталкивание заряженных пластинок, прошло 413 лет. При этом сохраняется миф о полной нейтральности газоразрядной плазмы в её структурах. Этот миф является ошибкой, препятствующей развитию физики и приборов, в которых применяется плазма. Пора признать, что НН происходит от атомного ядра до скопления галактик и не учет этого приводит к огромному числу ***асимптотических парадоксов*** [1, 2]. Эти парадоксы (несовпадения экспериментальных наблюдений с неполноценными, как их называл А.А. Власов, теориями, пренебрегающими существенными процессами) возникают при пренебрежении дальнодействующим 3D стягиванием заряженных положительным зарядом плазменных кумулятивно-диссипативных структур (+***КДС***) далёкими электромагнитными силами и, в частности, давлением внешних (периферийных) для заряженного плазмоида электронов, захваченных в потенциальные ямы +*КДС* [1, 2]. Далее на базе [1, 2] опишем поведение, модификацию и синергизм +КДС в газоразрядной плазме при воздействиях.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ПЛАЗМОИДОВ

Даже слабое протяжённое НН приводит к самоорганизации кулоновских «зеркал» [1, 2]. Кулоновское «зеркало» постоянно возвращает запертые +*КДС* электроны к её центру [1]. Возвращение электронов в плазменную +КДС приводит к обжатию ими всех компонент плазмы и генерации динамического поверхностного натяжения на всей поверхности плазмоида. Положительные ионы в их синергетическом поле двигаются более медленно, чем электроны, и медленно выметаются из плазмоида, формируя в +КДС подобие ионной решётки. Без внешнего воздействия +КДС, обжатый электронами извне, обязан из-за внутреннего давления электронного газа и объёмного заряда ионной решётки принимать форму шара с постоянным давлением в последнем. При возмущении +КДС наблюдается эллиптическая (рис. 1–3 в [1]), цилиндрическая (рис. 1 и рис. 4 в [1]) или даже плоскостная формы (рис. 4в) в [1]. Эффективной, в плане кумуляции (сбережения) энергии электронов в заряженном аттракторе, является плоскостная форма (страты) [1]. Нескомпенсированные ионы структурируются в ионные газообразные кристаллы. Для их

© Высикайло Ф.И., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 43–57.

описания в плазменной +КДС следует использовать капельную модель (с плотностью объёмного заряда ρ = const), применяемую для описания атомного ядра. При структуризации от размеров плазмоида до атомного ядра ионов возникает *физическая динамическая фрактализация* концентраций, энергий и импульсов электронов на мезо- (макро-) и микроуровнях (атомных размерах). Исследование синергетического взаимодействия и взаимного уравновешивания физических процессов на всех уровнях фрактализации и соорганизации процессов кумуляции и диссипации представляет сложную задачу. Нужны упрощения задачи, но не учитывать НН в плазмоидах, формирование в них ***газообразных ионных кристаллов*** и резервуаров – аттракторов для накопления кинетической энергии свободных электронов нельзя, это является грубейшей ошибкой [1, 2].

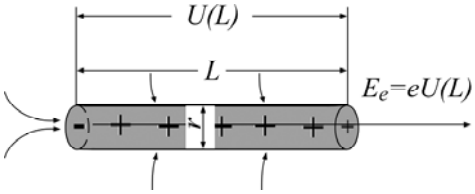


Рис. 1. Плазменная асимметричная андрогинная линейная ($L >> r$) +КДС, кумулирующая в себя электроны (направление их движения отмечено стрелками) и формирующая из них пучок высокоэнергетичных электронов с энергией $E_e \sim U(L)$. Плазменная +КДС может прорастать в сплошную среду как в правую (вперёд андрочастью), так и в левую сторону (вперёд гинной частью). Пучок энергетичных электронов (андроструктура) распространяется только в одну сторону – против поля.

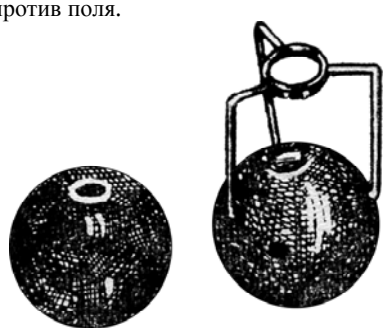


Рис. 2. Конструкции полых сферических катодов, применявшихся в начале прошлого века.

Упрощением для описания +КДС являются обобщённые в [1, 2]: 1) модель Резерфорда – супраатома; 2) капельная модель атомного ядра, в которой плотность нескомпенсированного заряда ρ постоянна; 3) модель Гамова (проникновения α-частицы через потенциальный барьер атомного ядра).

Экстракция энергетичных электронов из плазмоидов используется в полых катодах. Полые катоды имели форму амфор, в которых локализовалось заряженное катодное пятно (***КП***) (рис. 2). Из +КДС–КП внешним полем экстрагировался пучок энергетичных электронов, предионизирующий газ в промежутке. Согласно теореме Гаусса и обобщённой модели Резерфорда-Гамова, максимальные значения напряжённости полей $E \sim \rho R$ достигаются на периферии +КДС с потенциальным барьером $U \sim \rho R^2$ [1]. R – размер плазмоида. Запертые в +КДС электроны имеют максимальную кинетическую энергию $E_e \approx \approx U \sim \rho R^2$ в центре плазмоида (рис. 5*в* и *г* в [1]). Понимание кумулятивных и диссипативных процессов в КП в полых катодах и иных +КДС достигается в последнее время [1–5], хотя эти задачи обсуждались в [6–10]. В 3-й части работы рассмотрим взаимодействия внешних полей с плазменными +КДС. Воздействия будем считать малыми, то есть не разрушающими +КДС. Корректный учёт НН позволяет решить огромное число парадоксов. Эти парадоксы для +КДС приведены в [6]. Решение парадоксов, обусловленных НН, проведём не на базе диффузионных диссипативных структур Пригожина-Тьюринга-Колмогорова или моделей А.В. Гуревича о «загадочном» пробое по трекам Космических лучей, а на базе теории формирования кумулятивных струй (***КС***) электронов из плазменных конвективных +КДС Высикайло [1–4].

ВЫБОР ОБЩЕЙ КОНЦЕПЦИИ В РАМКАХ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Проведём анализ свойств +КДС в слабоионизованной плазме с $\alpha_e = n_e/N \sim 10^{-6}$, где N – плотность газа; n_e – концентрация электронов. Таунсенд доказал, что все процессы переноса, рождения и гибели в слабоионизованной газоразрядной плазме определяются параметром E/N (E – напряженность электрического поля). Параметр E/N определяет и глобальные параметры +КДС [3–5, 7, 8]. Ещё с позапрошлого века можно выделить две концепции при описании структур в такой плазме. К приверженцам первой концепции можно отнести: Л. Леба, утверждавшего, что явления в искре нельзя свести только к тепловому нагреву [6] (изменению только N); И.Г. Кесаева, исследовавшего взрывные процессы в области катодов [9]; А.А. Власова и их последователей, считающих, что в плазменных явлениях имеет место нелинейное взаимодействие электрического поля (***E*** и U) с плазмой. Власов утверждал (в общих чертах), что плазма – это система заряженных частиц, не являющихся свободным газом, а это своеобразная 3D система, стянутая далёкими кулоновскими силами [10, стр. 12]. Мы учтём влияние стягивающих сил и потенциальных стенок ($U(r)$) на кумулятивные процессы в +КДС. Во внешнем поле профили поля определяют визуализацию плазмоидов. Где происходит кумуляция поля (боль-

ше *E*/*N*), там происходит генерация заряженных частиц, возбуждаются атомы и молекулы, поэтому визуально и фотографически наблюдаются светящиеся +КДС (плазмоиды).

Ко второй группе относятся Н.А. Капцов и его сторонники, считающие, что нейтральные плазменные структуры определяются неоднородностями тепловыделения, термической или ступенчатой неустойчивостью или пробоем по трекам космических лучей. По этой концепции *E*/*N* и частота возбуждения газа зависят только от *N*, колебательного возбуждения молекул или возбуждения электронных степеней свободы. Структурная 3D самокумуляция электрического поля в плазменных +КДС в их работах не затрагивается или прячется под словом *пробой*.

Автор не умаляет роль процессов нагрева газа, уменьшающего *N* и тем самым увеличивающего *E*/*N*, определяющего процессы и свечение +КДС. Но доказывает, что в основе самоорганизации +КДС лежат кумулятивные явления. Соорганизация дальнодействующих полей и заряженных компонент плазмы синергетически (совместно) определяет формообразование и жизнедеятельность 3D плазмоидов, а в дальнейшем – и 3D формы нагрева в 3D+КДС. Определение кумуляции в физике плазмы до сих пор не применяется, хотя кумуляция и КС определяют во многом явления, происходящие в +КДС. Экстремальные состояния в среде достигаются через механизмы формирования областей кумуляции энергомассовоимпульсных потоков (***ЭМИП***) [11]. Эти области можно назвать притягателями или аттракторами [1, 2]. В аттракторах происходит кумуляция материи в различных ее проявлениях. При кумуляции параметры активизированной среды достигают критических значений и в этой области часто аттракторы визуализируются [12]. По Я.Б. Зельдовичу: “Кумуляция, то есть концентрация в малом объеме силы, энергии или другой физической величины, представляет собой важнейшее явление природы” [11]. Это удачное определение самофокусировки в экстремальных природных явлениях. В области фокусировки, как результат кумуляции, формируется КС или иная диссипативная (разбрасывающая) структура. В активной фазе фокусировщик и диссипатор (разбрасыватель или КС) работают в диалектическом единстве. Основа всех кумулятивно-диссипативных 3D систем – конвективная динамика. Явления в аттракторах любой природы энергетически подпитываются благодаря постоянной фокусировке радиально схлопывающихся ЭМИП и их трансформации (рис. 1 и в [1] рис. 1–5). В заключение в [11] сказано, что, несмотря на неустойчивость кумуляции в сплошных средах, она остается очень полезной идеализацией, допускающей точные решения и указывающей, как к ней приближаться практически, не рассчитывая, однако, на самофокусировку. В [1–5] и в данной работе автор доказывает, что такая ограниченная самофокусировка кулоновскими силами существует в плазме на всех уровнях размеров +КДС – от фемторазмеров до размеров галактик и их скоплений. Зная о её существовании, можно описать «загадочные» явления, обусловленные формированием плазменных заряженных или поляризованных аттракторов. В плазменной +КДС кумуляцию ионов исполняют возвращающиеся в неё электроны. Они сгребают +КДС к её центру. Кумуляция электронов и формирование КС высокоэнергетичных электронов из +КДС обусловлены нескомпенсированным зарядом +КДС.

ПРОЦЕССЫ, ФОРМИРУЮЩИЕ КОНВЕКТИВНЫЕ +КДС

Основными процессами, формирующими +КДС, являются амбиполярные и не амбиполярные конвективные процессы – КС электронов [13–16]. При различной зависимости подвижностей электронов и ионов от параметра *E*/*N* в плазме появляется амбиполярный дрейф в электрическом поле. Из-за этого дрейфа неоднородности плазмы поляризуются и сносятся к одному из электродов (в зависимости от параметров разряда). Скорость амбиполярного дрейфа плазмы в азоте направлена от катода к аноду и достигает, согласно экспериментам и аналитическим расчётам, до 70 м/с [14–16] (см. рис. 2 в [1]). Это обусловливает возможность формирования ***конвективных*** +КДС с ограниченной кумуляцией ЭМИП (см. рис. 2 в [1]). Конвективные амбиполярные процессы соорганизации потоков различных компонент плазмы в схлопывающиеся амбиполярным дрейфом плазменные +КДС в электрических полях имеют скорости от 10 до ~ 10^5 м/с [3–5, 7, 13–17].

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМОИДОВ С ВНЕШНИМИ ПОЛЯМИ

У свободных электронов в плазменной +КДС во внешнем электрическом поле формируется функция распределения электронов по энергиям (скоростям). При степени ионизации в плазменной +КДС на уровне $\alpha_i \approx 10^{-5}$ существенными становятся электрон-электронные столкновения. При этом возникает мощный энергетический поток в область высокоэнергетичных электронов, которые, получив энергию большую, чем потенциальный барьер +КДС, будут покидать эту потенциальную яму в виде КС высокоэнергичных электронов в направлении, противоположном

напряжённости внешнего электрического поля (рис. 1), питающего цилиндрический плазмоид (+КДС), тем самым увеличивая потенциальный барьер плазмоида (из-за увеличения ρ). Это кумулятивно-диссипативная неустойчивость плазмоида развивается при наличии внешнего энергетического источника питания, способного поддержать функционирование плазменной +КДС при наличии в ней диссипативных процессов, распыляющих энергию и положительные ионы. Постоянно или периодически выводя пучок высокоэнергетичных электронов из +КДС, можно поддерживать структуру (рис. 1) в квазистационарном или импульсно-периодическом состоянии и применять на практике для катализации различных реакций и даже для специальных целей. Такими задачами занимался Н. Тесла и занимаются по сей день США, например на Аляске. При этом на КС электронов может происходить бикумуляция ионных потоков к катоду [2, 3]. Самоорганизация плазменных +КДС, как сообщалось в [1–4], в основном обусловлена различием *инерционных свойств* электронов (с массой m_e) и ионов (с массой $M_i \gg m_e$). Конвективные потоки плазмы обусловлены и нелинейными эффектами [1–5]. Дуальность процессов в +КДС обусловлена тем, что в них имеются два типа локально свободных электронов по величине кинетической энергии E_e: с $E_e < U(L)$ и с $E_e > U(L)$. Слабоэнергетичные электроны с $E_e < U(L)$ – потенциальная энергия электрона в +КДС – не могут покинуть +КДС и являются её частью, определяющей свойства плазмоида – резонатора для электронов. Давление внутри плазмоида определяется давлением именно захваченных им электронов. Электроны с $E_e > U(L)$ покидают +КДС и поэтому не являются постоянной составляющей +КДС. Но они активизируют внешнюю среду, окружающую +КДС. Согласно обобщённой автором модели Резерфорда-Гамова (рис. 1 и рис. 5 в [1]), максимальная возможная энергия запертых в +КДС электронов достигает величины перепада потенциала $U(L)$ на всей +КДС и достигает в молниях нескольких МэВ [6] (рис. 1). Высокоэнергетичные электроны локализуются в центре +КДС (схема, рис. 5 в [1]) и могут выплёскиваться из неё в виде КС при наложении внешнего возмущения, локально разрушающего барьер, запирающий электроны в +КДС (рис. 1).

Классификации 3D плазмоидов и кумулятивно-диссипативных «кристаллов» следуют непосредственно из архитектуры кумуляции и диссипации ЭМИП в +КДС с кулоновским барьером.

В процессах фокусировки выделяют несколько типов симметрии упорядоченных кумулирующих ЭМИП. Возможны кумуляции с: 1) плоскостной, 2) цилиндрической, 3) сферической и 4) конической геометрией (рис. 3) [1]. У регулярных систем из +КДС можно выделить несколько типов симметрии (рис. 4, 5). Время формирования всей +КДС определяется суммой времени t_n, необходимого для прохождения амбиполярных и не амбиполярных сигналов по всем кумулятивным и отталкивательным подструктурам, формирующим смешанный каскад [18]:

$$T = L / V_{aL} = \sum_{1}^{n} L_1 / V_{a1} + L_2 / V_{a2...} + L_n / V_{an}, \qquad (1)$$

где L и V_{aL} – размер и средняя скорость распространения сигналов в иерархичной макроструктуре; L_k и V_{ak} – характерный размер k–й мезоструктуры и скорость амбиполярного сигнала в этой структуре, входящей в каскад (из n структур), соответственно. Формула (1) очевидна в рамках теории каскадной кумулятивной гидродинамики +КДС, но с ее помощью удается объяснить «загадочное» импульсно-периодическое продвижение молнии [4], экспериментальные наблюдения которой приведены в [6, стр. 518]. В [3, 4] рассмотрено несколько типов каскадов. К первому типу каскадов отнесены плоскостные аттракторы (рис. 3–1), формирующие регулярные системы или плазменные плоскостные диссипативные «кристаллы» – страты. Ко второму типу аттракторов в работе [3, 4] относятся цилиндрические аттракторы (рис. 1 и 3–2) с КС, осуществляющие фокусировку и вынос энергетичных электронов из +КДС. К третьему типу отнесены сферические притягатели (рис. 3–3) с КС. Первый и второй типы кумуляции наблюдались в экспериментах с разрядами в сверхзвуке в [4] (рис. 4в [1]).

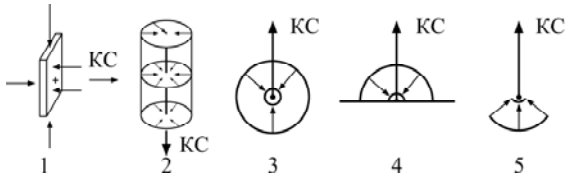


Рис. 3. Схемы геометрической кумуляции: 1 – плоскостной; 2 – цилиндрической; 3, 4 – сферической; 5 – конической. КС – кумулятивная струя.

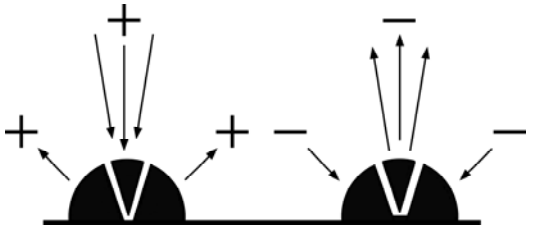


Рис. 4. Два катодных пятна. Стрелками над первым пятном показаны направления потоков ионов, над вторым – электронов. Схемы иллюстрируют бикумуляцию потоков ионов на потоках электронов, выбитых сфокусированным пучком ионов из катода.

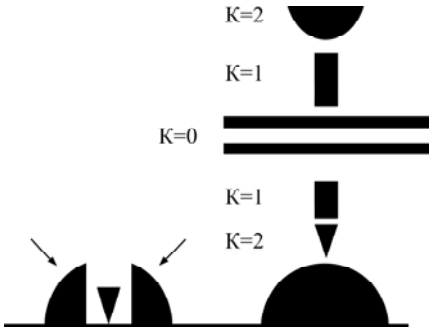


Рис. 5. Два катодных пятна. Стрелками на первом пятне показаны направления кумуляции потока электронов и взрывного роста приведенной напряженности электрического поля [3]. Над вторым пятном приведена компоновка структурированных плазмоидов с различной симметрией (κ = 0 – плоскостная; κ = 1 – цилиндрическая; κ = 2 – сферическая).

ПЛОСКОСТНЫЕ 3D КУМУЛЯТИВНО-ДИССИПАТИВНЫЕ «КРИСТАЛЛЫ»

Плоскостные +КДС (аттракторы), формирующие регулярную систему, называются стратами (рис. 5, k = 0 и рис. 6). Страты формируют регулярные системы из чередующихся светящихся и темных областей [6, 13, 19, 20]. В тёмных областях происходит кумуляция электронов к фокусу – точке кумуляции Высикайло-Эйлера, а в светлых – увеличивается напряжённость поля [13]. Поэтому страты относятся к кумулятивно-диссипативным «кристаллам» [3, 13]. Страты бывают стационарными и бегущими. Парадоксы, связанные с 3D-стратами в наносекундных разрядах из-за формирования точек кумуляции Высикайло-Эйлера, подробно исследованы в [13]. В результате исследований в [13]:

1) выявлены аналоги в небесной механике (исследованные Эйлером, Лагранжем и Рошем), в газоразрядной плазме и полупроводниках в [13]. В аналогах стягивание потоков частиц осуществляется дальнодействующими потенциалами, описываемыми уравнением Пуассона ($\Delta\varphi = \rho$, здесь φ – потенциал, ρ – соответствующая плотность массы или заряда). Потенциальные стенки управляют потоками частиц на расстояниях как в случае гравитации, так и в случае кулоновского поля. Точки кумуляции Высикайло-Эйлера потоков электронов (с напряжённостью электрического поля $\boldsymbol{E} \approx 0$ и большими концентрациями электронов) за +КДС – катодными пятнами – обусловливают формирование фарадеева тёмного пространства между КП и положительным столбом в разрядах [13] (рис. 6а);

2) классифицированы страты и аналитически определены фокусные расстояния плазменных положительно заряженных линз – 3D страт. Доказано, что характерный размер фокусного расстояния положительно заряженной страты (домена электрического поля) $R_F \approx 1/\alpha_i = V_e/\nu_i$ в случае наносекундных разрядов определяется ***эффективным*** первым ионизационным коэффициентом Таунсенда α_i, то есть эффективной ионизацией ν_i и дрейфовой скоростью электронов V_e;

3) установлено, что ***эффективный*** *первый коэффициент Таунсенда* в случае узких (вдоль тока) и широких страт (в ортогональном полному току направлении), когда согласно уравнению Пуассона $\partial E_x/\partial x \approx E_x/l_x \approx \partial E_r/\partial r \approx E_r/l_r \sim \rho$ и $E_r >> E_x$, *определяется* не продольным $E_x \approx l_x\rho$, а *радиальным электрическим полем* $E_r \sim l_r\rho$. У этих страт $l_r >> l_x$, а значит, $E_r >> E_x$;

4) выявлена подавляющая роль периферийной ионизации в процессах формирования узких и широких страт (рис. 6б), обусловленная объёмным зарядом светящихся областей (рис. 6а,б).

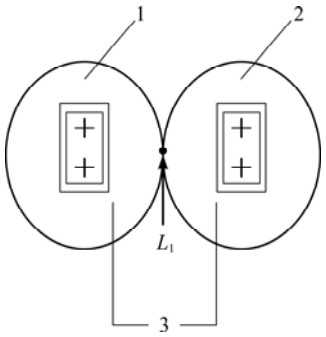


Рис. 6а. Сечение равного потенциала в сечении двух +КДС: катодного пятна и положительного столба. Схема эквипотенциальной поверхности Высикайло-Роша состоит из двух замкнутых (эквипотенциалью) полостей 1 и 2, окружающих катодное пятно 1, например, слева, и положительный столб – 2 – справа (или две положительно заряженные страты) и имеющих общую точку кумуляции потоков электронов L_1 [13]), 3 – область Фарадеева тёмного пространства между +КДС.

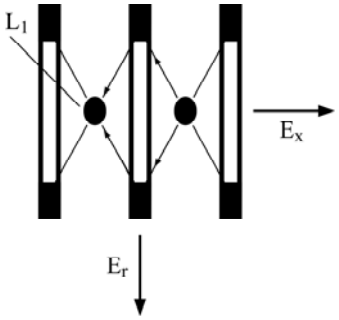


Рис. 6б. Схема кумуляции потоков электронов в области +3D структур – страт [13]. Черными прямоугольниками отмечены периферийные области повышенной ионизации частиц газа. Фокусы L_1 являются аналогами точек либрации (кумуляции) Лагранжа, открытых Эйлером в 1767 г. Стрелками показаны потоки электронов из областей периферийной ионизации в точки их кумуляции L_1.

Волновые колебания тока с частотой ~ 10^9 – 10^{10} Гц наблюдались в однородном многодолинном полупроводнике при приложении к нему сильного электрического поля. Впервые этот эффект наблюдался Джоном Ганном в

1963 г. [21]. *Эффе́кт Га́нна* сразу же был его первооткрывателем связан с ударными волнами электрического поля. Ганн в первых же работах [21, 22] обнаружил зависимость частоты осцилляций тока от поперечного размера полупроводника. Это явно указывало на важность в эффекте Ганна, а значит, и в заряженных стратах, периферийной ионизации и дрейфа электронов (рис. 6б). Однако всюду в численных и аналитических моделях для описания и эффекта Ганна, как и в случае страт, до сих пор ***ошибочно*** применяются 1D модели (с учётом 1D уравнения Пуассона). Об открытии скачков с НН (ударных волн электрического поля) в плазме, аналогичных скачкам Ганна, ударным волнам Маха и ударным волнам магнитного поля Сагдеева, сообщалось в 1985 г. в [5]. Более детальная 1D теория скачков с НН в газоразрядной плазме позднее, в 1986 г., была предложена в [23]. Сравнение экспериментальных профилей поля в области ударной волны, остановленной прокачкой газа (рис. 2 в [1]) с 1D численными расчётами, показало [15], что для моделирования слоя заряда необходимы 3D модели с учётом НН и периферийной ионизации (рис. 6б).

Описаны расслоения Пекарика [19], когда групповая скорость V_g страт равна фазовой V_p и противоположно ей направлена. В [20] указывалось, что такое возможно только при существенной роли смешанной производной. Смешанная производная возникает только при учёте НН (уравнения Пуассона (см. уравнение (7) в [5])):

$$\partial n_e/\partial t + \partial(\nabla \boldsymbol{E}_0/4\pi e)/\partial t + \nabla(\mu_{i0}\boldsymbol{E}_0\, n_e) + \\ +\nabla\{\mu_{i0}\nabla(\boldsymbol{E}_0^2/8\pi e)\} = I_i - R_i\,. \qquad (2)$$

3D уравнение (2) содержит члены, описывающие нелинейные процессы амбиполярного переноса, обусловленные НН. Второй член со смешанной производной ответствен за ***конвективный*** амбиполярный перенос в случае нестационарных явлений. Для стационарных задач этот член равен нулю. Он ответствен за формирование и распространение бегущих неоднородностей (бегущих страт и расслоение Пекарика [19]). Третий член определяет амбиполярный дрейф плазмы как целого и принимает активное участие в формировании неоднородных слоев типа фарадеева темного пространства [3–5, 15–17] и стоячих страт в [24]. Четвертый член ответствен за амбиполярную диффузию, обусловленную НН плазмы [5, 8]. В настоящее время решить уравнение (2) и получить аналитически соответствующие коэффициенты амбиполярного переноса удается только в одномерном случае [5, 8] в рамках плоскостной, сферической и цилиндрической симметрий. В случае плоскостной симметрии

$$\partial n_e/\partial t - \partial \boldsymbol{l}_E \nabla n_e/\partial t + \nabla(\mu_{i0}\boldsymbol{E}_0 n_e) - \\ -\nabla\{\mu_{i0}\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{l}_E\nabla n_e)\} = I_i - R_i\,, \qquad (3)$$

где индекс “0” обозначает, что в этих коэффициентах параметр E/N следует считать в нулевом приближении ($\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0$). Уравнение (3) получено при модификации концентрации ионов n_i на $n_e - \boldsymbol{l}_E\nabla n_e$. Член $\boldsymbol{l}_E\nabla n_e$ возникает из-за НН и учитывает нелокальность n_e к n_i. Здесь l_E – характерный размер изменения поля или концентрации электронов, μ_{i0} – подвижность ионов $\boldsymbol{l}_E = \boldsymbol{E}/4\pi e n_e$ [5, 8]. Уравнение (3) имеет структуру уравнения диффузии (четвертый член), а второй член содержит смешанную производную по времени и координате. Из второго члена можно вычленить амбиполярный дрейф плазмы, обусловленный НН и нестационарностью l_E. Скорость этого амбиполярного дрейфа $\boldsymbol{V}_E = \partial \boldsymbol{l}_E/\partial t$ направлена от анода к катоду, и на стадии ионизационного размножения $V_E \sim I_i\, l_E/n_e = \nu_i l_E$, где ν_i – частота ионизации (прямым электронным ударом или происходящая ступенчатым образом). Если $l_E \approx 1$ см, а $\nu_i \approx 10^4$ с$^{-1}$ (как в условиях экспериментов [15, 16]), то V_E достигает 100 м/с. Расчетов этой скорости, как и объяснения расслоения Пекарика, нет ни в одной работе по стратам [19, 20, 25–31].

Амбиполярная диффузия, обусловленная НН, в [5] была названа диффузией Пуассона. Эффективный коэффициент диффузии Пуассона в одномерном приближении согласно [5, 8] равен:

$$D_p = \mu_{i0}\, E_0\, l_E. \qquad (4)$$

Если классическая, амбиполярная диффузия Шоттки мала, то диффузионные стационарные профили в пространстве обусловлены НН плазмы [1–8, 32]. При решении уравнений переноса часто необоснованно исследователи сравнивают процессы амбиполярного переноса с процессами гибели и рождения частиц. Тем самым при решении сложных задач забывается о фундаментальных различиях задачи Дирихле и задачи Коши. Такие парадоксы называются ***асимптотическими парадоксами***. Они возникают при ошибках в моделировании распределенных (в пространстве) нестационарных заряженных систем. И в этих ошибках кроется суть асимптотических парадоксов, наблюдаемых при моделировании нелокальных процессов в плазме со слабым нарушением её нейтральности.

ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ +КДС И ИХ СВОЙСТВА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

К линейным диссипативным, регулярным системам отнесем системы с трансляционной симметрией, у которых радиальные размеры $r << L$ – продольных размеров (рис. 1). К регулярным

КДС относятся молнии, электрические дуги, длинные разряды и электрические шнуры +КДС) смерчи, водовороты, длинные обобщенные трещины (КДС) с системой ЭМИП и т.д. Прорастают линейные +КДС (рис. 1) как обобщенным притягателем (фокусирующим в себя потоки электронов – гинной подструктурой), так и отталкивателем (КС электронов – андроподструктурой) вперед [3, 4]. В анодонаправленных шнурах электроны выбрасываются в неактивизированную среду, а в катодонаправленных шнурах фокусируются в область более активизированной среды – внутрь плазмоида в гинную часть +КДС (рис. 1). В этом состоит основное отличие анодо- и катодонаправленных молний, электрических дуг и джетов из чёрных дыр (рис. 5 в [2]).

Показательный пример кумуляции при переносе энергии цилиндрическими +КДС с КС электронов – молниями. Из-за проводимости воздуха к земной поверхности ***на площади около 100 км²*** (10^8 м^2) в секунду от облака поступает ток ~1 А. В то же время ток молнии диаметром $3\cdot10^{-2}$м^2 в течение долей секунды достигает 500 кА. Эффективность переноса энергии молнией в 10^{15} раз выше. При этом из-за кумуляции ***радиальные поля*** достигают пробойных значений ~ 2–3 МВ/м, а концентрации электронов возрастают от 10^2 до 10^{13} см$^{-3}$ и более. Молния явное (глазами видное) динамическое кумулятивное явление. В 1937 г. Симпсон и Скарзе измерили градиенты потенциала у поверхности Земли. Они не превышали 300 В/см. Это в 100 раз меньше пробойных значений. Исключения дали измерения, произведённые немедленно после молнии. Этот парадокс давно наблюдается в неоднородных структурах в плазме (*парадокс Симпсона и Скарзе, 1937*). Фокусировка ЭМИП и напряженности поля в +КДС происходит по всей их поверхности (рис. 1), как и в случае трещины в твердом теле, при формировании водостока в жидкости или смерча в воздухе. Энергия элементов в КС во всех перечисленных КДС достигает разницы потенциалов, питающей кумулятивное формообразование (рис. 1).

Контуры плазменной структуры визуализируются в лабораторных условиях, как принято среди экспериментаторов, при установлении на их границе средней энергии электронов на уровне 1 эВ и их концентрации на уровне $10^9 \div 10^{11}$ см$^{-3}$. Если структуры наблюдаются на значительных расстояниях, то эти параметры могут отличаться в сторону увеличения. Пробойные поля в воздухе хорошо известны. Это – 2–3 МВ/(м·атм.) в зависимости от влажности воздуха. Казалось бы, это утверждение противоречит экспериментам (*парадоксу*) *Лауренса и Дённингтона*, описанным в [6]. В этих экспериментах промежуток L = 1 см нагружался U_0 = 30 кВ, пробивался дугой диаметром 0,02 см ($r \approx 10^{-2}$ см) и далее поддерживался при напряжениях нескольких киловольт [6] (пусть будет U_1 = 2 кВ). При этом экспериментаторы на протяжении горения дуги все время наблюдали расширение линий Zn. Расширение соответствовало полям порядка 10^5 В/см, если относить расширение линий Zn на счет расширения линий под действием интенсивных электрических полей благодаря эффекту Штарка. Это *второй парадокс Штарка в дугах* (первый парадокс связан с обратным движением КП в поперечном магнитном поле). Исследователи зациклились на продольных полях, которые существенно не превышали U_1/L ~ 1 кВ/см, и развернули теорию о практически полной (30%) ионизации газа в этой *узкой* дуге [6]. Это были не единственные прекрасно выполненные исследования градиентов потенциала в дугах посредством эффекта Штарка. В 1924 г. *Нагаока и Сигуира* указали на изменяющиеся электрические градиенты потенциала поля вдоль шнура дуги, которые после интегрирования по длине разрядного промежутка привели к напряжениям на электродах, на целые порядки величины превышающим действительно наложенные напряжения (*второй парадокс Штарка в дугах*) [6]. Учет установления радиальных (поперечных) электрических полей, осуществляющих радиальную кумуляцию электронов, которые нагреваются в радиальных полях и осуществляют ионизацию частиц газа в развитой цилиндрической плазменной +КДС (рис. 1), позволяет все поставить на свои места и получить значения электрических синергетических квазистационарных макрополей, кумулирующих к центру дуги (аттрактору для электронов) на уровне $E_г \approx U_1/r$ = 2 [кВ]/0,01[см] = $2\cdot10^5$ В/см. Следовательно, эти значения ***радиальных*** полей и были измерены в экспериментах Лауренса, Дённингтона, Нагаока, Сигуира и др. по эффекту Штарка. Решение *парадоксов Штарка, Симпсона, Лауренса, Дённингтона, Нагаока и Сигуира* в электрических шнурах, дугах и молниях возможно на базе кумулятивной модели автора, в основе которой лежит учёт слабого НН в плазменных +КДС. Эта модель верифицирована сравнением с экспериментами, проведенными в [4]. *Трактовка экспериментов в* [6] *была ошибочной из-за непонимания исследователями кумулятивного характера переноса тока электронов из-за слабого НН в дугах и не учета формирования русел в +КДС для струй высокоэнергетичных электронов (рис. 1).* Аналогичное игнорирование в литературе кумулятивных 3D процессов, обусловленных НН, и определяющей ро-

ли радиальных электрических полей в формировании и жизнедеятельности +КДС в плазме сохраняется практически во всех моделях дуг и молний [25–30].

Рассчитаем концентрацию нескомпенсированных ионов, заряд которых возбуждает в области дуги радиусом r = 0,01 см напряженность радиального синергетического электрического поля величиной $2\cdot10^7$ В/м. Согласно теореме Гаусса для цилиндрической +КДС $n_+ = 2\varepsilon_0 E_r/(er) \approx 2{,}2\cdot10^{19}$ м$^{-3}$ или $n_+ \approx 2{,}2\cdot10^{13}$ см$^{-3}$. Степень ионизации газа, согласно расчетам, порядка 10^{-6} (а не 30%, как предполагалось в [6]). (Структура дуги и электрического шнура (рис. 1) является аналогичной водостоку.) Природа из-за формирования +КДС в миллион раз меньше перетруждается.

Формирование пучков высокоэнергетичных электронов в цилиндрических КДС при наличии внешнего электрического поля происходит даже из-за слабого НН в плазмоиде. НН модифицирует архитектуру внешнего силового поля в разрядном промежутке. Модифицированные электрические поля в свою очередь формируют и структурируют в пространстве и времени +КДС – электронные ускорители (рис. 1, рис. 1–4 в [1] и рис. 5 в [2]). Процесс взаимодействия плазмы и модифицируемого самосогласованного электрического поля нелинейный и трёхмерный. В цилиндрических +КДС этот процесс сопровождается усилением или кумуляцией объемного заряда, генерацией динамического поверхностного натяжения, увеличением частоты ионизации газа прямым электронным ударом, взрывным ростом силового радиального электрического поля, проникающего и кумулирующего в плазменные +КДС, и многими другими явлениями, сопровождаемыми возбуждением новых степеней свободы в +КДС. Из-за эффективности кулоновских электрон-электронных столкновений +КДС одновременно играют роль фокусирующих (кумулирующих) плазменных линз, направляющих и ускоряющих электроны в КС в сторону, обратную напряжению электрического поля. КС высокоэнергетичных электронов со скоростью значительно большей, чем средняя скорость электронов, покидает плазменную +КДС (линзу) (рис. 1). Плазменные +КДС или самоорганизующиеся линейные ускорители (рис. 1) в среде выжигаются процессами ионизации и далее формируются при участии процессов энергообмена и переноса заряженных частиц плазмы в электрическом поле. В формировании электронных ускорителей различной геометрии из-за НН и заключается глубокая *функциональность* +КДС для переноса и ускорения электрических зарядов до энергий перепада электрического потенциала $E_e \sim eU$ (рис. 1). Экспериментальные наблюдения, подробно описанные в [6], позволяют сделать вывод, что в плазменных +КДС действительно формируются два типа электронов: 1) слабоэнергетичные электроны, фокусирующиеся в +КДС, и 2) высокоэнергетичные электроны, формирующиеся в пучок и упорядоченно покидающие +КДС по самоорганизующемуся кумулятивному руслу (рис. 1) или через точки либрации Высикайло-Эйлера (рис. 6,а,б и рис. 1 в [1]). При этом скорость обострения электрического поля или скорость изменения заряда плазменных структур определяется не средней скоростью электронов (слабоэнергетичными электронами), а скоростью высокоэнергетичных электронов в КС. Не учет этого фактора, влияющего на обострение электрического поля, обусловливает *очередной парадокс* в численных расчетах, моделирующих процессы переноса в +КДС. Разметка пространства +КДС может происходить в виде пульсаций или страт в продольном направлении с формированием КС из высокоэнергетичных электронов или в виде сплошных однородных в продольном направлении шнуров с кумуляцией электронов в радиальном направлении к КС электронов (рис. 4 и 5).

Асимметричное функционирование цилиндрических андрогинных плазменных +КДС проявляется в особенностях их продвижения и развития. Как установлено в 1938 г. с помощью камеры Бойса в экспериментах Шоленда и его сотрудников, электроны, ускоренные в молнии, высыпаются на 5–10 м, что соответствует их энергии ~ 2 МэВ. Формирование высокоэнергетичных пучков электронов в направлении против поля – это один из первых парадоксов при формировании цилиндрических +КДС в плазме (*парадокс Шоленда, 1938*). ***Как в абсолютно нейтральной плазме без кумуляции заряда и энергии могут возникать пучки электронов с энергией ~ 2 МэВ?*** Приведём описание из [6]: «…более странным, чем обратный удар, был характер ведущего удара. В то время как средняя скорость его продвижения была $2\cdot10^7$ см/с, ведущий удар или лидер молнии в действительности продвигался отдельными ступенями, распространяясь со скоростью около $2\cdot10^9$ см/с на протяжении 5–10 м. После каждого такого продвижения ведущий лидер затем останавливался и позднее опять продвигался с той же скоростью. Перерыв между двумя последовательными ступенями продвижения лидера длился приблизительно 50 микросекунд. Продолжительность ступеней отличается той особенностью, что для каждого удара молнии она оказывается удивительно равномерной, причём все наблюдавшиеся ступени лидеров обладали длительностью между 30 и 80 микросекундами». Ни Шоленд, ни Леб не отметили, что такие пульсации могут указывать на

согласование времени формирования продольных и поперечных размеров самоорганизующейся новой части «электронной пушки» (новой части молнии) (рис. 1). Пучок электронов, который может пробить воздух атмосферы толщиной 5–10 м, должен иметь энергию порядка 2–3 МэВ. Это соответствует скорости электронов, близкой к скорости света c, а не $2\cdot10^9$ см/с, как установлено по излучению, зафиксированному на плёнку. В экспериментах Шоленда, видимо, занижена скорость электронов в КС в 10 раз.

Соотношения между прирастающими в единицу времени продольными L (по x) и радиальными размерами r и соответствующими скоростями формирования профилей параметров при росте линейной диссипативной, регулярной системы, например молнии или электрического шнура (рис. 1), подчиняются при цилиндрической симметрии закону r/L кумуляции [см. (1)] при $n = 2$ [4]:

$$V_{aL} = L/(r/V_{ar} + L/V_{ax}^*), \qquad (5)$$

где V_{ar} – средняя радиальная амбиполярная дрейфовая скорость, формирующая радиальный профиль продвигающегося цилиндрического плазменного столба; V_{ax}^* – средняя продольная скорость в сформированной КС электронов или скорость света при ультрафиолетовой предионизации газа; V_{aL} – средняя скорость продвижения линейной, регулярной +КДС. Из (6) в зависимости от выбранного +КДС способа продвижения со скоростью V_{aL}, гинной подструктурой или кумулятивной струей (андроподструктурой) вперед (рис. 1) и от соотношения между r/V_{ar} и L/V_{ax}^* следует несколько возможных типов r/L кумуляции [4]. При импульсно-периодическом продвижении +КДС в сторону анода происходит выброс КС энергетичных электронов в неактивизированную среду. После этого происходит амбиполярное формирование очередного элемента +КДС (молнии и др.) с участием процессов вторичной ионизации и прилипания электронов (рис. 1) [4]. При непрерывном катодонаправленном движении (рис. 1) фокусировка электронов в области +КДС происходит в уже сформированную +КДС и поэтому двигается +КДС непрерывно, то есть без пульсаций и остановок. Структура, рассеивающая в не активизированную среду электроны в виде КС, более энергозатратна. Поэтому цилиндрические +КДС, фокусирующие электроны в себя и распространяющиеся с анода, реализуются чаще в разряде без прокачки газа. Они менее энергозатратны [4, 33], так как фокусируют в себя ЭМИП электронов. Энергия +КДС этим экономится. Ионы двигаются медленнее, быстро термолизуются и распыляют энергию +КДС. Результаты экспериментов в [4] подтверждают установленную в [4, 33] различающуюся закономерность формирования прианодных и прикатодных +КДС.

В [4, 18] получен закон r/L кумуляции: $V_{aL} = V_{ar}L/r$ для регулярных цилиндрических +КДС в плазме. В [4] рассмотрена s/S или парашютная кумуляция (парашют с отверстием аналогично кумулирует поток воздуха) параметров, определяющих динамический порядок для сферически-симметричных плазмоидов (см. следующий раздел). Сформулировать эти законы можно в общем виде. Это позволяет применять законы кумуляции для описания и других аналогичных кумулятивных явлений и по размерам оценивать скорость продвижения и полный обобщенный поток в кумулятивную регулярную систему (в молнию, электрическую дугу, в электрический шнур, в трещину в металлоконструкциях, в смерчах, водоворотах и т.д.) Для качественного описания кумулятивных систем возможно применение общего подхода и без строгой детализации процессов соорганизации ЭМИП [4].

Нормальная плотность тока на цилиндрическую КДС обусловлена особенностью кумуляции тока на обобщенную границу КДС с любым типом симметрии. На границе любой КДС параметры достигают критических значений, и поэтому неравновесный фазовый переход, например, визуализируется, осязается и т.д., то есть на обобщенной границе КДС и возникает скачок (например, ударная волна электрического поля). О себе КДС заявляет внешнему миру свечением всей её поверхности и через кумулятивную струю или их систему (рис. 5 [2]), тем самым являясь в диалектическом плане открытозамкнутой системой с отверстиями в кумулирующих (массовые и энергетические потоки) обобщенных границах (рис. 1). Не представляет большого труда рассчитать нормальную плотность тока на поверхность любого плазмоида или шнура как анодонаправленного, так и катодонаправленного, если полагать, что весь ток проводится и собирается этой структурой, а затем сбрасывается из структуры в узкой кумулятивной струе [3, 4]. Нормальная плотность на всю цилиндрическую структуру $j_N = I/S$, где I – полный ток, собираемый +КДС; S – эффективная площадь визуализировавшейся +КДС (рис. 1, 3–6). Величина нормальной плотности тока на цилиндрические шнуры ~ 10^{-1} А/см^2 [4] при плотности воздуха $N \sim 6\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. Если эту плотность тока применить для расчётов молнии длиной в 500 м и диаметром в 10 см, то получим ток в 375 кА, что согласуется с данными в [6].

СФЕРИЧЕСКИЕ И ЭЛЛИПТИЧЕСКИЕ КУМУЛЯТОРЫ С КУМУЛЯТИВНОЙ СТРУЁЙ

В кумулятивно-диссипативной динамике появилось понятие нормальной плотности тока (или потока) на +КДС [3, 4, 18]. В газоразрядной плазме этот закон открыт как феноменологический закон – нормальной плотности тока на визуализировавшееся катодное или анодное пятно. Если практически весь ток электронов с поверхности катодного пятна (КП) действительно вначале конвективно коллапсирует в +КДС, а затем выбрасывается иначе структурированно уже в виде узкого пучка высокоэнергетичных электронов из КП в объем, то эти токи в стационарном или квазистационарном режиме должны совпадать, а значит, можно оценить (снизу, без учета автоэлектронной эмиссии и т.д.) и полный ток из КП (+КДС), в этом случае: $I \approx 2\pi e R^2 n_e^* V_e^*$. Кумулятивно-диссипативная модель объясняет формирование нормальной плотности тока на КП:

$$j^* = e n_e^* V_e (E/N^*), \qquad (6)$$

где звездочка обозначает критические значения параметров.

Обратное движение катодного пятна в поперечном магнитном поле естественно объясняет кумулятивно-диссипативная модель (рис. 4). Действительно, у катода существует область с положительным объемным зарядом, фокусирующая слабоэнергетичные электроны. Эти электроны, ускоряясь в области взрывного роста приведенного электрического поля, формируют кумулятивную струю (пучок высокоэнергетичных электронов), ответственную за фарадеево темное пространство. Эта модель объясняет правильное отклонение кумулятивной струи электронов в фарадеевом пространстве и отклонение в “правильную” сторону положительного столба плазмы, так как в этих областях все электроны движутся в “правильном” направлении, то есть к аноду (рис. 4).

Оценим скорость движения в поперечном магнитном поле КП, формируемого фокусирующимися в него слабоэнергетичными электронами [3, 4, 18]:

$$V_a \approx \mu_i([V_e^* \times H]/c), \qquad (7)$$

где V_a – скорость амбиполярного дрейфа КП, обусловленная поперечным магнитным полем; H – напряженность магнитного поля; μ_i – подвижность основного иона; c – скорость света. Согласно (7) скорость перемещения КП определяется подвижностью иона. Меняя величину магнитного поля, можно исследовать плазмохимические ионные реакции перезарядки и т.д., протекающие в КП. Процессы формирования КП определяются процессами НН плазмы. Характерная скорость такого нелинейного нестационарного процесса формообразования ~ $l_E \nu_i n_e$ (здесь ν_i – частота рождения плазмы).

Из (6) мы получили не только оценку снизу нормальной плотности тока на катодное или анодное пятно, но и условие, при котором эта плотность тока практически постоянна на всей указанной поверхности +КДС (S), за исключением площади S_1 сопла с высокоэнергетичными электронами ($S_1/S << 1$). При этом следует не забывать о возможности внутреннего, дальнейшего самообострения профиля поля в глубь уже самого электрода.

СИНЕРГЕТИЧЕСКОЕ УВЕЛИЧЕНИЕ ТОКА ПРИ СЛИЯНИИ КАТОДНЫХ ПЯТЕН

Число работ по исследованию взаимодействия +КДС друг с другом и формированию точек кумуляции между ними невелико. В 1930 г. вышла работа Гюнтершульце [35, 36, см. [6]], и имеются наблюдения по взаимодействию электрических шнуров [4]. Вот понимание процессов в дугах, согласно Интернету, по теме «*Вакуумные выключатели»:* «В последние годы отмечается интенсивное использование вакуумных коммутаторов в области напряжений 6–35 кВ для создания вакуумных контакторов, выключателей нагрузки, вакуумных выключателей для иных устройств. Это объясняется рядом достоинств: высокое быстродействие, полная взрыво- и пожаробезопасность, экологическая чистота, надежность и др. В вакууме электрическая дуга существует либо в рассеянном, «диффузном» виде при токах до 5–7 кА, либо в концентрированном, «сжатом» виде при больших значениях тока. Граничный ток перехода дуги из одного состояния в другое зависит в значительной степени от материала, геометрической формы и размеров контактов, а также от скорости изменения тока. «Диффузная» дуга в вакууме существует в виде нескольких параллельных дуг одновременно, через каждую из которых может протекать ток от нескольких десятков до нескольких сотен ампер. ***Катодные пятна, отталкиваясь друг от друга***, стремятся охватить всю контактную поверхность. При небольших токах и значительной площади контактов силы электромагнитного взаимодействия этих проводников с током (токи одного направления притягиваются) не могут преодолеть силы отталкивания катодных пятен друг от друга. Так как через каждое катодное пятно протекают небольшие токи, это приводит к небольшим размерам опорных пятен дуги на катоде. По мере увеличения тока силы электромагнитного притяжения преодолевают силы отталкивания, и проис-

ходит слияние отдельных дуг в один канал, что приводит к резкому увеличению размеров катодного опорного пятна. Вследствие этого появляются значительные трудности гашения дуги либо происходит полный отказ камеры. Поэтому задачи, стоящие при разработке выключателей, заключаются в создании условий, при которых дуга существовала бы в диффузном виде либо время воздействия «сжатой» дуги на электроды было бы минимальным. Это достигается созданием радиальных магнитных полей, обеспечивающих быстрое перемещение опорных точек дуги по электродам».

Пока аналогичные явления, например разрушение лопастей кораблей при кавитации (схлопывании пузырьков газа в жидкости), уже 150 лет считаются кумулятивными, а визуально наблюдаемая аналогичная структура поедания катода сфокусированной струей положительных ионов в КП, несмотря на работы [3, 4, 18] (рис. 4 и 7), все еще не относятся в обзорах и оригинальных статьях к таковым. Исследователями газоразрядной плазмы наблюдаются визуальное развитие и разрушение плазменных +КДС как таковых, и иногда применяется обратное движение КП в поперечном магнитном поле, открытое Штарком. При этом о заряженности плазменных +КДС исследователи предпочитают не говорить прямо, а о динамическом поверхностном натяжении в плазменных +КДС не говорится вообще. КП дуги, как полагает автор, являются положительно заряженными, и поэтому они отталкиваются. Их взаимодействие друг с другом в эксперименте, наверное, впервые исследовал Гюнтершульце (Gűnterchulze A., 1930) в тридцатых годах прошлого века при исследовании разряда с полым катодом (см. [6]). Он обнаружил эффект увеличения плотности тока до 10^3 раз с вынужденным уменьшением расстояния между двумя КП (см. подробнее [6, стр. 581] и [34, стр. 246–247]). В его экспериментах доказано, что резкое увеличение плотности тока с катодов начинается тогда, когда два отдельных КП заставляют сливаться друг с другом [6]. Это явление – усиление тока – при вынужденном слиянии двух КП удаётся объяснить, согласно авторской модели (полученной модификацией моделей Резерфорда и Гамова), ростом синергетического периферийного радиального поля $E_г$ при совмещении двух заряженных структур. Согласно теореме Гаусса, синергетическое электрическое поле на периферии положительно заряженной структуры при слиянии двух положительно заряженных КП увеличивается пропорционально общему характерному размеру и плотности заряда:

$$E_г = e\, r\, n_+/2\varepsilon_0. \qquad (8)$$

При любом приближении двух отрицательных свечений разряда друг к другу эффективный параметр E/N на периферии общей структуры может возрасти в два и более раз, если полное число нескомпенсированных ионов останется прежним или радиус общей структуры возрастёт в два раза. При увеличении параметра E/N в два или более раз частота ионизации газа прямым электронным ударом или частота возбуждения электронных уровней нейтральных частиц в области КП может возрасти в сотни и тысячи раз [25, 27, 29]. Наблюдения Гюнтершульце полностью соответствуют теоретическим выводам автора. Совмещение КП существенно увеличивает интенсивность их уже общего свечения. Это может приводить к увеличению роли УФ ионизации в области сливающихся КП. Исследования, проведенные в этой работе и в [1–4, 13], позволяют утверждать, что разметка пространства, резкое увеличение частоты ионизации, рост тока разряда и формирование эффективных заряженных КДС (с различной топологией) в первую очередь определяются генерацией огромного радиального (периферийного) синергетического электрического поля – $E_г \sim r\rho$, возникающего в динамике переноса тока из-за асимметрии масс электронов и ионов [1–4, 13].

БИКУМУЛЯТИВНАЯ СИНЕРГЕТИКА В ПЛАЗМЕННЫХ +КДС

Без формирования КП (как установлено автором – плазменных +КДС) ток в разряде ничтожен [6, 9, 25, 27, 29, 34]. По мере развития КП полный ток увеличивается в огромное число раз, а при слиянии КП, согласно наблюдениям Гюнтершульце, или применении полых катодов полный ток можно увеличить ещё в тысячу раз [6, 34]. Уже в этих фактах проявляется синергизм (совместное действие) +КДС. Формирование и функционирование +КДС приводят к ряду удивительных явлений для исследователей, игнорирующих как слабое НН в +КДС в газоразрядной плазме, так и дальнодействующий характер кулоновских потенциалов со структурированным в 3D пространстве давлением электронного газа. В наблюдениях подтверждается бикумуляция ионных потоков на КС электронов (рис. 4 и 7*Б*). Как видно на рис. 7*А*, каверна получена на зеркально-полированном катоде в результате работы кумулятивной струи ионов по схеме (рис. 4 и 7*Б*), сфокусированной на струе электронов. Чёрной стрелкой на рис. 7*А* указана капля, вырванная из катода. Фокусировка ионов в КП [3] может взрывать (в отличие от «эктонов» Месяца, формирующихся только на остриях) даже зеркально-полированные катоды. Фокусировка напряженности поля и электронов в областях аттрактора

обеспечивает локально неоднородный (со взрывным характером) нагрев газа и объяснение сложного «обратного» перемещения КП или +КДС у катода в поперечном магнитном поле [3], открытое экспериментально в 1903 г. Штарком.

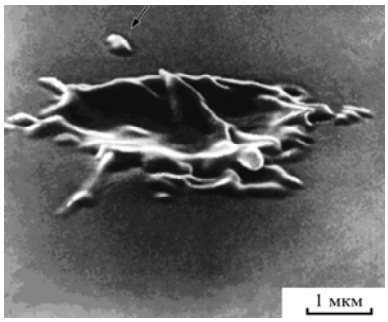


Рис. 7А. Кратер на молибденовом катоде, сформированный в течение 10 нс в результате функционирования катодного пятна [Juttner B. IEEE Trans. Plasma Sci. **15** 474 (1987)].

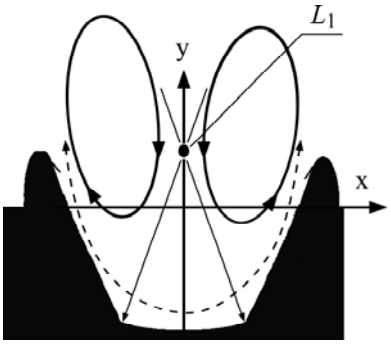


Рис. 7Б. Схема потоков положительных ионов в плазменной КДС – катодном пятне. Штриховая кривая – траектория материала катода, увлекаемого ионной кумулятивной струёй. L_1 – точка либрации – кумуляции потоков ионов и электронов в области катодного пятна.

При малых вкладах в разрядный промежуток за сформированным положительно заряженным КП и положительно заряженным положительным столбом плазмы наблюдается переходная область между двумя положительно заряженными структурами (рис. 6а). Называется эта область Фарадеево тёмное пространство. В Фарадеевом тёмном пространстве в точке кумуляции Высикайло-Эйлера происходит кумуляция электронов в КС, переносящую поток электронов в область положительного столба, где процессы ионизации уравновешиваются процессами гибели плазмы. За положительным столбом плазмы располагается прианодная область, где происходит генерация положительных ионов. Все области в газовом разряде играют свою важную роль в совместном (синергетическом) формировании 3D структурированного переноса и диссипации электрической энергии. Так как слоистые структуры – страты – являются наиболее эффективными в плане кумуляции свободных электронов в плазменную +КДС, то вначале при малых энерговкладах в разряде формируются плоскостные страты. Они формируются и в областях, удалённых от областей основного энерговклада, из-за недостаточности в них энергии (рис. 4 в [1]). Структуризация в 3D пространстве слабого НН, обусловленной нескомпенсированностью заряда ионов, позволяет проявиться совместному действию электрического поля этих ионов в управлении поведением электронов, осуществляющих перенос тока в разрядном промежутке или между заряженными структурами в природе.

При синергетической самоорганизации разряда ток между +КДС (стратами, плазмоидами и др.) для электронов осуществляется в виде сфокусированных пучков высокоэнергетичных электронов (см., например, чёточную молнию рис. 1 [1] или джет рис. 5 [1]). Локальная свобода электронов и несвобода в более глобальных масштабах приводят к *диффузионным и конвективным* процессам самоорганизации +КДС. В результате этого происходит выполнение принципа наименьшего действия в газоразрядных структурах. Кумуляция (самофокусировка) плазменных структур периферийными высокоэнергетичными электронами, возвращающимися в плазменную +КДС, обеспечивает и выполнение принципа Ле Шателье-Брауна в плазменных +КДС [3], сметая (кумулируя) электрическое поле в +КДС.

КУМУЛЯТИВНО-РЕАКТИВНЫЕ «ДВИГАТЕЛИ» В ПЛАЗМЕ

В [35, 36] обсуждалась возможность самосборки реактивных «микродвигателей» на заряженных пылевых частицах в плазме. Доказано, что у их поверхности во внешнем поле развиваются и усиливаются процессы асимметричной ионизации и кумуляции электрического поля, электронных и ионных потоков. В области кумуляции возникает асимметрия в нагреве поверхности частицы и в передаче ей импульса положительными ионами, в результате чего пылевая частица двигается в плазме с высокой скоростью в направлении от асимметричного нагрева и ионного дрега (рис. 8*а*).

Явление формирования ***кумулятивно-реактивных кулоновских насосов*** в сложной плазме может оказаться перспективным для увеличения адгезии напыляемых частиц, управления их потоками, селекции частиц плазмы и увеличения скорости напыления порошками и иными заряженными микро- и наночастицами. Формирование «ракетных двигателей» с бикумулятивной, асимметричной подачей «топлива» (потоков электронов и ионов) к пылевым частицам из внешней нелинейной плазменной среды представляет новую, еще не исследованную область физики нелинейных ионизационно-кумулятивно-реактивных систем или ***–КДС*** в экстремальных

состояниях. В области асимметричной кумуляции при достижении параметра $\gamma = E/N$ пробойных значений ионный ток может расти за счет ионизации во много раз. Коэффициенты ионизационно-кумулятивного усиления асимметричного термофореза и ионного дрега, согласно [35, 36], могут достигать величины 10^6.

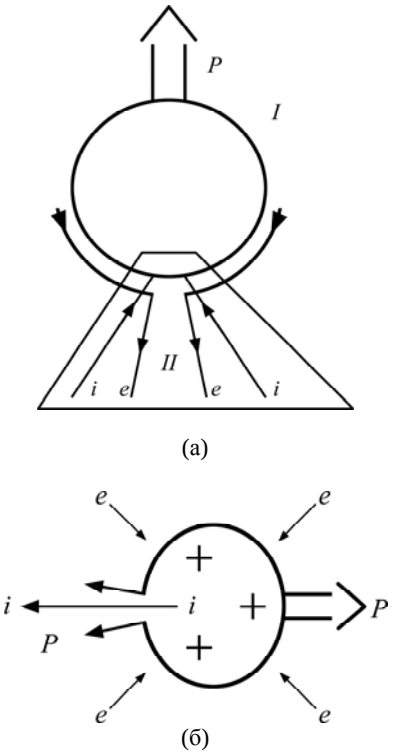


Рис. 8. Схема кумуляции энергомассовоимпульсных потоков электронов (е) и ионов (*i*) на пылевую частицу (а); *P* – результирующая сила, действующая на отрицательно заряженную макрочастицу с самоформирующимся «реактивным микродвигателем» [35, 36]. Схема кумуляции энергомассовоимпульсных потоков электронов (е) на жидкую или «квазижидкую» +КДС и формирования кумулятивной струи ионов (*i*) при частичном разрушении обжимающей плазмоид электронной оболочки (б); *P* – результирующая сила, действующая на положительно заряженную жидкую или квазижидкую частицу с самоформирующимся поверхностным натяжением и реактивным двигателем, обусловленным разрушением части обжимающей плазмоид электронной оболочки.

Формирование реактивной тяги у плазменных ***+КДС***, обжатых периферийными электронами по схеме, восходящей к моделям Резерфорда и Гамова (рис. 5 в [1]), может возникать по ряду причин. Например, у плазменной +КДС из-за выбрасывания из неё части положительно заряженных ионов, что может происходить при локальном разрушении электронной оболочки, обжимающей (рис. 8*б*) положительные ионы. Это происходит, как в случае ракетного двигателя, применяемого для вывода спутника или человека в околоземный космос. Такой тип тяги может реализовываться в положительно заряженных квантовых звёздах и даже чёрных дырах, на это, возможно, указывает визуализировавшаяся линейная кумулятивно-диссипативная структура с размером 1,5 кпк в области галактики *M* 87 (рис. 5 в [2]). В качестве ещё одного типа реактивного двигателя, обусловленного слабым НН ($\alpha \approx 10^{-18}$) квантовых звёзд, можно привести пример, когда отрицательно заряженные асимметричные пылевые облака поглощаются положительно заряженной квантовой звездой. В этом случае двигатель работает по схеме, представленной на рис. 8*а*. В отдельной статье модифицированная модель 8*а* будет применена автором для описания процесса формирования молнии (детонационной волны, снимающей поляризацию плазмы), наблюдавшейся и разрушившей метеороид под Челябинском.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках авторской модели заряженных плазменных кумулятивно-диссипативных структур (рис. 8 и в [1] рис. 5) удаётся описать многие ранее непонятные структурные 3D явления в газоразрядной плазме, обусловленные нарушением нейтральности. Модель плазмоидов сформулирована автором на базе модели атома, предложенной Резерфордом, и модели атомного ядра Гамова и учитывает слабое нарушение нейтральности. Решённые качественно и количественно парадоксы можно отнести к асимптотическим парадоксам, в которых проявляется существенная роль членов с малыми коэффициентами у старшей производной (учёт уравнения Пуассона). Конвективные +КДС в плазме классифицированы по типу симметрии и показаны схематически на рис. 5 и в реальной красоте фотографически представлены в [1] на рис. 1–4. Дуализм процессов кумуляции и диссипации теоретики часто игнорируют. Одни видят только диссипацию (разбегание, Большой Взрыв, диффузионная синергетика Тьюринга-Пригожина-Колмогорова), другие – только кумуляцию и не замечают диссипацию (Безант, Рэлей, Лаврентьев, Покровский, Нигматулин и др.). Впервые обратил внимание на причины разрушения неограниченной кумуляции или генерацию центробежных «зеркал», по-видимому, Е.И. Забабахин [11], хотя кумулятивно-диссипативные структуры впервые исследовал на устойчивость Лагранж, предсказавший троянцев в Солнечной системе в 1772 г., которые были открыты в 1906 г. Автором неоднократно доказывалось, что в природе существуют не только диффузионные диссипативные структуры Тьюринга [37, 38], но и конвективные +КДС Высикайло с ограниченной кумуляцией энергомассовоимпульсных потоков электронов в кумулятивные струи [1–4, 13, 18]. В данной работе на базе

комплексного подхода к исследованию и классификации свойств заряженных КДС в газоразрядной плазме доказано, что процессы кумуляции и диссипации существенно определяют синергетическое усиление и активное поведение всей заряженной (или поляризованной) КДС с зарядом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vysikaylo Ph.I. Detailed Elaboration and General Model of the Electron Treatment of Surfaces of Charged Plasmoids (from Atomic Nuclei to White Dwarves, Neutron Stars, and Galactic Cores): Self-Condensation (Self-Constriction) and Classification of Charged Plasma Structures – Plasmoids. Part 1. General Analysis of the Convective Cumulative–Dissipative Processes Caused by the Violation of Neutrality: Metastable Charged Plasmoids and Plasma Lenses. *Surf. Eng. Applied Electrochem*. 2012, **48**(1), 11–21.
2. Vysikaylo Ph.I. Detailed Elaboration and General Model of the Electron Treatment of Surfaces of Charged Plasmoids (from Atomic Nuclei to White Dwarves, Neutron Stars, and Galactic Cores): Self-Condensation (Self-Constriction) and Classification of Charged Plasma Structures – Plasmoids. Part II. Analysis, Classification, and Analytic Description of Plasma Structures Observed in Experiments and Nature. The Shock Waves of Electric Fields in Stars. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2012, **48**(2), 212–229.
3. Vysikaylo Ph.I. Electric Field Cumulation in Dissipative Structures of Gas-discharge Plasmas. *J. of Experimental and Theoretical Physics*. 2004, **98**(5), 936–944.
4. Высикайло Ф.И., Ершов А.П., Кузьмин М.И., Тивков А.С., Чекалин Б.В. Особенности переноса тока в разряде в поперечном сверхзвуковом потоке газа при формировании цилиндрических, кумулятивных структур (плазмоидов). *Электронный журнал. Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2007, **5**. *http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-06-21-002.pdf.*
5. Высикайло Ф.И. Скачки параметров неоднородной столкновительной плазмы с током, обусловленные нарушением нейтральности. *Физика плазмы*. 1985, **11**(10), 1256–1261.
6. Леб Л. *Основные процессы электрических разрядов в газах*. М.: Госиздат, 1950. 672 с.
7. Высикайло Ф.И. О процессах сноса в плазме газового разряда. *Физика плазмы*. 1990, **16**(10), 1268–1270.
8. Высикайло Ф.И., Кузьмин М.И., Чекалин Б.В. Решение уравнений Громека-Ламба по теории возмущений. *Математическое моделирование*. 2006, **18**(12), 52–66.
9. Кесаев И.Г. *Катодные процессы электрической дуги*. М.: Наука, 1968. 244 с.
10. Власов А.А. Теория многих частиц. М.; Л.: Технико-теорет. лит., 1950. 348 с.
11. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е. *Явления неограниченной кумуляции*. М.: Наука, 1988. 171 с.
12. Маргулис М.А. Сонолюминесценция. *Успехи физических наук*. 2000, **170**(3), 263.
13. Vysikaylo Ph.I. The Analytic Calculation of Ionization-drift Waves (3D-Strata) of Nanosecond Discharges: The Determination of the Cathode Drop in Nanosecond Discharges According to the Number of Visualized Plasma Structures. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2011, **47**(2), 139–144.
14. Бабичев В.Н., Высикайло Ф.И, Письменный В.Д. и др. Экспериментальное исследование амбиполярного дрейфа плазмы, возмущённой пучком быстрых электронов. *Докл. АН СССР. Физика*. 1987, **297**(4), 833–836.
15. Бабичев В.Н., Высикайло Ф.И., Голубев С.А., Трухин С.С. и др. Исследование дрейфовых скачков газоразрядной плазмы. *Физика плазмы*. 1987, **13**(12), 1524–1529.
16. Бондаренко А.В., Высикайло Ф.И., Кохан В.И. Продольный разряд в турбулентном потоке азота. *Теплофизика высоких температур*. 1983, **21**(2), 388–389.
17. Велихов Е.П., Голубев В.С. и др. Тлеющий разряд в потоке газа. *УФН*. 1982, **137**(1), 117–150.
18. Высикайло Ф.И. Кумулятивно–реактивные диссипативные структуры как парадигма синергетики. *Тр. семинара. “Синергетика”*. М.: Изд–во МГУ, 2001, **4**, 106–130.
19. Пекарек Л. Ионизационные волны (страты) в разрядной плазме. *УФН*. 1968, **94**(3), 463–500.
20. Ланда П.С. *Нелинейные колебания и волны*. М.: Наука. Физматлит, 1997. 496 с.
21. Gunn J.B. Microwave Oscillations of Current in III-V Semiconductors. *Sol.-St. Comm.* 1963, **1**(4), 8–9.
22. Gunn J. B. Instabilities of Current in III-V Semiconductors. *IBM Journ. Res. Dev*. 1964, **8**(2), 141–159.
23. Высикайло Ф.И., Цендин Л.Д. Резко неоднородные профили концентрации плазмы в разряде при повышенных давлениях. *Физика плазмы*. 1986, **12**(10), 1206–1210.
24. Клярфельд Б.Н. Образование страт в газовом разряде. *ЖЭТФ*. 1952, **22**(1), 66–77.
25. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. СПб.: Лань, 2010. 512 с.
26. Недоспасов А.В. Страты. *УФН*. 1968, **94**(3), 439–462.
27. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1988. 592 с.
28. Ланда П.С., Мискинова Н.А., Пономарев Ю.В. Ионизационные волны в низкотемпературной плазме. *УФН*. 1980, **132**(4), 601–637.
29. Ховатсон А.М. *Введение в теорию газового разряда*. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1980. 182 с.
30. Ланда П.С. *Автоколебания в распределенных системах*. М.: Наука, 1983. 320 с.

31. Голубовский Ю.Б., Цендин Л.Д. и др. *Кинетика электронов в неравновесной газоразрядной плазме*: учебн. пособие. СПб.: Изд-во С.-Пб. университета, 2004. 248 с.

32. Сорока А.М., Шапиро Г.И. Возникновение вынужденной амбиполярной диффузии под действием высокочастотного электрического поля. *Письма ЖТФ*. 1979, **5**(3), 129–132.

33. Высикайло Ф.И. О модели продольного разряда в сверхзвуковом потоке электроположительного газа. *Теплофизика высоких температур*. 1986, **24**(4), 657–661.

34. Энгель А. Ионизованные газы. Под ред. М.С. Иоффе. М.: Гос. издат. физ-мат. литературы, 1959. 332 с.

35. Vysikaylo Ph.I., et al. Cumulative Processes on a Dust Particle in Plasma. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2008, **44**(5), 377–382.

36. Высикайло Ф.И., Митин С.В. и др. Асимметричные кумулятивные процессы на пылевой частице в плазме. *Нанотехника*. 2008, (4), 28–33.

37. Turing A.M. The Chemical Basis of the Morphogenesis. *Proc. Roy. Soc. B.* 1952, **273**, 37–71.

38. Пригожин И., Стенгерс И. *Время, хаос, квант. К решению парадокса времени*. М.: Едиториал УРСС, 2003. 240 с.

Поступила 03.04.12
После доработки 22.05.12

Summary

The 3D architecture of cumulation and dissipation of energy-mass-momentum flows into the positively charge plasma (cumulative- dissipative structures (+CDS)) are analyzed, with the account of the external influence of a long-range electric field on the structures under study. The interaction of external electric fields with a quasi-stationary positively charged plasmoids (plasma CDS) is considered, in which cumulative jets are formed of highly energetic electrons and jets of ions occur as a result of accumulation of electrons. Also, clusterization of certain plasmoids into the respective regular systems – dissipative “crystals” as well as synergy effects due to the integration of the + CDS.

Keywords: cumulation, positively charged plasmoid, cumulative jets, synergy, libration-cumulation point, strata, reverse movement of the cathode spot.

Действие диафрагменного разряда и озона на раствор красителя активного ярко-красного 6С

А. И. Максимов, И. Н. Субботкина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук,
ул. Академическая, д.1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: is@pusk.by

Представлены данные по изменению оптической плотности раствора монохлортриазинового активного азокрасителя под действием диафрагменного разряда и озона. Определено, что эффективность воздействия этих окислительных систем зависит от среды раствора. Изменение концентрации окрашенных центров красителя в растворе под действием диафрагменного разряда проявляется только в кислой среде, тогда как озон оказывает заметное влияние как в кислой, так и в щелочной среде. Совместное воздействие исследуемых окислительных систем не проявляет эффекта аддитивности, а в некоторых случаях даже происходит его ослабление.

Ключевые слова: азокраситель, диафрагменный разряд, деструкция, озон.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Удаление органических загрязнителей из сточных вод занимает важное место в исследованиях по защите окружающей среды. Тогда как вопрос деколоризации – один из ключевых в очистке текстильных сточных вод, поскольку неспособность солнечного света проникать глубоко через окрашенную воду приводит к нарушению самоочистительной способности водоемов. Традиционная биологическая очистка является неэффективной из-за того, что в молекулах органических красителей присутствует большое количество ароматических колец [1], а при физической адсорбции, несмотря на ее достаточную эффективность, после перевода органических загрязнителей из жидкой в твердую фазу требуется последующая переработка последней [1].

Большой интерес представляют собой так называемые улучшенные окислительные процессы без использования дополнительных химических агентов [2], цель которых – минерализация, то есть разложение исследуемых органических соединений до оксида углерода (IV), воды и неорганических ионов. Однако на практике полная минерализация требуется только для токсичных соединений. В большинстве случаев достаточно частичной деструкции органических соединений, для того чтобы сделать сточные воды более восприимчивыми к традиционной обработке. В улучшенных окислительных процессах происходит генерация сильных кислородосодержащих окислителей, таких как радикалы OH, озон, синглетный кислород, пероксид водорода, радикалы HO_2, причем наибольший интерес вызывают радикалы OH, поскольку они относятся к сильнейшим окислительным агентам.

Электрические разряды, инициируемые непосредственно в жидкости или на ее поверхности, когда один электрод расположен над ней, а другой погружен в нее, рассматривались ранее в качестве методов деструкции некоторых органических соединений [3–6]. В представленной работе производилось сопоставление действия диафрагменного разряда на органический краситель (активный ярко-красный 6С) с действием пропускаемого через раствор озона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучалось действие электрического подводного разряда типа диафрагменного и озона на водный раствор красителя. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Конструкция ячейки позволяла пропускать газ через рабочий объем раствора и проводить регистрацию изменения его оптической плотности в процессе воздействия диафрагменного разряда (рис. 1а). Озон генерировался в отдельной ячейке коронного разряда (рис. 1б) и пропускался через раствор. Для создания необходимой проводимости использовались добавочные электролиты HCl, NaCl и NaOH с концентрацией 0,01 моль/л. Параметры диафрагменного разряда были следующими: I = 80 мА, $U_{раб}$ = 500 В. Время экспериментов составляло 30 минут, общий объем раствора – 500 мл.

Объектом исследований был выбран краситель монохлортриазиновый ярко-красный 6С с максимумом поглощения при λ = 530 нм. Изме-

© Максимов А.И., Субботкина И.Н., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 58–62.

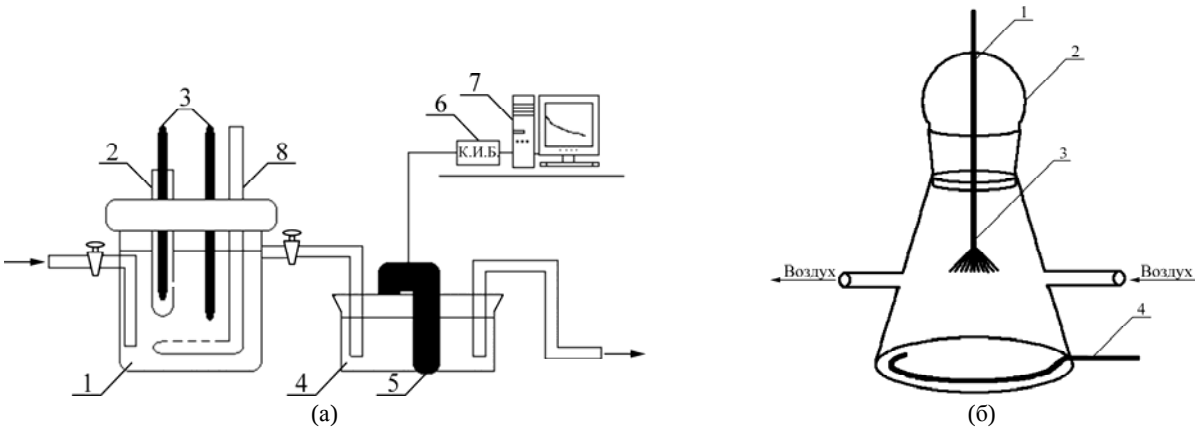


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

(а) 1 – плазмохимическая ячейка; 2 – кварцевая ампула с диафрагмой; 3 – электроды; 4 – ванна для спектрофотометрических исследований; 5 – датчик спектрофотометра; 6 – контрольно-измерительный блок; 7 – ПК; 8 – трубка для барботирования раствора озоном. Стрелками показано движение раствора.

(б) Схема ячейки для генерации озона коронным разрядом: 1 – ввод для потенциального электрода; 2 – крышка; 3 – анод; 4 – катод. Стрелками показан продув воздуха.

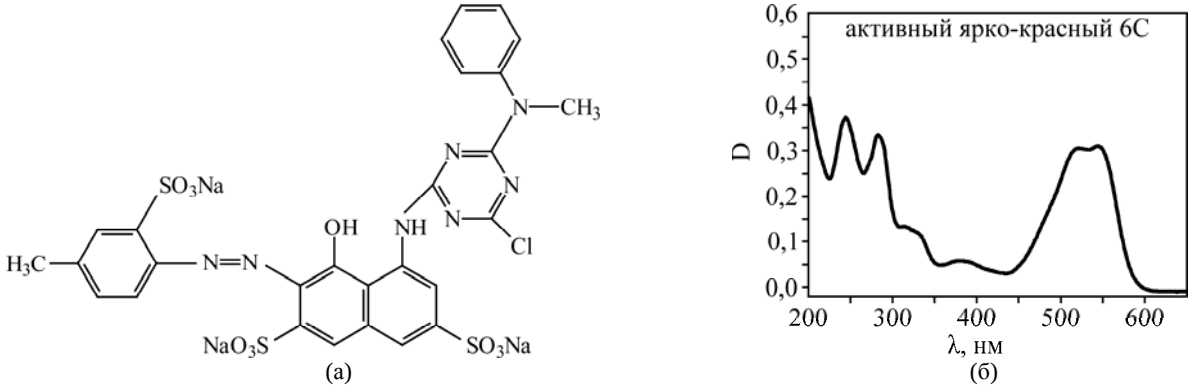


Рис. 2. Структурная формула (а) и спектр поглощения (б) красителя активного ярко-красного 6С.

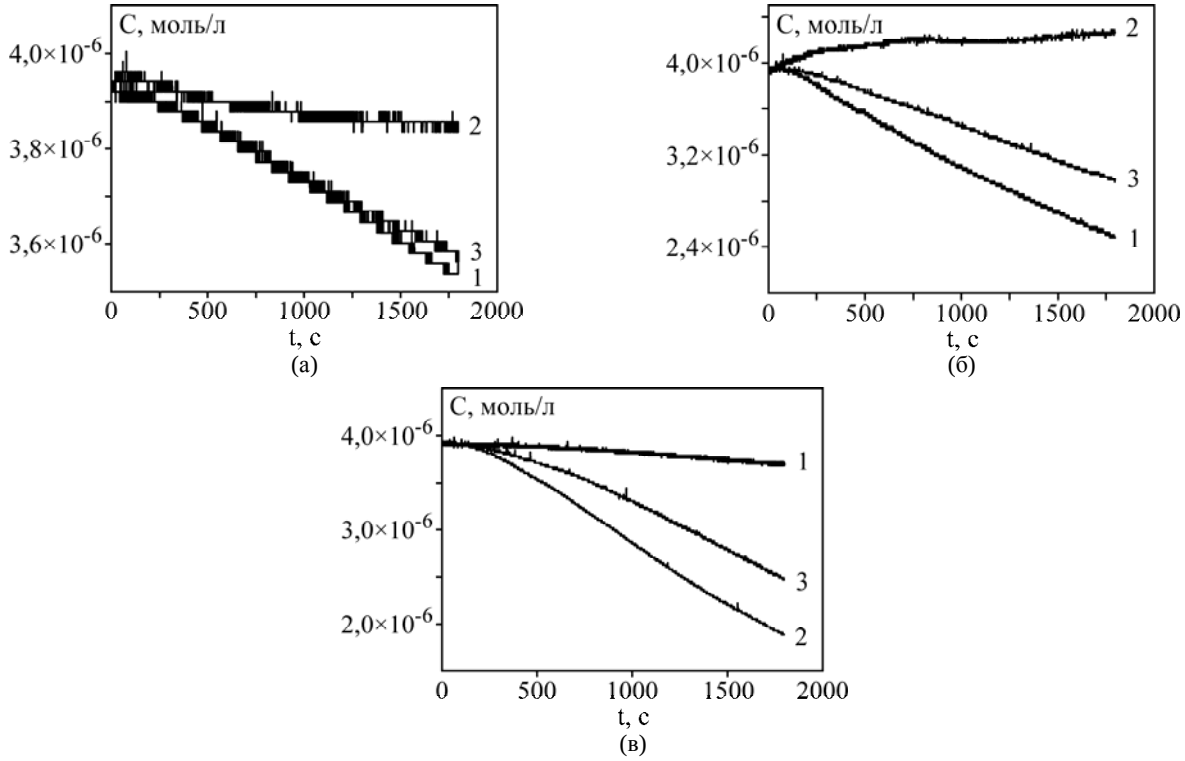


Рис. 3. Изменение концентрации в растворе красителя ярко-красного 6С под действием O_3 (1); диафрагменного разряда (2); O_3 и диафрагменного разряда (3) в разных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

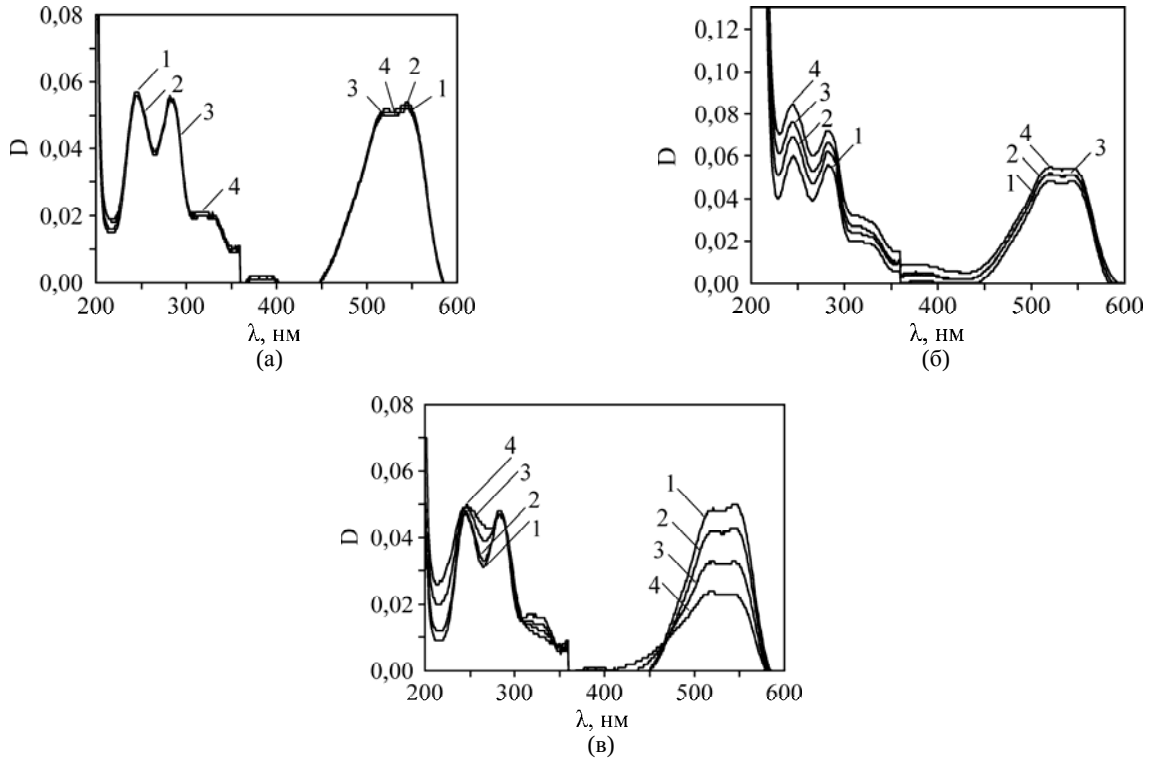


Рис. 4. Изменение спектра поглощения красителя активного ярко-красного 6С под действием диафрагменного разряда (1 – исходный раствор; 2 – 10 мин; 3 – 20 мин; 4 – 30 мин) в различных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

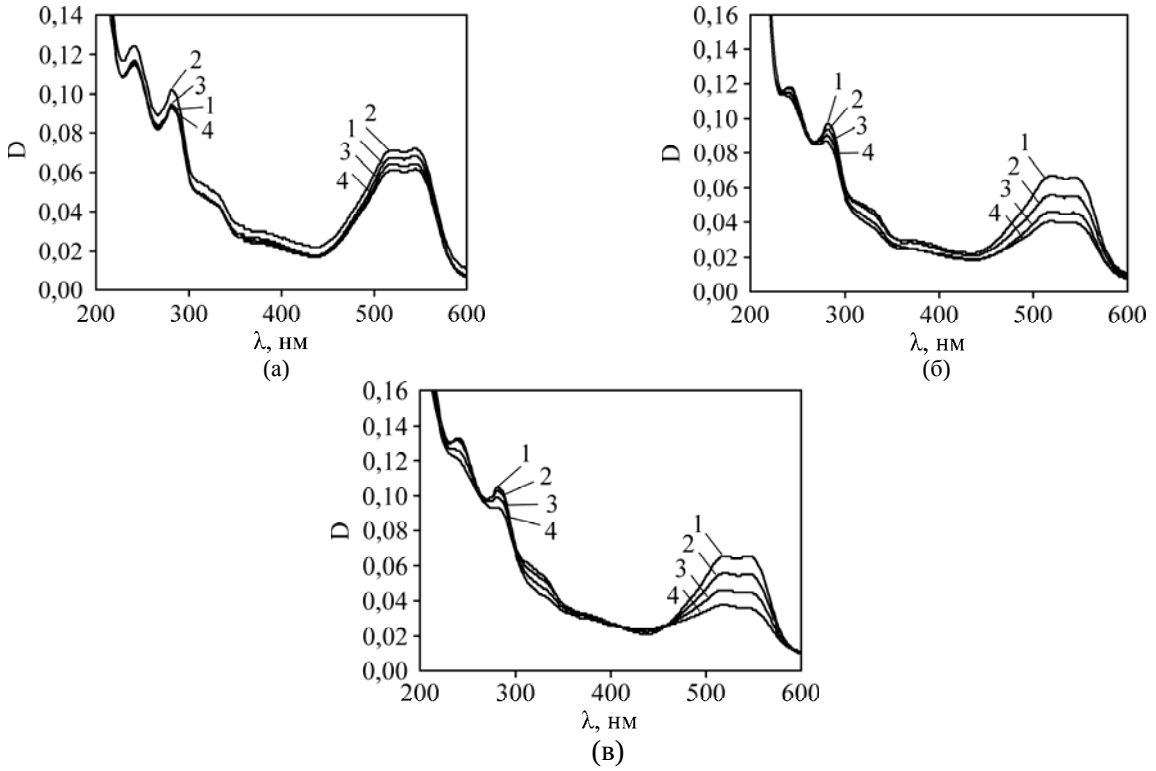


Рис. 5. Изменение спектра поглощения красителя активного ярко-красного 6С под действием барботируемого через раствор озона (1 – исходный раствор; 2 – 10 мин; 3 – 20 мин; 4 – 30 мин) в различных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

нение оптической плотности в процессе горения разряда регистрировалось спектрофотометрическими датчиками «Лаборатория L-микро» на длине волны 530 нм. Структурная формула и спектр поглощения водного раствора красителя представлены на рис. 2. Концентрация красителя составляла $3{,}92 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены кривые изменения оптической плотности раствора красителя в процессе обработки. Предполагается, что за окрашенность молекулы ответственны центры окраски (например, -N=N-связи) [7]. Как показали экс-

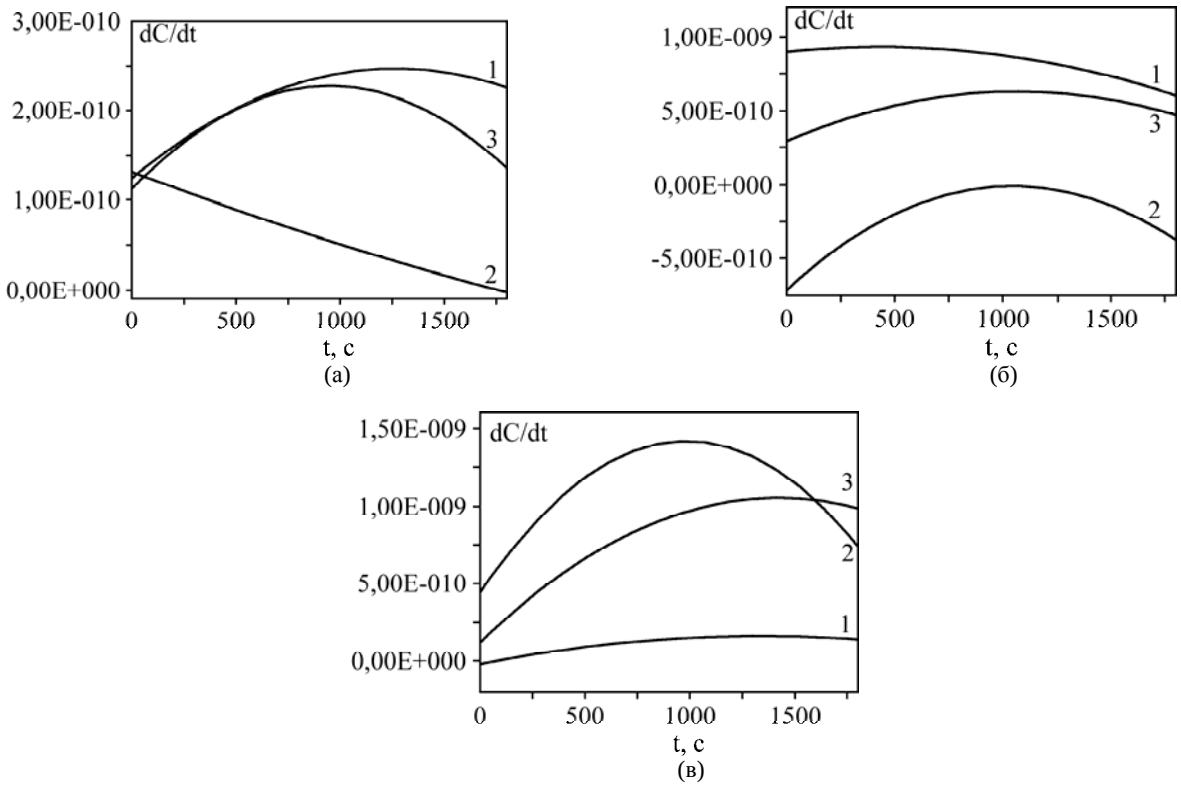


Рис. 6. Скорости изменения концентрации окрашенных центров в растворе активного ярко-красного 6С во времени под действием O_3 (1); диафрагменного разряда (2); O_3 и диафрагменного разряда (3) в разных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

периментальные данные, воздействие электрического разряда и озона на раствор оказывается разным в зависимости от природы добавочного электролита (среды рабочего раствора). Так, в нейтральной и щелочной средах действие озона (кривые *1*) приводит к деколоризации раствора, в то время как в HCl заметных изменений не видно. Действие электрического разряда (кривые *2*), наоборот, в кислой среде дает максимальный эффект воздействия на краситель, а в щелочной – приводит к росту центров окраски в растворе. Нами было предположено, что совместное действие электрического разряда и озона приведет к усилению эффекта воздействия. Однако, как показали наши данные, кривые *3* располагаются между кривыми воздействия диафрагменного разряда и озона по отдельности.

Одновременно с регистрацией изменения оптической плотности раствора в максимуме поглощения красителя брались пробы (с интервалом 10 минут) для снятия спектра поглощения в диапазоне 190–600 нм (рис. 4). Спектр поглощения раствора красителя регистрировался с помощью спектрофотометра СФ 104 Аквилон. Как видно из кривых поглощения, в длинноволновой области картина аналогична данным, полученным *in situ*. Данные из коротковолновой области дают более подробную картину происходящих процессов. Так, если действие диафрагменного разряда в нейтральной среде не приводит к заметным изменениям во всем спектре поглощения, то в растворе NaOH происходит увеличение значений оптической плотности не только в длинноволновой области, но и по всему регистрируемому спектру. И только в кислой среде заметны монотонное уменьшение в длинноволновой области и незначительные изменения в коротковолновой.

Спектры поглощения раствора, снятые спустя 5 часов после воздействия, показали наличие пост-эффекта. В случае NaCl и HCl действие пост эффекта сводится к дополнительному снижению значений оптической плотности во всем регистрируемом диапазоне на 12 и 35% соответственно. В щелочной среде имеет место уменьшение оптической плотности раствора по сравнению с исходным на 20%.

На рис. 5 представлены электронные спектры поглощения исследуемого раствора красителя, через который пропускали озон. Степени деструкции активного ярко-красного 6С с HCl и NaOH в качестве добавочных электролитов близки по своим значениям и составляют около 40%, в среде NaCl деструкция – порядка 10%.

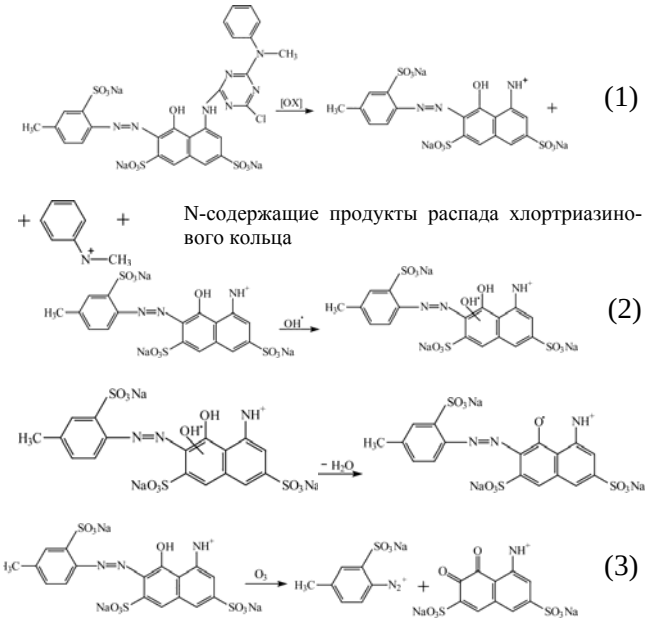
Нами были сделаны оценки скоростей изменения оптической плотности раствора красителя под воздействием различных факторов (рис. 6).

Установлено, что скорость процесса не постоянна и меняется в процессе воздействия. Из представленных кривых видно, что эффекта аддитивности воздействия электрического разряда и озона не обнаружено. В некоторых случаях,

наоборот, происходит ослабление эффекта (рис. 5а и б).

Ниже представлены реакции, которые, возможно, протекают в исследуемых системах. Первая реакция демонстрирует разрушение молекулы красителя в начальный момент времени под действием окислителя. При этом не происходит изменения окраски раствора, поскольку хромофорная группа активного ярко-красного 6С остается неизменной. Можно предположить, что в нейтральной и щелочной средах процесс деструкции будет частично обратим. На основе данных [8] выдвинуто предположение по дальнейшему возможному взаимодействию радикала OH с частью молекулы, содержащей хромофорную группу (реакция *2*). Нестабильный продукт, образующийся в последней реакции, в дальнейшем разлагается на малые молекулы по различным окислительным путям. В добавление к реакции с OH радикалом могут протекать и другие реакции, такие как прямое выделение водорода из нафталинового кольца, вследствие наличия различных активных частиц. То есть образование промежуточных и конечных продуктов может быть комплексным.

В отличие от радикала OH озон обладает высокой избирательностью взаимодействия с ненасыщенными N=N-связями. Механизм разложения красителя с участием озона на первой стадии включает прямое взаимодействие с ненасыщенными двойными связями N=N при электрофильном замещении (реакция *3*). Образовавшиеся в результате реакции продукты далее способны окисляться до неорганических остатков:



ЛИТЕРАТУРА

1. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO_2-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, **49**, 1–14.
2. Adel Al-Kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes – a Review. *Global Nest: the Int. J.* 2004, **6**(3), 222–230.
3. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Субботкина И.Н. Исследование деструкции красителя метиленового голубого в водном растворе под действием тлеющего и диафрагменного разрядов. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2009, **52**(9), 116–120.
4. Khlustova A.V., Maximov A.I., Subbotkina I.N. The Electrical Discharge Action on the Wastewater for Cleaning. *High temperature material processes*. 2010, **14**(1–2), 185–191.
5. Hlina M., Domlatil J., Brozec V., Hrabovsky M. Azo-Dye Orange II Degradation in Plasma Torch with Gerdient Arc. *High temperature material processes*. 2010, **14**(1–2), 89–94.
6. Magureanu M., Mandache N.B., Pavrulescu V.I. Degradation of Organic Dyes in Water by Electrical Discharges. *Plasma Chem. Plasma Process*. 2007, **27**, 589–598.
7. Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего. *Электронная обработка материалов*. 2002, **39**(4), 34–39.
8. Mok Y.S., Jo J.O., Lee H.J., Ahn H.T., Kim J.T. Application of Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wastewater to the Oxidative Degradation of Organic Contaminant. *Plasma Chem. Plasma Process*. 2007, **27**(1), 51–64.

Поступила 11.03.12

Summary

The data of optical solution density changes of chlorotriazine active azo-dye under the action of the diaphragm discharge and ozone are presented. The efficiency of these oxidizing systems is found out to depend on the solution medium. The changing of the dye colored centers concentration in the solution under action of the diaphragm discharge appears only in acid medium whereas ozone appreciably influence in both the acid medium and alkaline medium. The additivity effect of the joint activity of the investigated oxidizing systems is not found. In some cases the decrease of the additivity effect is observed.

Keywords: azo-dye, diaphragm discharge, destruction, ozone.

Электрические разряды большой длины в воде и их влияние на энергию пластической деформации цилиндрической оболочки

В. М. Косенков, В. М. Бычков, В. Г. Жекул, С. Г. Поклонов

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

Выполнено экспериментальное исследование процесса преобразования энергии конденсаторной батареи в результате высоковольтного разряда в воде в энергию пластического деформирования цилиндрической оболочки. Впервые реализованы инициируемые микропроводником электрические разряды в воде, имеющие каналы длиной до 420 мм, и исследованы их электрические характеристики. Определено влияние длины канала разряда на эффективность пластического деформирования цилиндрической оболочки.

Ключевые слова: высоковольтный разряд в воде, эффективность преобразования энергии, длина канала разряда, работа пластической деформации, цилиндрическая оболочка.

УДК 537.528:539.3

ВВЕДЕНИЕ

В течение более 50 лет электрический разряд в воде используется в большинстве технических приложений [1, 2]. В последние десятилетия появились новые приложения электроразрядных технологий [3–7]. В их числе – технологии деформирования материалов под действием ударных волн, генерируемых электрическим разрядом в воде, которые имеют большое практическое значение. Несмотря на длительный период практического применения разряда в воде для штамповки, развальцовки, вырезки и других видов деформирования материалов, происходящие при этом физические процессы нельзя признать полностью изученными, что ограничивает дальнейшее развитие этих технологий.

Недостаточная изученность процессов преобразования энергии, запасаемой в конденсаторной батарее, в энергию пластического деформирования материалов ограничивает возможность целенаправленного повышения эффективности ее использования для этих целей. Преобразование энергии проходит три основных этапа. На первом – часть энергии, запасённой в конденсаторной батарее, преобразуется в энергию плазмы канала разряда, остальная теряется в элементах разрядного контура. На втором – часть энергии плазмы передаётся окружающей его жидкости. На третьем – часть энергии жидкости расходуется на выполнение работы пластической деформации деформируемых материалов.

Первые два этапа достаточно изучены в предположении, что разряд происходит в неограниченной жидкости [1, 8–11]. Были определены критерии оптимизации этих процессов: по максимуму энергии, вводимой в канал разряда, по максимуму мощности ввода энергии в канал разряда, по максимуму давления жидкости на заданном расстоянии от канала разряда, по максимуму импульса, сообщаемого жидкости. В качестве параметра оптимизации использовалась длина канала разряда, зависящая от параметров разрядной цепи и жидкости. Было определено наличие единственного максимума для каждого из названных критериев.

Третий этап преобразования энергии изучен существенно меньше, несмотря на множество проведённых исследований. Это можно объяснить большим разнообразием и сложностью механических объектов, на которые действует ударная волна. Получены приближённые оценки оптимальных параметров процессов деформирования материалов, например [2, 3, 6, 7, 12, 13], наиболее обоснованными из которых являются процессы развальцовки труб в трубных решётках теплообменных аппаратов. Выполнены отдельные экспериментальные оценки механического КПД преобразования энергии без необходимого их обобщения. Теоретические исследования этого этапа характеризуются существенными упрощениями изучаемых объектов, что также ограничивает практическое применение полученных результатов.

В последнее время выполнено теоретическое исследование пластического деформирования цилиндрической оболочки, в котором учтены все три этапа преобразования энергии, запасённой в конденсаторной батарее [14]. При заданных параметрах электроразрядной системы определена длина канала разряда, при которой достигается максимальный механический КПД

© Косенков В.М., Бычков В.М., Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 63–69.

преобразования энергии. Оптимальная длина канала разряда может достигать 500 мм при запасаемой энергии 50 кДж.

В выполненных ранее экспериментальных исследованиях электрических разрядов в воде длина канала разряда, как правило, не превышала 200 мм (максимум – 260 мм), а энергия конденсаторной батареи была меньше 10 кДж [8]. Эти обстоятельства определяют актуальность экспериментальных исследований высоковольтных разрядов в воде, имеющих каналы большой длины, и их действия на деформируемые объекты. В качестве объекта исследования рассматривался процесс преобразования энергии в электроразрядной системе, включающей разрядный контур, канал разряда, заполненную водой разрядную камеру и цилиндрическую оболочку.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании влияния длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность использования энергии конденсаторной батареи для пластического деформирования цилиндрической оболочки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выбор цилиндрической оболочки в качестве деформируемого объекта определяется возможностью обеспечения осевой симметрии её с каналом разряда, что упрощает исследуемую систему и облегчает анализ полученных результатов.

При этом использовалось экспериментальное оборудование, схема которого представлена на рис. 1. Разряд осуществляли между двумя электродами *1*, имевшими форму круглых шайб, расположенных на расстоянии $\boldsymbol{l_c}$ друг от друга, равном длине канала разряда *2*. Для инициирования разряда в центральных отверстиях шайб закрепляли медный проводник диаметром 0,1 мм. Соосно с шайбами устанавливали цилиндрическую оболочку *3*, которую фиксировали двумя полиэтиленовыми изоляторами *4* с центральными отверстиями. Между плоскими поверхностями оболочки и изоляторов располагали стальные шайбы *5* для уменьшения контактных напряжений, а также сил трения между оболочкой и изоляторами *4*. Благодаря изоляторам *4* у оболочки не было существенной электрической связи с элементами разрядной цепи, что исключало появление разряда между ней и инициирующим проводником и, следовательно, не нарушало осевой симметрии разряда и нагружения оболочки. В качестве оболочки использовали бесшовную трубу из алюминиевого сплава АМг5М длиной $\boldsymbol{l_s}$, имеющую внешний диаметр D 75 мм и толщину δ 5 мм. Внутреннюю полость *6* между оболочкой, изоляторами и электродами, выполнявшую функции разрядной камеры, заполняли водой.

Разрядную камеру помещали на жёсткое основание *7* через изолирующую прокладку *8*. Инициирующему проводнику натяжением придавали прямолинейную форму. На верхний электрод *1* устанавливали изолирующую прокладку *9* и прижимали разрядную камеру к основанию *7* жёстким винтовым зажимом через прижимную плиту *10* осевым усилием от 2000 до 10000 Н, чтобы обеспечить герметизацию внутренней полости *6* и исключить разлёт электродов *1* после разряда. В результате сжатия расстояние между электродами *1* уменьшалось на 1–2 мм, что могло привести к отклонению инициирующего проводника от оси симметрии до 5 мм.

Нижний и верхний электроды *1* подключали к разрядной цепи, схема замещения которой показана на рис. 1. Во время экспериментов ёмкость конденсаторной батареи C была постоянной и равной 50 мкФ. Индуктивность L и активное сопротивление R_r всех элементов разрядной цепи, кроме канала разряда, определяли по осциллограммам тока короткого замыкания электродов *1*. Индуктивность равнялась 4,75 мкГн, активное сопротивление – 0,04 Ом. Коммутацию разрядной цепи выполняли с помощью воздушного разрядника *11* в режиме неуправляемого пробоя. Напряжение заряда конденсаторной батареи изменяли в пределах от 30 до 52 кВ, что соответствовало энергии заряда батареи 22,5–68 кДж. Длину канала разряда $\boldsymbol{l_c}$ принимали равной длине медного проводника, инициирующего разряд между электродами *1*, которую изменяли в пределах от 75 до 420 мм. Длина цилиндрической оболочки $\boldsymbol{l_s}$ всегда была на 25 мм меньше длины канала разряда (см. рис. 1).

Анализ процессов выполняли на основе измерения силы тока и напряжения на канале разряда, а также конечной формы и размеров оболочки. Силу тока определяли двумя способами – по падению напряжения на омическом шунте *12* и с помощью пояса Роговского *13*. Напряжение на канале разряда измеряли с помощью ёмкостного делителя напряжения *14*. Для записи изменяющихся во времени сигналов использовали цифровой осциллограф *15* марки Tektronix TDS-2024B. Компенсацию индуктивной составляющей напряжения на канале разряда выполняли, как в работе [15].

По результатам измерения силы тока и напряжения на канале разряда определяли энергетические характеристики разряда, мощность и энергию, выделившуюся в канале разряда E_c.

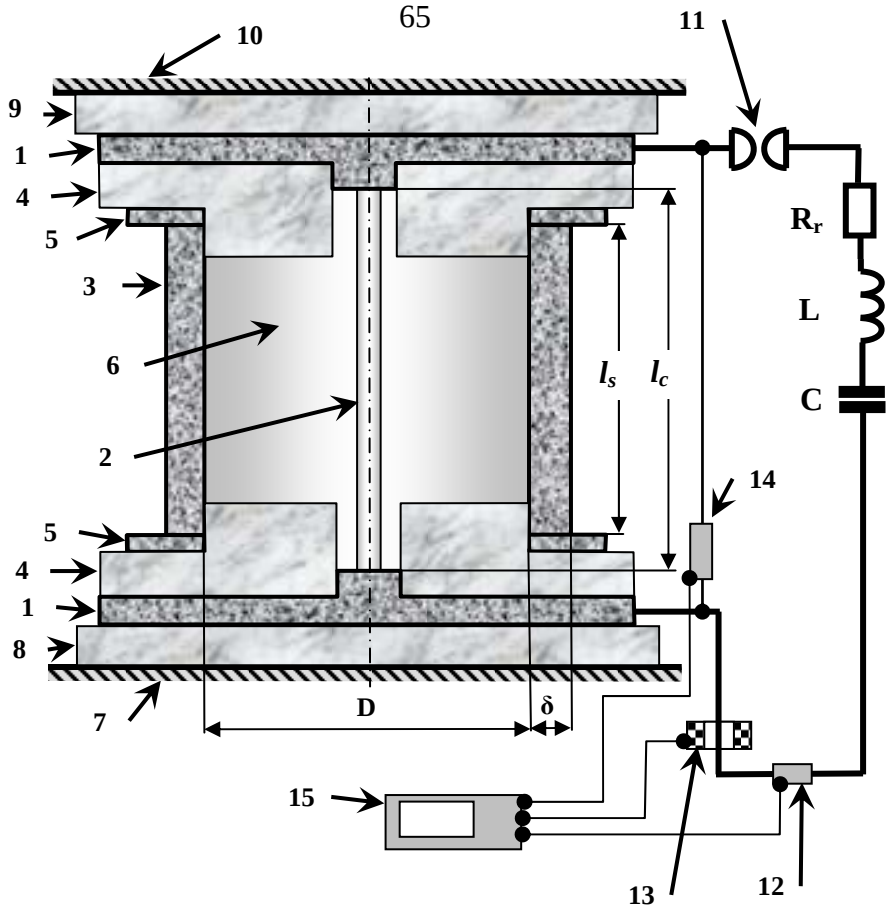
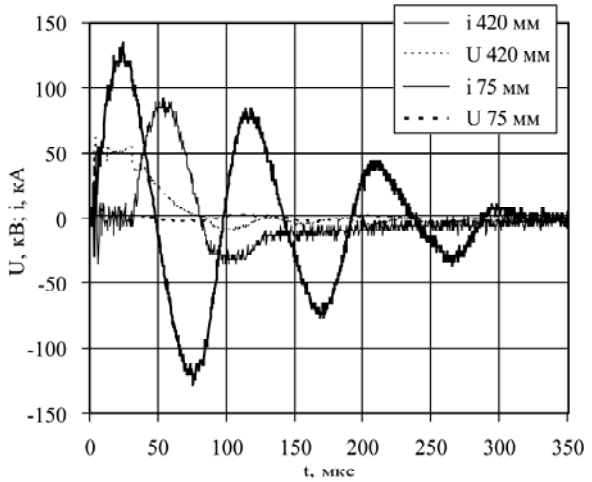
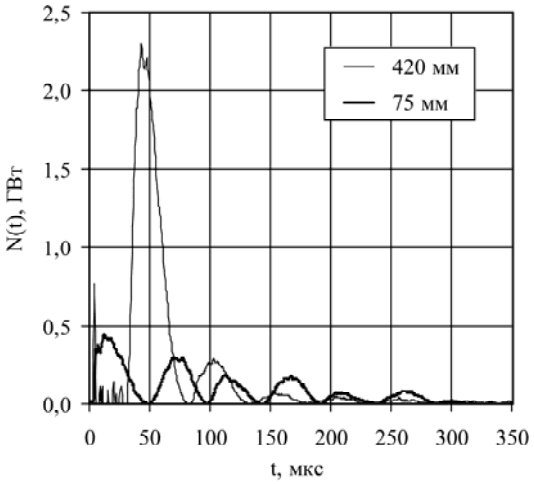


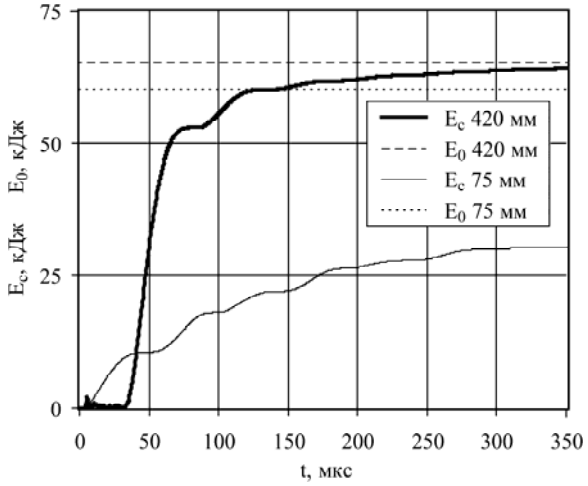
Рис. 1. Схема эксперимента.



(а)

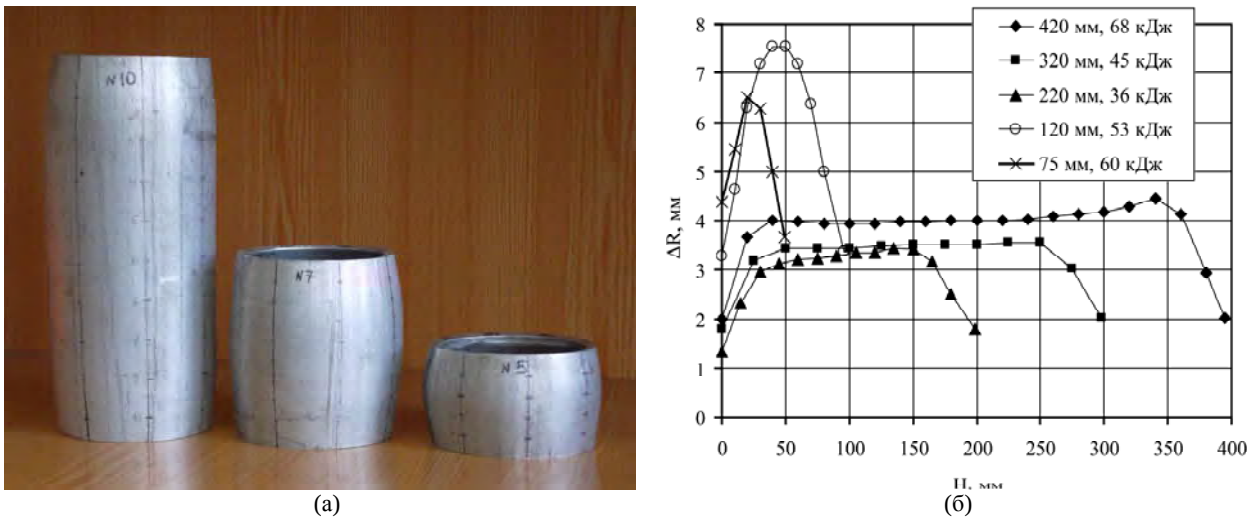


(б)



(в)

Рис. 2. Зависимости от времени для двух длин канала разряда: силы тока *i* и напряжения *U* (а); мощности ввода энергии в канал разряда (б), а также энергии, введённой в канал разряда, E_c и запасённой в конденсаторной батарее E_0 (в).



(а) (б)

Рис. 3. Вид оболочек после деформации (а) и изменения профиля оболочек в меридиональной плоскости (б).

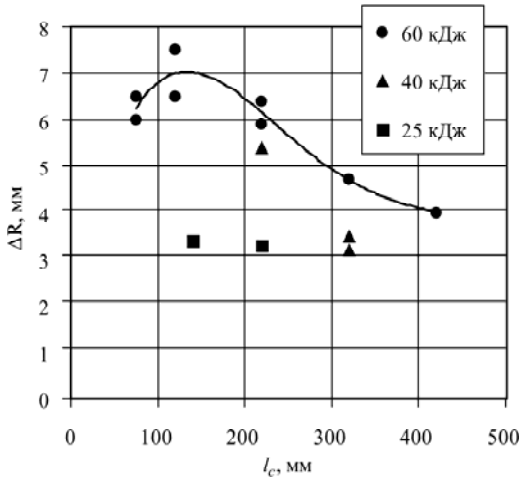


Рис. 4. Изменения радиуса оболочки на половине её длины при трёх значениях энергии E_0, кДж: 25, 40 и 60.

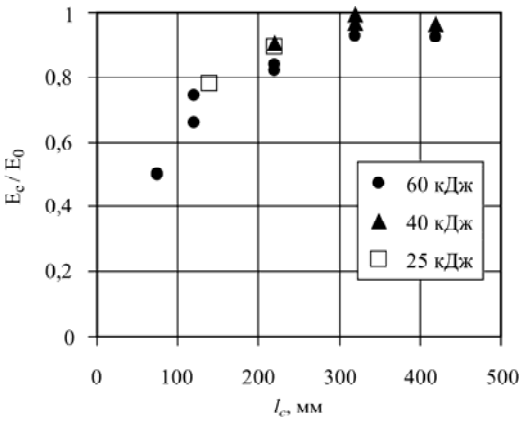


Рис. 5. Относительная часть энергии E_0, введённая в канал разряда при трёх значениях E_0, кДж: 25, 40 и 60.

Полученное значение E_c сравнивали с начальной энергией конденсаторной батареи E_0 для определения эффективности её передачи в канал разряда.

По результатам измерения профиля оболочки после деформации определяли изменение её диаметра по длине в трёх меридиональных плоскостях и затем вычисляли полученные пластические деформации. Используя диаграмму статического деформирования материала цилиндрической оболочки, вычисляли энергию её пластического деформирования E_p. Сравнение E_p с E_0 и E_c позволило получить нижнюю оценку эффективности передачи энергии оболочке от конденсаторной батареи и канала разряда. Более точное вычисление E_p в данном исследовании выполнить сложно, так как неизвестна скорость деформации оболочки, без которой

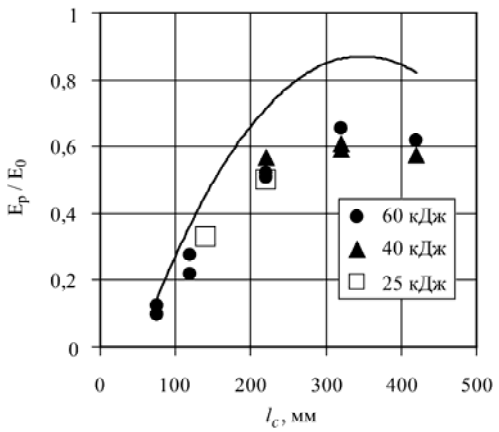


Рис. 6а. Относительная часть энергии E_0, использованная для пластической деформации оболочки при трёх значениях энергии E_0: 25, 40 и 60 кДж.

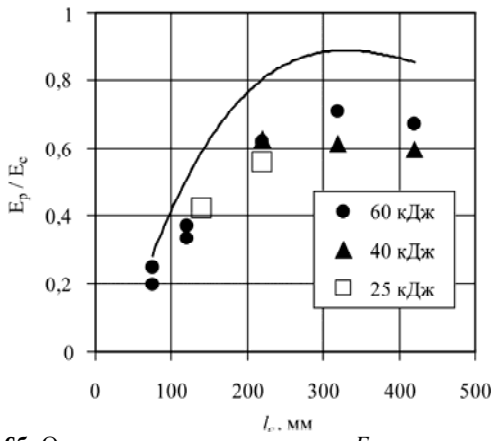


Рис. 6б. Относительная часть энергии E_c, использованная для пластической деформации оболочки при трёх значениях энергии E_0: 25, 40 и 60 кДж.

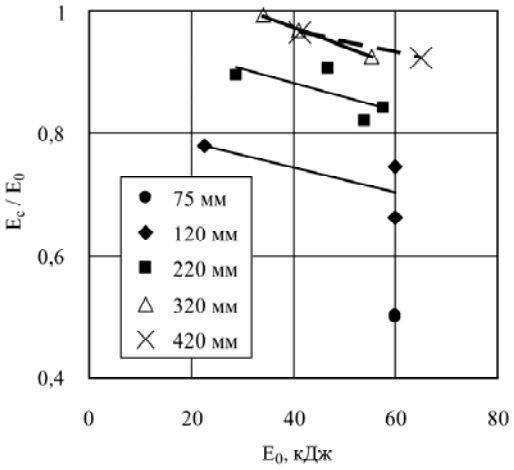


Рис. 7. Относительная часть энергии E_0, введённая в канал разряда.

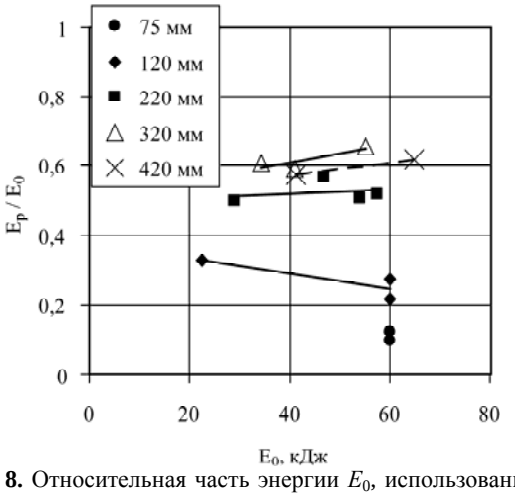


Рис. 8. Относительная часть энергии E_0, использованная для пластической деформации оболочки.

невозможно использовать динамическую диаграмму деформирования материала [14].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные электрические и энергетические характеристики разряда, а также изменения профиля оболочки после разряда, представленные на рис. 2, позволяют определить влияние на них длины канала разряда. В соответствии с работой [14] увеличение длины канала разряда от 75 до 420 мм существенно меняет режим протекания в нём тока и изменения напряжения (рис. 2а) – от колебательного до практически апериодического. Существенно изменяются и амплитудные характеристики силы тока – от 125 кА при 75 мм до 80 кА при 420 мм длины канала разряда. Мощность разряда (рис. 2б) и энергия, выделившаяся в канале разряда (рис. 2в), также радикально изменяются. Максимум мощности увеличивается от 0,44 до 2,2 ГВт, а энергия, полученная каналом до конца активной стадии разряда, – от 50 до 92% E_0.

В результате деформирования цилиндрическая оболочка приобретает бочкообразную форму (рис. 3а), свидетельствующую о неравномерности её нагружения на краях из-за малой жёсткости полиэтиленовых изоляторов, контактирующих с оболочкой и генерирующих волны разрежения. Влияние краевых эффектов проявляется на расстоянии до 50 мм от концов оболочки независимо от её длины H и энергии конденсаторной батареи (рис. 3б). Средняя часть оболочки сохраняет форму, близкую к цилиндрической.

Увеличение длины канала разряда приводит к уменьшению плотности энергии E_0 на единицу его длины и оболочки, что вызывает изменение среднего радиуса внешней поверхности оболочки ΔR в её срединном сечении (рис. 4). Эта закономерность нарушается только тогда, когда область влияния краевых эффектов достигает срединного сечения оболочки, если её длина меньше 100 мм, что приводит к уменьшению ΔR. Эти закономерности сохраняются при изменении E_0. Изменение $\boldsymbol{l_c}$ от 75 до 320 мм приводит к увеличению E_c от 50 до 95% E_0 (рис. 5). Наибольший эффект от изменения $\boldsymbol{l_c}$ наблюдается в интервале от 0 до 75 мм, когда относительная часть энергии E_0, переданная каналу разряда η_c, увеличивается практически

от 0 (когда $\boldsymbol{l_c}$ равно 0) до 50%. Относительная часть энергии E_0, переданная оболочке η_s, возрастает от 12% до максимума, равного 65%, при увеличении $\boldsymbol{l_c}$ от 75 до 320 мм (рис. 6а). Величины $\boldsymbol{l_c}$, большие 320 мм, приводят к уменьшению η_s. Аналогичным образом изменяется относительная часть энергии канала разряда, переданная оболочке η_{sc} (рис. 6б).

Сравнение данных на рис. 6 показывает близость их значений в области максимумов и позволяет оценить степень отличия динамических свойств материала оболочки от статических и уточнить величины η_s и η_{sc}. Как следует из рис. 5, практически вся энергия E_0 передаётся каналу разряда при его длине 320 мм. При этой же длине $\boldsymbol{l_c}$ величины η_s и η_{sc} отличаются друг от друга приблизительно на 5%, тогда как при $\boldsymbol{l_c}$, равной 75 мм вдвое больше. Максимумы энергии пластической деформации оболочки с учётом и без учета динамических характеристик материала в относительно малой степени зависят от длины канала разряда [14]. Учитывая, что оценка величины E_p по статической диаграмме занижена [14] и потери энергии в канале разряда (рис. 5) и в жидкости (рис. 6) при $\boldsymbol{l_c}$, равной 320 мм, не превышают 10%, можно уточнить η_s и η_{sc}, увеличив прежние их значения пропорционально максимальным величинам. На рис. 6 показаны линии, характеризующие η_s и η_{sc} после корректировки.

Данные, представленные на рис. 7 и 8, позволяют оценить тенденцию изменения величин η_s и η_{sc} при увеличении начальной энергии конденсаторной батареи. В этом случае энергия, передаваемая каналу разряда, уменьшается, а энергия пластической деформации оболочки при $\boldsymbol{l_c}$, большей 200 мм, увеличивается. Если $\boldsymbol{l_c}$ меньше 200 мм, то E_p уменьшается вследствие влияния краевых эффектов деформации оболочки.

ВЫВОДЫ

На основании анализа результатов экспериментального исследования можно сделать следующие выводы.

1. Увеличение длины канала разряда от 75 до 320 мм позволяет существенно повысить эффективность преобразования энергии, накапливаемой в конденсаторной батарее, в канале разряда (до 2 раз) и в деформируемой цилиндрической оболочке (до 8 раз) в рассмотренной области параметров разрядного контура.

2. На интервале изменения длины канала разряда от 75 до 420 мм существует максимум энергии, передаваемой оболочке от конденсаторной батареи, который достигается при длине канала, близкой к 320 мм.

3. Используя максимальное значение энергии пластической деформации оболочки, определённое по статической диаграмме деформирования материала, можно выполнять оценку влияния динамических свойств материала на энергию его пластической деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
2. Ищенко Ж.Н., Поздеев В.А. *Деформирование и запрессовка труб электровзрывом*. Николаев: Атолл, 2003. 212 с.
3. 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. Applied Electrochem.* 2012, **48**(3), 260–263.
4. 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. Applied Electrochem.* 2011, **47**(4), 344–350.
5. Boguslavskii L.Z., Kuskova N.I., Khainatskii S.A., Yushchishina A.N. Study of the Possibility to Synthesize Nanocarbon at Electric Discharge in Solutions of Organic Acids. Part I: Choosing the Working Fluid and Generator Parameters. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2011, **47**(4), 356–361.
6. Zhekul V.G., Poklonov S.G., Smirnov A.P. Experimental Studies of the Effectiveness of the Electrodischarge Effect on a Physical Model of the Bottom-hole Zone of the Productive Layer. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2011, **47**(1), 89–93.
7. Rizun A.R., Denisyuk T.D., Golen' Y.V., Kononov V.Y., Rachkov A.N. Electric Discharge Disintegration and Coal Desulphurization in the Manufacture of Water-coal Fuel. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2011, **47**(1), 100–102.
8. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
9. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1977.
10. Косенков В.М., Кускова Н.И. Развитие пробоя в воде. *ЖТФ*. 1987, **57**(10), 2017–2020.
11. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*. К.: Наук. думка, 1979. 208 с.
12. Барбашова Г.А., Косенков В.М. Определение гидродинамической нагрузки на стенки нефтяной скважины, формируемой электрическим разрядом. *ПМТФ*. 2001, **42**(6), 93–97.
13. Косенков В.М. Резонансные колебания цилиндрической стенки разрядной камеры в результате электрического разряда в воде. *ПМТФ*. 2011, **52**(4), 43–51.
14. Косенков В.М. Влияние длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность плас-

тического деформирования цилиндрической оболочки. *ЖТФ*. 2011, **81**(10), 133–139.

15. Щерба А.А., Петриченко С.В. Физическое моделирование и анализ динамики искроплазменных процессов при электроэрозионном диспергировании токопроводящих гранул в жидкости. *Технічна електродинаміка*. 2004, (3), 27–32.

Поступила 06.04.12
После доработки 18.09.12

Summary

Experimental research is conducted of the process of energy transformation of a capacitor bank as a result of a high-voltage discharge in water into the energy of plastic deformation of a cylindrical diaphragm. For the first time the electric discharges in water having channels with length to 420 mm initiated by a microconductor are realized, and also their electric characteristics are studied. The influence of the discharge channel length on efficiency of plastic deformation of a cylindrical shell is determined.

Keywords: high-voltage discharge in water, efficiency of energy transfer, discharge channel length, work of plastic deformation, cylindrical shell.

Preparation of nano- and microstructured gold surfaces by application of a square wave potential regime

Mohammed Khair Hourani and Tarafah Hamdan

Department of Chemistry, The University of Jordan, Amman 11942, Jordan
e-mail: mhourani@ju.edu.jo

Gold nanometallic structures have been prepared by application of square wave potential regime to a platinum electrode in a $1.0x10^{-3}$ M $HAuCl_4$ + 0.5 M H_2SO_4 solution. Formation of gold particles onto the platinum surface has been followed by cyclic voltammetry, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results indicate that the size, shape, uniformity of distribution of the particles are affected by the selected parameters of the applied square wave potential regime. Parameters of the square wave include the frequency, the lower and the upper limits of the square wave and the time of application of the square wave potential regime. The concentration of $HAuCl_4$ in the solution is another important factor. The results of the present work indicated that the 100 Hz frequency is the optimal frequency for obtaining gold nanoparticles on platinum surface. Deposition time has been also found to play a critical role in affecting the size, shape and homogeneity of gold nanostructures at the surface. The surface coverage with nanoparticles as calculated from the decrease in the charge of hydrogen adsorption/desorption peaks is found to be directly proportional to the time of application of the square wave. Testing the nanostructured gold/Pt electrode for oxidation of formic acid shows its higher catalytic activity than that of platinum and gold plain electrodes.

Keywords: nanostructured electrodes, gold electrodes, square wave, preparation of electrodes.

УДК 621.35

INTRODUCTION

The search for new electrodes with enhanced electrocatalytic properties or electrodes which show specificity or enhanced electroanalytical selectivity has been the goal of electrochemists for decades [1, 2]. Modified electrodes, faceted electrodes, adatom electrodes and recently nanoelectrodes have been the scope of numerous publications with a variable degree of success in pursuing the objectives of enhanced reactivity and/or selectivity [3–6]. Nanostructures and nanoparticles, the state-of-the art technology appeared as providing a new dimension of materials of special properties [7]. These structures have received considerable attention because of their unusual and interesting electrocatalytic properties [8, 9] which also allowed them to be used as sensors in many analytical applications [10]. Preparation of nanoparticles and nanostructures by chemical and electrochemical methods has been described elsewere [11]. Among those methods is the electrodeposition or the electrochemical approach to preparation of nanoparticles and nanostructured surfaces.

The electrochemical approach towards preparation of nanostructures and nanoparticles provides advantages in terms of simplicity, reversibility of modified surfaces and the high control of nucleation and particle growth during preparation through the control of electrochemical experimental parameters [12, 13].

The present work offers a new method for electrochemical preparation of metallic nanostructures by application of a square wave potential regime. Application of a square wave potential regime to the electrode induces episodes of deposition and/or dissolution at the electrode surface depending on the selected square wave parameters [14]. The alternation of these episodes with the optimized parameters of the square wave, that is, high and low values, and the frequency of the square wave is supposed to control the relative rates of the particle growth and the nucleation mechanism. Upon control of the other experimental parameters, this approach may provide an opportunity to control the particle size, distribution, crystallography, composition, and consequently the reactivity of the nanostructured surfaces with an ultimate goal of preparation of highly catalytic nanostructured surfaces.

EXPERIMENTAL

Materials, instruments, cells and electrodes

A potentiostat (273 A, Princeton Applied Research) interfaced to a computer through a GPIB interface along with Echem® software was used for electronic control and data acquisition. A conventional H-shape electrochemical cell equipped with a multiple inlet system for admission of supporting electrolyte, purging and covering the solution with oxygen-free nitrogen was used. The reference electrode was an Ag/AgCl/[Cl^-] = 1.0 M, and all the potentials reported in the present paper are referenced against this electrode. The working electrode was a 1.0 mm-diameter electrode or a platinum foil attached to a platinum wire (99.99% pure, Johnson Matthy). The immersed part of the wire was curved in order to provide a mark for consistent surface area.

© Mohammed Khair Hourani, Tarafah Hamdan, Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 70–75.

All reagents used were highly pure certified analytical reagent (A.R.) chemicals and used as received from the suppliers without further purification. The working and the auxiliary electrodes were made of platinum (Johnson Matthy, 99.99% purity). The purging nitrogen was supplied by the National Gas Company and coupled with Oxisorb® cartridge (Suplico) to remove traces of oxygen. All solutions were made from the above mentioned reagents dissolved in triply distilled water where the second distillation was carried out from a basic potassium permanganate solution to get rid of any traces of organic impurities.

The deposition cell

Polarographic 303A cell was used for the electrodeposition of gold nanostructures. The cell was modified by bypassing the electronic circuitry of the 303 plarographic stand and using the three electrode cell system for the deposition process with Ag/AgCl, $[Cl^-]$ = 1.0 M reference electrode. The 0.5 M H_2SO_4 +1.0 x10^{-3} M $AuCl_4^-$ solution was stirred during the deposition time and purged with oxygen-free nitrogen gas.

Procedures

Initially the electrode was cleaned by immersion in a freshly prepared chromic acid solution for five minutes. The electrode was conditioned by cycling the potential between the hydrogen evolution and oxygen evolution limits (-0.25 and 1.35 V) until the regular voltammogram of polycrystalline platinum was produced (Fig. 1).

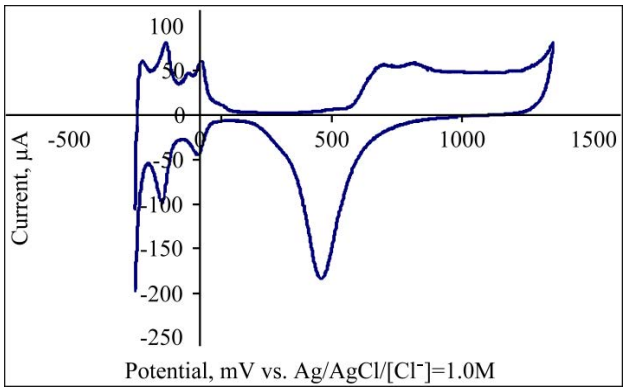


Fig. 1. Cyclic voltammogram of polycrystalline Pt electrode in 0.5 M H_2SO_4, *dE/dt* = 100 mV/s.

The square wave with the preset amplitude and frequency was generated by a function generator Simpson, A 240. The square wave was fed to the potentiostat at the external input. The desired lower and higher limits of the potential regime were obtained by adjusting the applied electrode potential from the potentiostat. During deposition the gold solution was stirred using a magnetic stirrer. The duration of applying the square wave potential regime was varied and the obtained structures were viewed by the scanning electron microscope (SEM) Inspect^{TM} F50, FEI, to determine the optimal time for deposition in terms of distribution, uniformity, size and shape of the produced nanostructures.

The frequency of the square wave was also varied between 10 and 1 kHz to explore the influence of frequency on the formed particles. The gold nanoparticles on platinum substrate electrode were investigated after deposition by cyclic voltammetry and SEM. Formic acid with a concentration of 1.0x10^{-2} M in 0.5 M H_2SO_4 was used to test the catalytic behavior of the nanostructure surfaces. All of the experiments were performed at ambient temperatures.

RESULTS

The effect of square wave frequency

Figure 2 shows gold nanoparticles developed atop of a platinum surface by application of a square wave potential regime between -0.300 and 0.1 V for 2.00 min at different frequencies. The SEM micrographs were analyzed in terms of the particle size, its shape and homogeneity of distribution of the particles. These micrographs show that at low frequencies, 100 Hz or lower, gold nanostructures have better distribution on the platinum surface. The nanostructures prepared by application of a 500 Hz or higher frequencies were found to have a high degree of aggregation and to be deposited in islands. A rough estimate of the average particle diameter for the particles deposited by application of 100 Hz square wave for a period of 2 min. is ranging from 8 to 10 nm in contrast to other frequencies where it ranged from 10 to 15 nm. The surface coverage assessed by the degree of closeness of the particles corroborates the conclusion based on voltammetric measurements that 100 Hz is the optimal frequency for electrodeposition of gold nanoparticles.

Figure 3 shows an example of the EDX spectrum for one of the deposited particles. The EDX spectrum shows platinum, gold and oxygen as the major peaks. This positively proves the identity of the deposited gold nanoparticles on a platinum substrate.

The above-mentioned conclusions about the effect of frequency on the deposited nanoparticles are confirmed by the voltammetric data. Figure 4 shows an example of a voltammogram of a nanostructured electrode produced by application of a 1 kHz-square wave potential regime. The voltammetric features of the well-known polycrystalline gold electrode, i.e., oxygen adsorption and desorption peaks, are clearly manifested on the voltammogram. The voltammetric features of platinum, hydrogen adsorption/desorption and oxygen adsorption/desorption peaks are also obvious on the voltammogram. In fact, the voltammogram of the gold nanoparticles deposited on the Pt substrate electrode is a hybrid

between the voltammograms of polycrystalline platinum and those of polycrystalline gold electrodes. Compared with voltammetric features of the unmodified platinum electrode, the modified electrode exhibits severely reduced hydrogen adsorption and desorption peaks due to the decrease in the platinum available surface area available for hydrogen adsorption.

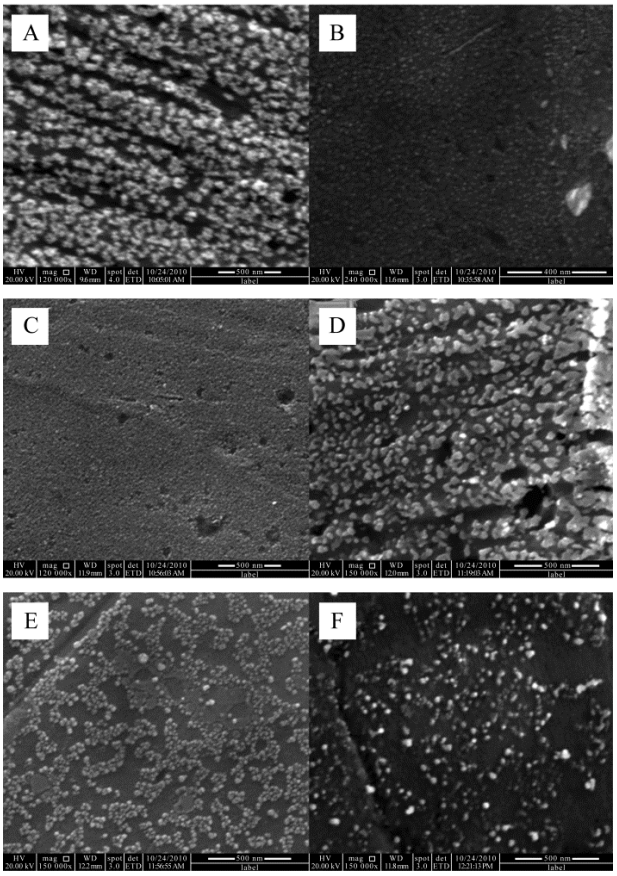


Fig. 2. SEM micrographs of gold nanoparticles deposited on platinum substrate. Deposition was carried out by application of A: 10 Hz, B: 50 Hz, C: 100 Hz, D = 500 Hz, E: 750 Hz and F: 1 kHz square wave potential regime between the limits, E_l = -0.3 and E_u = 0.1 V. Deposition time = 2 min.

Surface coverage with gold nanoparticles was quantified from the degree of suppression of hydrogen adsorption and desorption as referenced to the unmodified platinum electrode. The coverage with gold nanoparticles was calculated according to the following equation:

$$\theta = 1 - \frac{H_{modified\ electrode}}{H_{bare\ electrode}},$$

where $H_{modified}$ is the charge underneath the hydrogen adsorption or desorption peak for the platinum electrode modified with gold nanoparticles and H_{bare} is the charge underneath the hydrogen adsorption or desorption peak for the plain platinum electrode. The coverage with gold nanoparticles as a function of the applied square wave frequency is given in the Table. Similarly to our conclusions based on the SEM micrographs, the data given in the Table show that 100 Hz is the optimal frequency for the applied square wave. These results are not unexpected. That is, each cycle of the square wave can be considered as a double potential step experiment. Thus, the train of pulses constituting the square wave can be envisaged as a repetitive double-potential step experiment. The duration of time (τ) spent at the lower limit (E_l = -0.30 V) affects the relative rates of the competing mechanisms; nucleation and particle growth and consequently the size of the formed particles.

Table. Platinum surface coverage with gold nanostructures on platinum substrate prepared by application of a square wave at diffrenet frequencies for 2 min. Solution: 1.0 M H_2SO_4 + 1x10^{-3} M $HAuCl_4$. Square wave limits; E_l = -0.30 V and E_h = 0.10 V

Square wave frequency	Coverage with gold
10 Hz	0.89
50 Hz	0.83
100 Hz	0.98
500 Hz	0.84
750 Hz	0.79
1 kHz	0.72

The effect of deposition time

Application of a square wave between -0.3 and 0.1 V with a 100 Hz frequency at different deposition times was found to affect the uniformity of distribution; size and shape of the deposited particles (Fig. 5). At longer deposition times, 10 and 15 minutes, three-dimensional microstructures tend to form on the platinum surface. These three-dimensional structures or formations only cover a fraction of the platinum surface as indicated by the SEM micrographs and i-E traces. At lower deposition times, smaller particles with better distribution on the surface were formed. The optimal deposition time which comprises the particle size and uniformity of distribution on the surface was 2 min.

Electrocatalytic activity of naostructured gold/platinum electrode

The electrooxidation of formic acid has been studied extensively due to its importance in understanding the mechanism of electrocatalysis of small organic molecules [15].

Figure 6 shows the voltammogram of gold nanoparticles deposited on a platinum substrate recorded in a 1.0 x10^{-3} M HCOOH + 0.5 M H_2SO_4 solution. In the same figure, the voltammograms recorded under the same experimental conditions, for both gold and platinum electrodes are displayed. Upon investigation of the three voltammograms, the voltammetric features for oxidation of formic acid at the gold nanostructured/platinum electrode are simi-

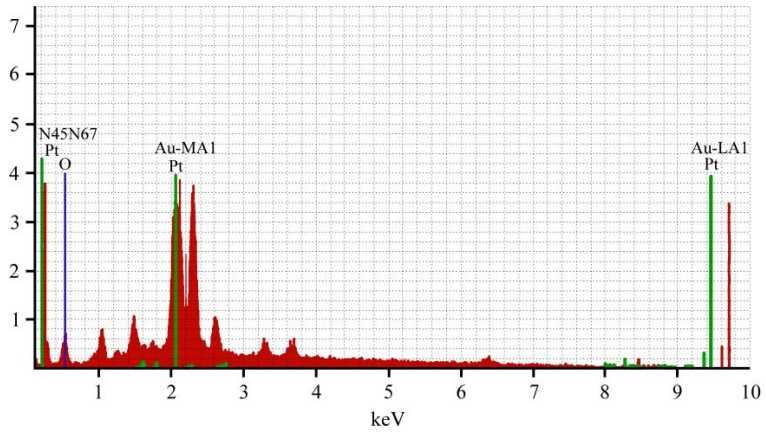


Fig. 3. EDX-ray spectrum for a gold nanoparticle deposited on platinum substrate. Deposition was carried out by application of a 100Hz square wave between the limits -0.3 V and 0.1 V. Deposition time = 2 min.

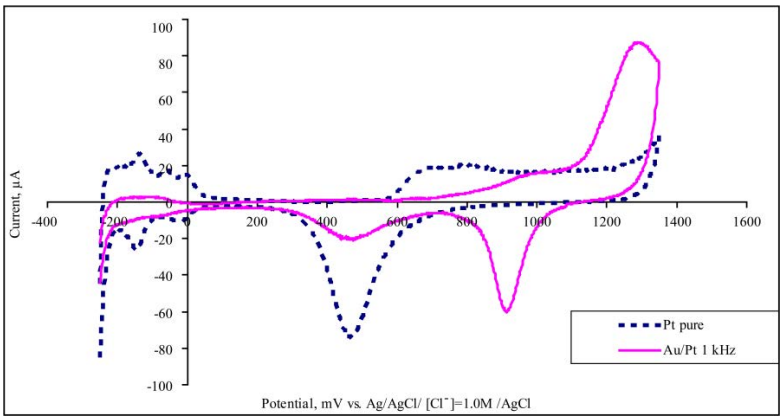


Fig. 4. Cyclic voltammogram of Au nanoparticles deposited on a platinum substrate prepared using 1 kHz-square wave potential regime. Experimental parameters: solution: 0.5 M H_2SO_4, dE/dt = 100 mV/s, deposition time = 2 min.

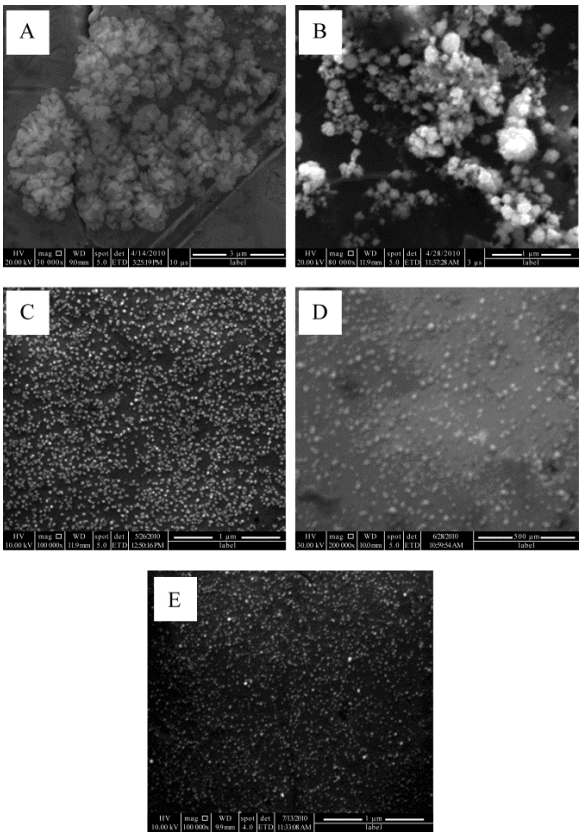


Fig. 5. SEM micrographs of gold nanoparticles deposited on platinum substrate. Deposition was carried out by application of 100 Hz quare wave potential regime between the limits, E_l = -0.30 V, E_u = 0.1 V at deposition times of A = 15, B = 10, C = 5, D = 2 and E = 0.5 min.

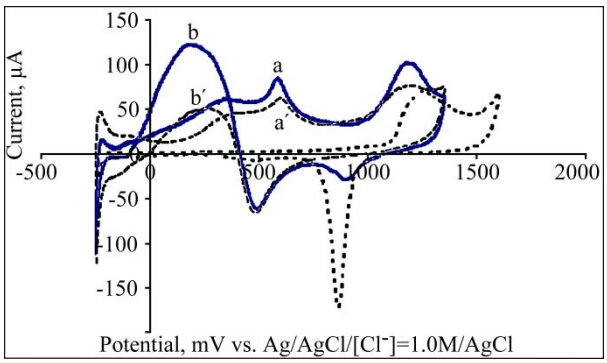


Fig. 6. Cyclic voltammogram of formic acid oxidation on Au/Pt 100 Hz modified electrode (the solid line). (Dashed line is the voltammogram recorded at Pt electrode and the dotted line is the voltammogram at Au electrode). Experimental parameters: solution: $1x10^{-2}$ M formic acid in 0.5 M H_2SO_4, *dE/dt* = 100 mV/s.

lar to the voltammetric features of oxidation of formic acid at platinum electrode. This result is not unexpected since platinum electrode, in general, is more active in electrooxidation of formic acid than gold electrodes [16]. There are, however, some differences between the voltammetric features of oxidation of formic acid at the nanostructured gold /platinum electrode and the bare platinum electrode. The nanogold/Pt electrode displays greater similarity to the Pt bare electrode than to the gold one. Higher activity of the modified electrode is manifested through three observations. The first observation is the appearance of the first formic acid oxidation peak (Fig. 6: peak a) at 0.567 V compared to 0.586 V (Fig. 6: peak a'). The second observation is the appearance of the formic acid oxidation peak on the negative-going scan where it appears at 0.173 mV at the modified electrode compared to 0.250 V at the bare platinum electrode. The third observation is a much higher peak current observed for the formic acid oxidation on the negative going scan (Fig. 6: peaks a and a'). The shift in peak positions towards more negative potentials indicates an electrocatalytic effects imparted by gold nanoparticles. The increase of the area for oxidation peak of formic acid is also a manifestation of an electrocatalysis in the electrooxidation of formic acid and is simply attributed to a significant expansion of the surface area provided by gold nanoparticles. Though the platinum electrode surface is mostly covered by gold nanoparticles, the voltammetric features for the oxidation of formic acid are very similar to the voltammetric features of platinum. This observation can be explained in the following way: the electronic states of the gold-Pt surface are modified and merge together rendering the surface behaves like a gold-platinum alloy rather than gold or platinum localized spots with separate electronic surface states.

CONCLUSIONS

Application of the square wave potential regime at a platinum electrode in a solution containing $HAuCl_4$ solution developed gold nanostructures on the surface of the platinum electrode. SEM micrographs and cyclic voltammograms allow us to conclude that the size, shape, distribution and homogeneity of the formed structures depend on the deposition time and the frequency of the applied regime. The optimal deposition time was found to be 2 min. and the optimum frequency 100 Hz. These parameters have been chosen based on the criteria of distribution, homogeneity and uniformity of the deposited nanostructures.

The electroactivity of the modified electrode was tested towards the oxidation of formic acid. The results showed that the modified electrode has excellent activity compared to that of plain gold and platinum electrodes.

REFERENCES

1. Imisides Mark D., John Richard, Riley, Peter J., Wallace Gordon G. The Use of Electropolymerization to Produce New Sensing Surfaces: a Review Emphasizing Electrodeposition of Heteroaromatic Compounds. *Electroanalysis.* 1991, **3**(9), 879–889.
2. Martin C.R., C.A. Foss Jr., Chemically Modified Electrodes, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W.R. Heineman, Eds., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996.
3. Malinauskas A. Electrocatalysis at Conducting Polymers. *Synthetic Metals*. 1990, **107**(2), 75–83.
4. Situmorang Manihar, Gooding J. Justin, Hibbert D. Brynn. Immobilization of Enzyme Throughout a Polytyramine Matrix a Versatile Procedure for Fabricating Biosensors. *Analytica Chimica Acta.* 1999, vol. 394, pp. 211–223.
5. Markovic N.M., Ross P.N. Surface Science Studies of Model Fuel Cell Electrocatalysts. *Surface Science Reports*. 2002, **45**, 121–229.
6. Mathiyarasu J., Pathak S.S., Yegnaraman V. Review on Corrosion Prevention of Copper using Ultrathin Organic Monolayers. *Corrosion Reviews*. 2006, **24**, 307–321.
7. Shipway Andrew N., Katz Eugenii, Willner Itamar. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *Chem. Phys. Chem*. 2000, **1**, 18–52.

8. Murray R.W. Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores. *Chem. Rev*. 2008, **108**, 2688–2720.

9. El-deab M.S., Ohsaka T. Electrocatalysis by Nanoparticles: Oxygen Reduction on Gold Nanoparticles-electrodeposited Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem*. 2003, **553,** 107–115.

10. Pererio A.C., Kisner A., Duran N., Kubota. Electrochemical Sensors based on Unidimentional Nanostructures. Ed. Eftekhari A. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. Chap. 5, pp. 243–262.

11. Mohanty U.S. Electrodeposition: a Versatile and Inexpensive Tool for the Synthesis of Nanoparticles, Nanorods, Nanowires, and Nanoclustures of Metals. *J. Appl. Electrochem*. 2011, **41**, 257–270.

12. Devers T., Kante I., Allam L., Fleury V. Preparation of Dendritic Tin Nanoaggregates by Electrodeposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, **321**, 73–80.

13. Huang Dong-Hwang Lai Long-Biao Chen, Ting-Chia. Preparation and Characterization of Nanostructured Electrodes by Electrophoretically Co-deposition of Pd and Pt Nanoparticles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 2003, 76(6), 1273–1278.

14. Hourani M., Wieckowski A. Structural Effects in Heterogeneous Electrocatalysis: Electrohydrogenation of Ethylene on Preferentially Oriented Platinum Electrodes. *Langmuir*. 1990, 6(2), 379–385.

15. Juan Xiang, Bing-Liang Wu, Sheng-Li Chen. Investigation of the Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Formic Acid at a Gold Electrode in Sulfuric Acid Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2001, **517**, 95–100.

16. Capon A., Parsons R. Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes. I. Review of Previous Work. *J. Electroanal. Chem*., 1973, **44,** 239.

Received 23.03.12
Accepted 27.06.12

Реферат

Золотые нанометаллические структуры были получены путем использования режима квадратноволнового изменения потенциала применительно к платиновому электроду в растворе H_2SO_4 1,0x10^{-3} M $HAuCl_4$ + 0,5 M. Формирование золотых частиц на платиновой поверхности было исследовано затем путем циклической вольтамперометрии, EDX-спектроскопии и SEM. Результаты исследования показывают, что размер, форма и однородность распределения частиц зависят от выбранных параметров приложенного потенциала квадратной формы. Параметры волны включают в себя частоту, нижний и верхний пределы изменения потенциала и время его применения. Концентрация $HAuCl_4$ в растворе является еще одним фактором. Результаты данной работы показывают, что частота 100 Hz является оптимальной для получения золотых наночастиц на платиновой поверхности. Время осаждения также оказывало влияние на размер, форму и однородность золотых наноструктур на поверхности. С учетом уменьшения заряда пиков адсорбции/десорбции водорода было рассчитано, что покрытие поверхности наночастицами прямо пропорционально времени прямоугольного импульса. Тестирование наноструктурного электрода золото/Pt на предмет окисления муравьиной кислотой показало более высокую активность по сравнению с платиновым и чисто золотым электродами.

Ключевые слова: наноструктурированные электроды, золотые электроды, квадратноволновой потенциал, изготовление электродов.

Electrochemical investigation on the corrosion of 18%Ni M250 grade maraging steel under welded condition in sulfuric acid medium

Pradeep Kumar and A. Nityananda Shetty

Department of Chemistry, National Institute of Technology Karnataka, Surathkal, Srinivasnagar, Mangalore, Karnataka, India, India PIN – 575025, e-mail: nityashreya@gmail.com

The corrosion behavior of welded maraging steel in sulfuric acid solutions has been studied over a range of acid concentrations and solution temperatures by electrochemical techniques such as Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy. The studies have revealed that the corrosion rate of welded maraging steel increases with the increase in temperature and increase in concentration of sulfuric acid in the medium. The thermodynamic parameters such as activation energy, enthalpy of activation and entropy of activation for the corrosion process are calculated. The results obtained through the two techniques are in good agreement. The surface morphology and surface composition of the corroded samples have been examined by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) analysis, respectively.

Keywords: maraging steel, EIS, polarization, SEM, EDX.

УДК 541.138

INTRODUCTION

Corrosion of metals and alloys is a natural process, but its many and varied consequences are considered to be detrimental for the safe, reliable and efficient operation of equipment and structures. Maraging steel, the most extensively used engineering material, gets corroded under many circumstances, especially in some industrial processes, such as acid cleaning, acid descaling and oil well acidizing. An alloy can be a low-carbon steel that traditionally contains about 18 wt % Ni, substantial amounts of Co and Mo together with small additions of Ti. However, depending on the demands of the market, the composition of the material can be modified [1]. For many of the applications of maraging steels, welding is an important means of fabrication. The unique property of being weldable in the solutionized condition followed by a low temperature (480°C) post-weld maraging treatment makes these steels attractive for fabrication of large structures [2]. According to available literature, atmospheric exposure of 18 Ni maraging steel leads to its corrosion in a uniform manner and makes it completely rust covered [3, 4]. Bellanger et al. [5] have reported that the corrosion behavior of maraging steel at the corrosion potential depends on pH and intermediates remaining on the maraging steel surface in the active region favoring the passivity in radioactive water. Maraging steels were found to be less susceptible to hydrogen embrittlement than common high strength steels due to significantly low diffusion of hydrogen in them [6]. But there seems to be no literature available that reveals corrosion behavior of 18% Ni M250 grade maraging steel under welded condition in acid medium. So, the corrosion behavior of welded maraging steel in sulphuric acid medium is in the focus of the study in the present paper.

EXPERIMENTAL

Material

The experiments were performed with a specimen of the welded maraging steel (18% Ni M250 grade). Percentage composition of 18% Ni M250 grade maraging steel sample is given in Table 1. The maraging steel was welded by GTAW-DCSP, with 5 passes using filler material of composition as given in Table 2. The working electrode was in the form of a rod machined into a cylindrical form embedded in epoxy resin leaving an open surface area of 0.6458 cm^2. This coupon was abraded as per standard metallographic practice, belt grinding followed by polishing on emery papers of grade 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, and finally on polishing wheel using legated alumina abrasive to obtain mirror finish degreased with acetone and dried before immersing in the medium.

Electrolytes

Analytical grade of sulfuric acid and doubly distilled water were used for preparing the test solutions having concentrations 0.1M, 0.5M, 1M, 1.5M and 2M. Analyses were carried out in a calibrated thermostat at temperatures 30°C, 40°C, 50°C and 60°C (±0.5°C).

© Pradeep Kumar, A. Nityananda Shetty, Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 76–83.

Table 1. Composition of the specimen (% by weight)

Element	Composition	Element	Composition
C	0.015%	Ti	0.3–0.6%
Ni	17–19%	Al	0.005–0.15%
Mo	4.6–5.2%	Mn	0.1%
Co	7–8.5%	P	0.01%
Si	0.1%	S	0.01%
O	30 ppm	N	30 ppm
H	2.0 ppm	Fe	Balance

Table 2. Composition of the filler material used for welding (% by weight)

Element	Composition	Element	Composition
C	0.015%	Ti	0.015%
Ni	17%	Al	0.4%
Mo	2.55%	Mn	0.1%
Co	12%	Si	0.1%
Fe	Balance		

Electrochemical measurements

Electrochemical experiments were performed in a conventional three-electrode system by using an electrochemical work station Gill AC having ACM instrument Version 5 software. The measurements were carried out using a conventional three electrode Pyrex glass cell with platinum foil as the counter electrode and a saturated calomel electrode as the reference electrode. The sample specimen was used as the working electrode.

Tafel polarization studies

A finely polished welded maraging steel specimen, sealed by epoxy resin with the exposure surface of 0.6458 cm^2 (the working electrode) was exposed to the corrosion medium with different concentrations of sulfuric acid (0.1M to 2.0M), at different temperatures (30°C to 60°C), and allowed to establish a steady state open circuit potential. The potentiodynamic current – potential curves were recorded by polarizing the specimen to -250 mV cathodically and +250 mV anodically with respect to the open circuit potential (OCP) at a scan rate of 1 mV s^{-1}.

Electrochemical impedance spectroscopy studies

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which gives early information about the electrochemical processe at the metal solution interface, was applied in many corrosion studies as reported in [7]. EIS measurements were carried out on the steady open circuit potential (OCP) disturbed with amplitude of 10 mV a.c. sine wave at frequencies from 100 KHz to 10 mHz. Impedance data were analyzed using Nyquist plots. The charge transfer resistance, R_{ct} was extracted from the diameter of the semicircle in the Nyquist plot.

In all of the above measurements, at least three similar results were considered and their average values were given in [7].

The scanning electron microscope images were recorded to establish the interaction of acid medium with the metal surface using JEOL JSM-6380LA analytical scanning electron microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

Tafel polarization measurements

The effect of sulfuric acid concentration and solution temperature on the corrosion rate of welded samples of maraging steel was studied using Tafel polarization technique. The anodic and cathodic current-potential curves are extrapolated up to their intersection at the point where corrosion current density (i_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) are obtained [8]. The potentiodynamic polarization curves for the corrosion of welded maraging steel in different concentrations of H_2SO_4 at 50°C are shown in Fig. 1. As is seen there, the polarization curves are shifted to the high current density region as the concentration of H_2SO_4 increases, indicating the increase in the corrosion rate with the increase in the concentration of H_2SO_4. The potentiodynamic polarization parameters such as corrosion potential (E_{corr}), corrosion current (i_{corr}), anodic and cathodic slopes (b_a and b_c) and corrosion rate (υ_{corr}) are calculated from the Tafel plots and are listed in Table 3.

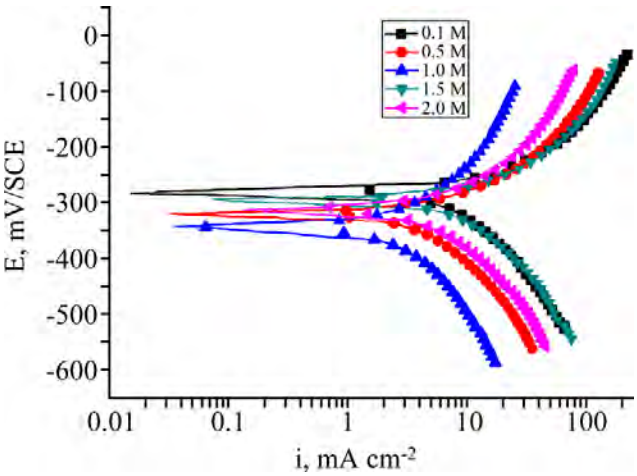


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves for the corrosion of welded maraging steel in different concentrations of H_2SO_4 at 50°C.

The corrosion rate is calculated using Eq. 1 below:

$$\upsilon_{corr}(mmy^{-1}) = \frac{3270 \times M \times i_{corr}}{\rho \times Z} \quad (1)$$

Table 3. Electrochemical polarization parameters for the corrosion of welded maraging steel in different concentrations of H_2SO_4 at different temperatures

Molarity of H_2SO_4 (M)	Temperature (K)	Corrosion potential (mV vs SCE)	Anodic slope (mV dec^{-1})	Cathodic slope (mV dec^{-1})	Corrosion current (mA cm^{-2})	Corrosion rate (mm y^{-1})
0.1	303	–356	240	–146	1.98	25.52
	313	–347	248	–156	2.93	37.76
	323	–323	342	–349	6.14	79.14
	333	–337	321	–245	9.38	120.91
0.5	303	–322	312	–154	2.47	31.84
	313	–318	261	–225	4.71	60.71
	323	–312	329	–204	6.94	90.02
	333	–308	380	–208	10.45	134.29
1.0	303	–315	233	–84	3.07	39.57
	313	–310	314	–186	4.96	63.93
	323	–319	369	–241	8.71	112.17
	333	–314	327	–232	12.81	164.02
1.5	303	–313	386	–170	3.38	43.43
	313	–300	335	–179	5.63	72.57
	323	–295	376	–255	9.73	127.56
	333	–303	375	–250	15.61	200.34
2.0	303	–293	335	–167	3.72	47.95
	313	–290	367	–204	6.38	82.24
	323	–283	410	–280	11.27	148.41
	333	–276	418	–271	18.02	232.76

where 3270 is the constant that defines the unit of the corrosion rate, i_{corr} is the corrosion current density in A cm^{-2}, ρ is the density of the corroding material, 8100 kg m^{-3}, M is the atomic mass of the metal, and Z is the number of electrons transferred per metal atom [9].

From the data summarized in Table 3 it is clear that the corrosion rate of the welded maraging steel specimen increases with an increase in the strength of sulfuric acid in the solution. It is also deduced from the results that the corrosion potential is shifted towards less negative values as the concentration of sulfuric acid increases.

The corrosion of steel normally proceeds via two partial reactions in acid solutions. The partial anodic reaction involves the oxidation of metal and formation of soluble Fe^{2+} ions, while the partial cathodic reaction involves the evolution of hydrogen gas [10]:

$$\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + 2e^- \quad \text{(Oxidation)} \tag{2}$$

$$2\mathrm{H}^+ + 2e^- \rightarrow \mathrm{H}_2 \uparrow \quad \text{(Reduction)} \tag{3}$$

The overall chemical reaction can be expressed as follows [11]:

$$\mathrm{Fe} + \mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4 \rightarrow \mathrm{FeSO}_4 + \mathrm{H}_2 \uparrow \tag{4}$$

Although the overall corrosion rate of the welded maraging steel in concentrated sulfuric acid is low, still some corrosion procedes. The reaction products of the corrosion process are iron sulfate and hydrogen gas.

Electrochemical impedance spectroscopy

The corrosion behavior of the welded maraging steel was also investigated by EIS with different concentrations of sulfuric acid at different temperatures. The Nyquists plots for the corrosion of the welded maraging steel in sulfuric acid solutions of different concentrations at 50°C are shown in Fig. 2. The point where the semicircle of the Nyquist plot intersects the real axis at high frequency (close to the origin) yields the solution resistance (R_s). The intercept on the real axis at the other end of the semicircle (low frequency) gives the sum of the solution resistance and the charge transfer resistance (R_{ct}). Hence the charge transfer resistance value is simply the diameter of the semicircle [12]. The diagonal region in between the high frequency and low frequency regions has a negative slope due to the capacitive behavior of the electrochemical double layer.

The corrosion current density is calculated using the Stern Geary Equation 5 as in [13]:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)R_{ct}}. \tag{5}$$

Figure 2 demonstrates that the diameter of the semicircle decreases with the increase in the concentration of H_2SO_4, thus indicating the decrease in R_{ct} value

and the increase in the corrosion rate. The fact that impedance diagrams have semicircular appearance indicates that the corrosion of the welded maraging steel is controlled by a charge transfer process and the mechanism of dissolution of metal in H_2SO_4 is not altered with the change in the H_2SO_4 concentration [14]. Also Fig. 2 shows the Nyquist plots as not perfect semicircles. The deviation has been attributed to frequency dispersion. The "depressed" semicircles have a center under the real axis and can be seen as depressed capacitive loops. Such phenomena often correspond to surface heterogeneity, which may be the result of surface roughness, dislocations, distribution of the active sites or adsorption of molecules [15].

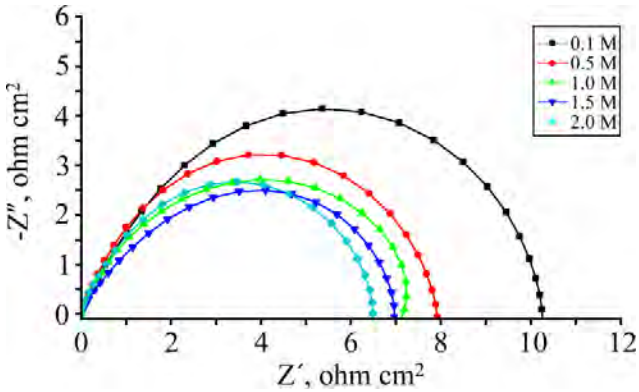


Fig. 2. Nyquist plots for the corrosion of welded maraging steel in different concentrations of H_2SO_4 at 50°C.

The results obtained can be interpreted in terms of the equivalent circuit of the electrical double layer as shown in Fig. 3. The circuit fitment was done by ZSimpWin software of version 3.21. The equivalent circuit consists of solution resistance R_s, *the* charge transfer resistance R_{ct} and a constant phase element $(CPE)_l$ parallel to R_{ct}. The constant phase element (Q_{dl}) is substituted for the capacitive element to give a more accurate fit, as most capacitive loops are depressed semicircles rather than regular semicircles [16].

The impedance of the constant phase is given by the expression:

$$Z_Q = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \tag{6}$$

where Y_0 is the proportional factor, n has the meaning of a phase shift, and $j = (-1)^{1/2}$. The value of the double layer capacitance (C_{dl}) can be obtained from the following equation:

$$C_{dl} = Y_0(\omega_m^n)^{n-1} \tag{7}$$

where ω_m^n is the frequency at which the imaginary part of the impedance has maximum [16].

The results of EIS measurement are summarized in Table 4. They show that the charge transfer resistance (R_{ct}) value decreases and the double layer capacitance (C_{dl}) increases with the increase in the concentration of sulfuric acid. The Nyquist plots obtained in the real system represent general behavior where the double layer on the interface of metal/solution does not behave as a real capacitor. On the metal side, electrons control the charge distribution whereas on the solution side it is controlled by ions. As ions are much larger than electrons, the equivalent ions to the charge on the metal will occupy quite a large volume on the solution side of the double layer. Increase in the capacitance, which can result from an increase in the local dielectric constant and/or a decrease in the thickness of the electrical double layer, suggests that the sulfate ions act by adsorption at the metal/solution interface [17].

Effect of temperature

The effect of temperature on the corrosion rate of the welded maraging steel was studied by measuring the corrosion rate at the temperature range of 30°C–60°C. Figs. 4 and 5 represent the potentiodynamic polarization curves and Nyquist plots, respectively, at different temperatures for the corrosion of welded maraging steel sample in 1M H_2SO_4 solution. Similar plots were obtained in other concentrations of solutions also. The Tafel polarization results and EIS results at different temperatures are listed in Tables 3 and 4, respectively. From Figs 4 and 5 and from the results in Tables 3 and 4 it is evident that the corrosion rate increases with the increase in temperature. This may be attributed to the fact that the hydrogen evolution overpotential decreases with the increase in temperature that leads to an increase in cathodic reaction rate [18]. The values of b_c and b_a change with the increase in acid concentration and also with the increase in temperature, which indicates the influence of acid concentration and temperature on the kinetics of both hydrogen evolution and metal dissolution.

Activation energy (E_a) for the corrosion process of the welded maraging steel in sulfuric acid was calculated from the Arrhenius equation (Eq. 8) as in [3, 4]:

$$\ln \upsilon_{corr} = B - \frac{E_a}{RT} \tag{8}$$

where B is a constant that depends on the metal type, and R is the universal gas constant. The plot of ln (υ_{corr}) versus reciprocal of absolute temperature ($1/T$) gives a straight line with the slope = $-E_a/R$, from which the activation energy values for the corrosion process were calculated. The Arrhenius plots for the welded specimen are shown in Fig. 6.

The enthalpy and entropy of activation ($\Delta H^{\#}$ & $\Delta S^{\#}$) were calculated from the transition state theory (see Eq. 9 as in [19]):

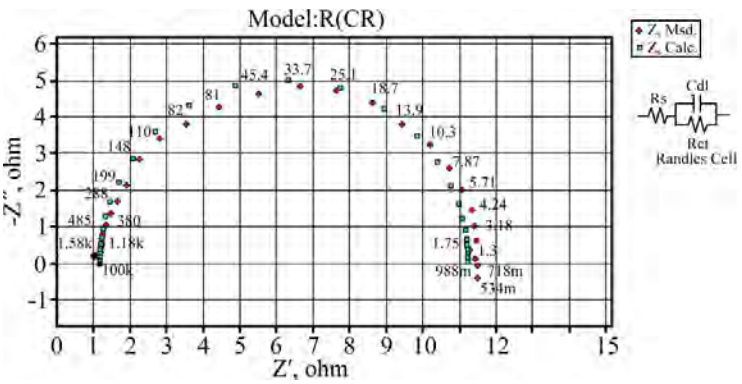


Fig. 3. Equivalent circuit model used to fit the experimental data for the corrosion of Welded maraging steel in 0.1M H_2SO_4 solution at 50°C.

Table 4. Impedance parameters for the corrosion of welded maraging steel in different concentrations of H_2SO_4 at different temperatures

Molarity of H_2SO_4 (M)	Temperature (K)	Charge transfer resistance (Ω cm^2)	Double layer capacitance (μF cm^{-2})	Corrosion rate (mm y^{-1})
0.1	303	20.12	1327.0	25.26
	313	14.11	1341.0	38.03
	323	10.24	1513.0	78.11
	333	6.53	1833.0	119.10
0.5	303	18.73	1320.0	30.81
	313	11.41	1358.0	59.29
	323	7.90	1396.0	89.09
	333	5.39	1635.0	131.41
1.0	303	16.01	679.9	38.02
	313	10.34	677.7	62.77
	323	7.28	571.0	108.17
	333	4.34	1162.0	158.32
1.5	303	15.93	962.2	41.37
	313	9.37	902.2	69.61
	323	6.94	788.8	124.38
	333	4.16	764.1	193.25
2.0	303	13.87	562.0	44.89
	313	9.17	482.0	80.05
	323	6.48	622.5	143.16
	333	4.03	781.6	226.32

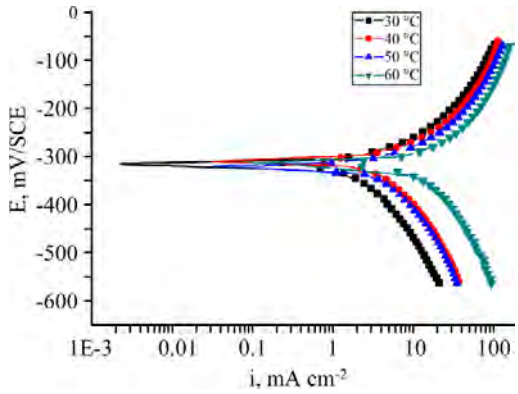


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for the corrosion of welded maraging steel in 1M H_2SO_4 at different temperatures.

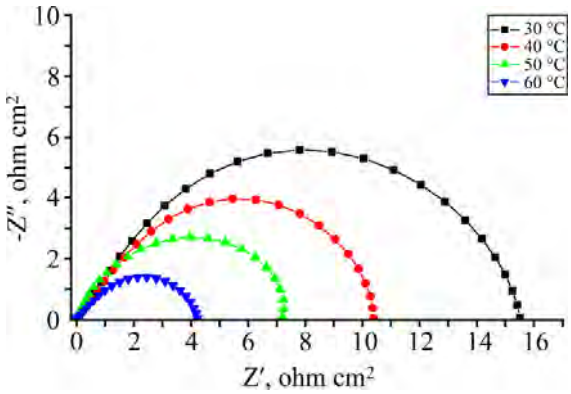


Fig. 5. Nyquist plots for the corrosion of welded maraging steel in 1M H_2SO_4 at different temperatures.

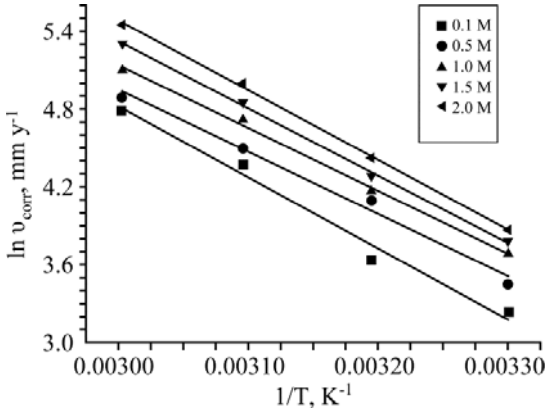


Fig. 6. Arrhenius plots for the corrosion of welded maraging steel in H_2SO_4.

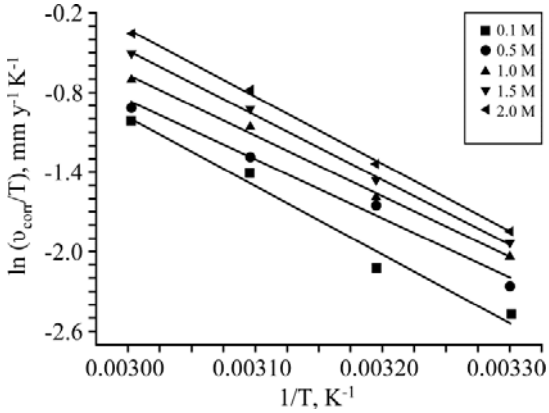
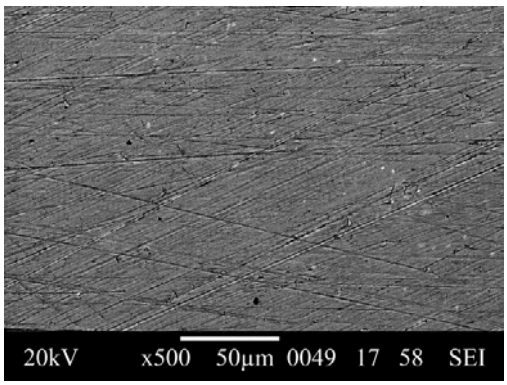
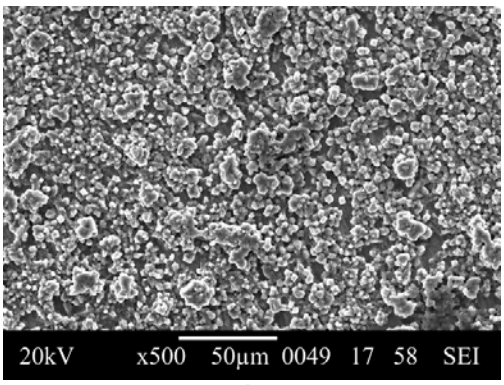


Fig. 7. Plots of $\ln(\upsilon_{corr}/T)$vs$1/T$ for the corrosion of welded maraging steel in H_2SO_4.



(a)



(b)

Fig. 8. SEM images of (a) freshly polished surface, (b) corroded surface.

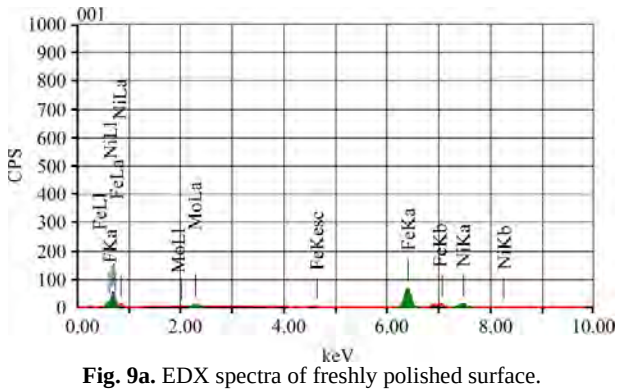


Fig. 9a. EDX spectra of freshly polished surface.

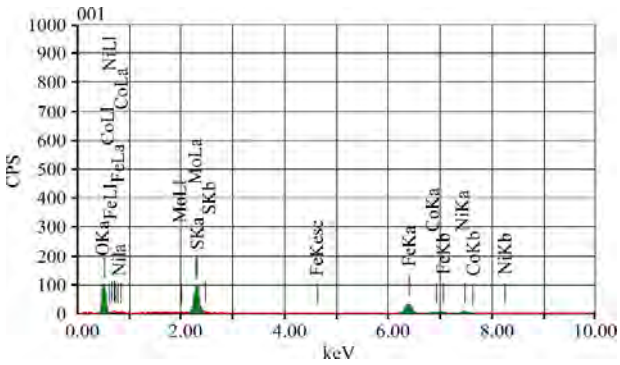


Fig. 9b. EDX spectra of corroded surface.

$$\upsilon_{corr} = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}} e^{\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}} \quad (9)$$

where h is Planck's constant, N is Avogadro's number and R is the ideal gas constant. A plot of $\ln(\upsilon_{corr}/T)$ versus $1/T$ gives a straight line with the slope = $-\Delta H^{\#}/R$ and intercept = $\ln(R/Nh) + \Delta S^{\#}/R$. The plots of $\ln(\upsilon_{corr}/T)$ versus $1/T$ for the corrosion of the welded maraging steel in different concentrations of sulfuric acid are depicted in Fig. 7.

Table 5. Activation parameters for the corrosion of welded maraging steel in sulfuric acid

Molarity of H_2SO_4 (M)	Energy of activation (kJ mol^{-1})	Enthalpy of activation (kJ mol^{-1})	Entropy of activation (J K^{-1} mol^{-1})
0.1	43	46	-21
0.5	37	40	-37
1.0	38	39	-34
1.5	41	43	-24
2.0	42	45	-18

The activation parameters calculated are listed in Table 5. The activation energy values indicate that the corrosion of the alloy is controlled by the surface reaction, since the values of the activation energy for the corrosion process exceed 20 kJ mol^{-1} [20]. The entropy of activation is negative. This implies that the activated complex in the rate-determining step represents association rather than dissociation, indicating that a decrease in randomness takes place when going from reactants to the activated complex [17].

SEM and EDX examinations of the electrode surface

The SEM images were recorded to establish the interaction of the acid solution with the metal surface. The SEM image of a freshly polished surface of the welded maraging steel sample (Fig. 8a) shows the uncorroded surface with few scratches due to polishing. Fig. 8b shows the SEM image of the welded maraging steel surface after being immersed for 3 h in 2.0 M H_2SO_4. The SEM images demonstrate that the specimen without being immersed in the acid solutions is in a better condition having a smooth surface, while the metal surface immersed in 2.0 M H_2SO_4 is deteriorated due to the acid action. The corroded surface shows detachment of particles from the surface.

EDX survey spectra were used to determine the surface composition of the specimen before and after the exposure to the acid solution. Fig. 9a reveals the fresh surface of the specimen with an intense peak of Fe. The spectrum in Fig. 9b shows that the Fe peaks are considerably suppressed relative to the fresh specimen; and new peaks have appeared for oxygen and sulfur. The suppression of the Fe lines indicates that the specimen has undergone corrosion in the presence of sulfuric acid. The presence of sulfur and oxygen peaks indicate the presence of sulfate ion on the surface the corrosive medium and this could be due to the formation of $FeSO_4$ during corrosion.

CONCLUSIONS

From the above results and discussion, the main conclusions can be summarized in the following points:

1. The corrosion rate of the welded maraging steel specimen in sulfuric acid medium is quite high.
2. The corrosion rate is influenced by temperature and concentration of sulfuric acid medium. The corrosion rate of the specimen under investigation increases with the increase in solution temperature and in the concentration of sulfuric acid.
3. The corrosion kinetics follows the Arrhenius law.
4. The results obtained from the Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopies are in good agreement.

REFERENCES

1. Stiller K., Danoix F., Bostel A. Investigation of Precipitation in a New Maraging Stainless Steel. *Applied Surface Science.* 1996, **94/95**, 326–333.
2. Adama C.M., Travis R.E. Welding of 18% Ni-Co-Mo Maraging Alloys. *Welding Journal*. 1964, **43**, 193–197.
3. Poornima T., Nayak J., Shetty A.N. Corrosion of Aged and Annealed 18 Ni 250 Grade Maraging Steel in Phosphoric Acid Medium, *International Journal of Electrochemical Science*. 2010, **5**, 56–71.
4. Poornima T., Nayak J., Shetty A.N. 3,4-Dimethoxy Benzaldehyde Thiosemicarbazone as Corrosion Inhibitor for Aged 18Ni 250 Grade Maraging Steel in 0.5 M Sulfuric Acid. *Journal of Applied Electrochemistry.* 2011, **41**, 223–233.
5. Bellanger G., Rameau J.J. Effect of Slightly Acid pH with or without Chloride in Radioactive Water on the Corrosion of Maraging Steel. *Journal of Nuclear Materials*. 1996, **228**, 24–37.
6. Rezek J., Klein I. E., Yhalom J. Electrochemical Properties of Protective Coatings on Maraging Steel. *Corrosion Science*. 1997, **39**, 385–391.
7. Bellanger G. Effect of Carbonate in Slightly Alkaline Medium on the Corrosion of Maraging Steel. *Journal of Nuclear Materials.* 1994, **217**, 187–193.
8. Khaled K. The Inhibition of Benzimidazole Derivatives on Corrosion of Iron in 1M HCl Solutions. *Electrochim. Acta*. 2003, **48**, 2493–2498.
9. Fontana M.G. *Corrosion Engineering*, 3rd ed. McGraw Hill, Singapore, 1987.
10. Kriaa A., Hamdi N., Jbali K., Tzimann M. Corrosion of Iron in Highly Acidic Hydro-organic Solutions. *Corrosion Science*. 2009, **51**, 668–676.
11. Amin A.M., Khaled K.F., Mohsen Q. A Study of the Inhibition of Iron Corrosion in HCl Solutions by Some Amino Acids. *Corrosion Science.* 2010, **52**, 1684–1695.
12. Prabhu R.A., Venkatesha T.V., Shanbhag A.V., Kulkarni G.M., Kalkhambkar R.G. Inhibition Effects of some Schiff's Bases on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Corrosion Science*. 2008, **50**, 3356–3362.
13. El-Sayed A. Phenothiazine as Inhibitor of the Corrosion of Cadmium in Acidic Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997, **27**, 89–94.
14. Larabi L., Harek Y., Traisnel M., Mansri A. Inhibition of the Corrosion of Iron by Oxygen and Nitrogen Containing Compounds. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2004, **34**, 833–839.
15. Li W.H., He Q., Zhang S.T., Pei C.L., Hou B.R. Some New Triazole Derivatives as Inhibitors for Mild Steel

Corrosion in Acidic Medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008, **38**, 289–295.

16. Tang Y., Chen Y., Yang W. Electrochemical and Theoretical Studies of Thienyl-substituted Amino Triazoles on Corrosion Inhibition of Copper in 0.5 M H_2SO_4. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008, **38**, 1553–1559.
17. Prabhu R.A., Shanbhag A.V., Venkatesha T.V. Influence of Tramadol [2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3-methoxyphenyl) Cyclohexanol Hydrate] on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007, **37**, 491–497.
18. Larabi L., Harek Y., Benali O., Ghalem S. Hydrazide Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mildsteel in 1M HCl. *Progress in Organic Coatings*. 2005, **54**, 256–262.
19. Abdi EI-Rehim S.S., Ibrahim M.A.M., Khaled K.F. 4-Aminoantipyrine as an Inhibitor of Mild Steel Corrosion in HCl Solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, **29**, 593–599.
20. Bouklah M., Hammouti B., Benkaddour M., Benhadda T. Thiophene Derivatives as Effective Inhibitors for the Corrosion of Steel in 0.5 M H_2SO_4. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005, **35**, 1095–1101.

Received 28.05.12
Accepted 27.06.12

Реферат

Коррозийное поведение сварной мартенситностареющей стали в растворах серной кислоты было изучено при различных концентрациях кислоты и температурах раствора с помощью таких электрохимических методов, как экстраполяция Тафеля и электрохимический импеданс спектроскопии. Исследование показало, что скорость коррозии сварной мартенситностареющей стали возрастает с увеличением температуры и концентрации серной кислоты в среде. Были рассчитаны такие термодинамические параметры, как активирующая энергия, энтальпия активации и энтропия активации для коррозионных процессов. Результаты, полученные при применении обоих методов, находятся в хорошем согласии. Морфология и состав поверхности корродированных образцов были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDX).

Ключевые слова: мартенситностареющая сталь, EIS, поляризация, SEM, EDX .

Production of layered coatings of Fe-Ni alloy for enhanced corrosion protection

G. P. Pavithra and A. Chitharanjan Hegde

Electrochemistry Research Laboratory, Department of Chemistry,
National Institute of Technology Karnataka, Srinivasnagar-575 025, India, e-mail: achegde@yahoo.in

Layered Fe-Ni alloy coatings have been galvanostatically developed on copper using dual and triple square current pulse from acid sulfate bath. The cyclic cathode current density (CCCD) and number of layers have been optimized for enhanced performance of the coatings against corrosion. Corrosion behavior of the coatings is evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods in 1M HCl solution. The polarization study confirms that coatings developed using triple square pulses are more corrosion resistant than those deposited by dual square pulses. The improved corrosion behavior of layered coatings is due to the changed intrinsic electric properties evidenced by the electrochemical impedance spectroscopy. Under optimal conditions, the coatings developed using dual and triple square current pulse have been found to be by about 23 and 57 times, respectively, more corrosion resistant than the monolithic alloys. Surface morphology and layered coatings have been examined by scanning electron microscopy. Saturation of corrosion resistance at a high degree of layering was found, which is attributed to a shorter relaxation time for redistribution of metal ions during plating.

Keywords: CMMA, Fe-Ni, corrosion resistance, intrinsic electric property.

УДК 541.138

INTRODUCTION

One of the promising areas in nano-materials research is electrodeposition of metals/alloys with a spatially periodic composition in alternate passion (explain it, please, or use a synonim). These types of materials are known as a composition modulated multilayer alloy (CMMA) coating [1]. In CMMA coatings, thin layers of pure metals/alloys exhibit a wide range of applications owing to their unique technological properties, different from pure metals and homogenous alloys. In addition, due to the increased effect of surface or interface arising from the exceptional thinness of the layers, there can be large deviations from bulk behavior, and leads to promising mechanical strength, wear, elasticity, ductility, electrical, optical and corrosion properties for CMMA coatings [2].

There are different methods for producing CMMA coatings; physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD) and electrodeposition etc. Electrodeposition was revived as a method of multilayer fabrication by Brenner's work on copper/bismuth multilayers with micron scale repeated lengths [3]. Electrodeposited CMMA can be produced by two methods, known as single-bath techniques (SBT) and dual-bath techniques (DBT). In SBT, the layers are obtained in one bath, and the alloy composition can be controlled by changing the cathodic current density (c.d.). The DBT is carried out from separate plating baths by transfer of the substrate from one bath to another. However, this technique is more time-consuming. Moreover, an oxide layer can be formed on the substrate during transport between the baths, which is another drawback of this method [4–5]. Both techniques are known to have their own advantages and disadvantages. In most cases, the drawbacks of the DBT have been considered to outweigh the benefits, so that the SBT approach is used instead.

Multilayers have been extensively studied because their properties differ from those of their bulk constituent owing to the two-dimensional structure of the film, and the high density of interfaces. The multilayer structures typically characterized by many successive layers, achieved by repeating length or period of deposition. The repeating length or period of deposition and modulation of applied c.d. are two parameters often used to define the periodic structure of CMMA coatings. The repeating length of deposition represents the thickness of each layer, and the applied c.d. is a measure of the interlayer composition variation. The engineering of alloys with specific properties, therefore, depends on the ability to tailor the compositional structure through the control of processing variables. Hence the composition and thickness of each individual layer can be manipulated to optimize the desired property of the deposit or coating. The overall property of the deposit is, then, a function of the individual components, the modulation thickness, as well as the structure of the interface.

Though gradation in composition is possible through many means such as modulation in cathode c.d., agitation, temperature etc., it can be better controlled with a great degree of accuracy and reproduc-

© Pavithra G.P., A. Chitharanjan Hegde, Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 84–89.

ibility using microprocessor controlled power sources [6–7]. In principle, this technique is straightforward to fabricate multilayer alloy coatings. The multilayered alloy coating can also be developed from SBT using dual and triple square current pulses. Accordingly, it is possible to tailor the properties of coatings to meet the desired engineering application by proper manipulation of current/voltage pulse patterns. Considerable amount of work have already been reported to support the enhanced corrosion resistance of CMMA coatings of Zn-M (where M = Fe, Co and Ni) alloy using SBT [8]. Development of multilayered Zn-Ni alloy coatings, using square current pulses for the improved corrosion resistance have been reported [9]. But no work is reported with regard to development of corrosion resistant multilayer coatings of mutual alloys Fe-group metals, such as Fe, Ni and Co using dual and triple current pulses. In this direction, the present paper illustrates the optimization of deposition condition for the development of layered Fe-Ni alloy coatings on copper using dual and triple current pulses, while demonstrating the improved corrosion protection, due to an increased number of interfaces.

1. MATERIALS AND METHODS

Plating solutions were prepared from reagent grade chemicals and distilled water. Electroplating was carried out at pH 3.5 and temperature was maintained at 303 K. Copper panels having an exposed area of 7.5 cm^2 were used as the cathode, and pure nickel plate with the same exposed anodic area. Before electroplating the copper substrates were polished mechanically and then cleaned electrochemically. A sulphate bath having $FeSO_4.7H_2O$ (16 gL^{-1}), $NiSO_4$. $6H_2O$ (100 gL^{-1}), H_3BO_3 (30 gL^{-1}), L-Ascorbic acid (8 gL^{-1}), and sulphanilic acid (1 gL^{-1}) was used for the deposition of Fe-Ni alloy coatings.

All coatings, viz. monolayer and CMMA were carried out using power source (N6705A, Agilent Technologies) for 10 minutes. Electrochemical studies were performed using Potentiostat/Galvanostat (VersaSTAT^3, Princeton Applied Research) in a three-electrode configuration cell using a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. The corrosion behaviors of the coatings were evaluated, in 1M HCl solution by potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance spectroscopy (EIS) method. Polarization study was made in potential limit of ± 250 mV from the open circuit potential (OCP), at scan rate of 1 mVs^{-1}. EIS studies were carried out in the frequency range, from 100 KHz to 10 mHz with perturbing signal of 10 mV. Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy dispersive X-ray (EDX) analyzer facility (Model JSM-6380 LA from JEOL, Japan) was used for examining the layer formation. The phase structures of the coatings were identified with X-ray Diffractometer (XRD) (JEOL JDX-8P), using Cu Kα (λ = 1.5406 Å) radiation in continuous scan mode at scan rate of 2°min^{-1}.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Fabrication of Fe-Ni alloy coatings

Before developing the layered coatings, the effect of (c.d.) on composition of Fe-Ni alloys, consequently on its phase structure was initially investigated. The EDX technique, used for compositional analysis of the coatings revealed that monolayer Fe-Ni alloys show about 62–86 wt. % of Ni variation over range of c.d. studied i.e. 2.0–8.0 Adm^{-2}. The preferred orientation of electrodeposited Fe-Ni alloy coating at different c.d. was characterized by XRD analysis. The identification of the phases was obtained from the peak profiles of the X-ray reflection plotted as a function of 2θ is shown in Fig. 1.

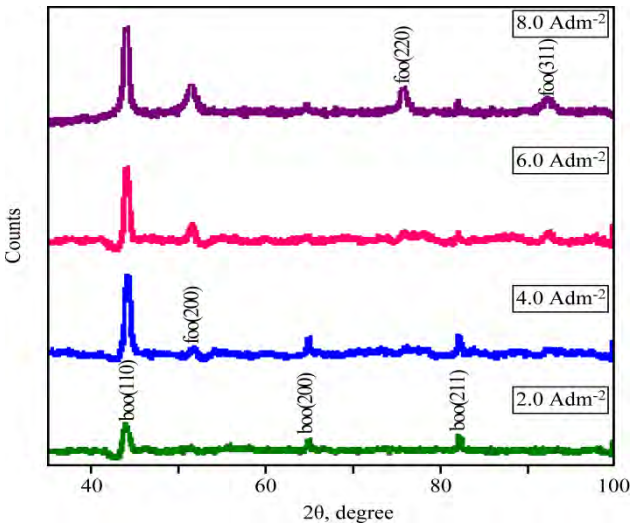


Fig. 1. X-ray diffraction peaks of Fe-Ni alloy deposited at different c.d. from same bath.

XRD signals of Fe-Ni coating at 2.0 Adm^{-2} showed single phase bcc related to Fe crystal structure. As the cathode c.d. increased, the wt. % of Ni in the deposit increased. Accordingly an increase in fcc phase structures corresponding to increased Ni content was observed. The XRD signals corresponding to 4.0 Adm^{-2} show an intermittent transitional phase from bcc to fcc. During this transition, the Fe content tends to decrease, while the Ni content tends to increase. Ni being nobler (please use the synonym) compared to Fe, a decrease of corrosion rate (CR) was observed to 4.0 Adm^{-2} as shown in Table 1. However, at a higher c.d. an increase of CR was observed. This is attributed to high porosity of the coatings, as a consequent to the increase in Ni content.

2.2. CMMA Fe-Ni alloy coatings

2.2.1. Optimization of cyclic cathode current densities (CCCD's)

Based on the composition studies of monolayer Fe-Ni alloy coatings, CMMA Fe-Ni alloys were

electrodeposited using dual and triple square current pulses at different combinations of c.d.'s known as CCCDs. To find the corrosion resistance of Fe-Ni CMMA coatings, initially coatings were developed at different sets of CCCDs with 10 layers (arbitrarily chosen), and corresponding corrosion data are reported in Table 2. Among the various sets tried, the less CR was observed in coatings produced at 2.0–4.0 Adm^{-2} and 2.0–4.0–6.0 Adm^{-2} for dual and triple square current pulses, respectively, as shown in Table. 2.

Table 1. Corrosion data of monolayer Fe-Ni alloys deposited at different c.d.

c.d. /Adm^{-2}	$-E_{corr}$ vs SCE/V	i_{corr} /µA cm^{-2}	CR mm y^{-1}
1.0	1.0559	1644.5	18.49
2.0	0.9958	1046.9	11.77
3.0	0.8658	860.7	9.68
4.0	0.9137	650.3	7.40
5.0	0.8337	942.6	10.73
6.0	0.9341	1080.1	12.13
7.0	1.0775	1339.2	15.06
8.0	1.0275	1458.4	16.40

Table 2. Corrosion rates of Fe-Ni coatings at different sets of CCCDs (with 10 layers each)

Coating configuration	$-E_{corr}$ vs SCE/V	i_{corr} /µA cm^{-2}	CR mm y^{-1}
CMMA coatings using dual pulses			
2.0 Adm^{-2} difference			
$(Fe\text{-}Ni)_{2/4}$	0.887	229.43	2.57
$(Fe\text{-}Ni)_{4/6}$	0.859	267.47	3.00
$(Fe\text{-}Ni)_{6/8}$	0.860	284.63	3.20
$(Fe\text{-}Ni)_{3/5}$	0.883	333.96	3.75
4.0 Adm^{-2} difference			
$(Fe\text{-}Ni)_{2/6}$	0.993	306.47	3.44
$(Fe\text{-}Ni)_{2/6}$	0.869	395.18	4.44
$(Fe\text{-}Ni)_{2/6}$	0.993	426.20	4.79
CMMA coatings using triple pulses			
2.0 Adm^{-2} difference			
$(Fe\text{-}Ni)_{2/4/6}$	0.894	103.46	1.16
$(Fe\text{-}Ni)_{1/3/5}$	0.946	138.68	1.55
$(Fe\text{-}Ni)_{3/5/7}$	0.875	207.56	2.33
$(Fe\text{-}Ni)_{4/6/8}$	0.862	240.06	2.70
3.0 Adm^{-2} difference			
$(Fe\text{-}Ni)_{2/5/8}$	0.885	177.52	1.99
$(Fe\text{-}Ni)_{1/4/7}$	0.866	266.38	2.96

2.2.2. Optimization of number of layers

The properties of multilayer coatings including their corrosion behavior can be improved by a proper manipulation of layer configurations i.e. by controlling the nucleation process during successive layering. A reduced grain size and large number of interfaces may lead to the changed intrinsic electric properties of coatings. This may lead to a substantial improvement in corrosion resistance of the coatings, usually up to an optimal limit. Therefore by selecting 2.0–4.0 Adm^{-2} and 2.0–4.0–6.0 Adm^{-2} as two sets of CCCDs for dual and triple square current pulses, CMMA Fe-Ni alloy coatings having 10, 20, 60, 120, 300, 400 and 600 layers were developed, and their corrosion parameters are listed in Table 3.

Table 3. Corrosion rate of CMMA Fe-Ni with different number of layers

Coating configuration	$-E_{corr}$ vs SCE/V	i_{corr}/µA cm^{-2}	CR mm y^{-1}
$(Fe\text{-}Ni)_4$	0.9137	650.38	7.40
CMMA coatings using dual pulse deposited at 2/4 Adm^{-2}			
$(Fe\text{-}Ni)_{10}$	0.887	229.43	2.57
$(Fe\text{-}Ni)_{20}$	0.904	131.46	1.47
$(Fe\text{-}Ni)_{60}$	0.894	97.1	1.09
$(Fe\text{-}Ni)_{120}$	0.914	75.6	0.84
$(Fe\text{-}Ni)_{300}$	0.924	28.7	0.32
$(Fe\text{-}Ni)_{400}$	0.913	46.3	0.52
$(Fe\text{-}Ni)_{600}$	0.914	54.1	0.60
CMMA coatings using triple pulse deposited at 2/4/6 Adm^{-2}			
$(Fe\text{-}Ni)_{10}$	0.894	103.46	1.16
$(Fe\text{-}Ni)_{/20}$	0.903	83.8	0.94
$(Fe\text{-}Ni)_{/60}$	0.912	35.7	0.40
$(Fe\text{-}Ni)_{120}$	0.919	21.3	0.24
$(Fe\text{-}Ni)_{300}$	0.920	12.0	0.13
$(Fe\text{-}Ni)_{400}$	0.911	14.5	0.16
$(Fe\text{-}Ni)_{600}$	0.913	17.7	0.19

2.3. Potentiodynamic polarization studies

Potentiodynamic polarization behavior of CMMA Fe-Ni coatings deposited using triple square current pulse is shown in Fig. 2. It was observed that CR decreased with an increase in number of layers up to 300, and then increased at higher number of layers. The decrease of CR at a higher degree of layering is attributed to the lesser relaxation time for redistribution of metal ions (Fe^{2+} and Ni^{2+}) at the diffusion layer during the deposition. At high degree of layering, the deposition time for each layer is very small, and hence the metal ions could not relax (against diffusion under given c.d.), and get deposited on the cathode with different compositions [10]. Hence, at high degree of layering modulation in composition is not likely to take place. Consequently, CMMA deposit tends to become monolithic, showing less corrosion resistance.

Further, the shape of cathodic polarization curves in Fig. 2 reveals that the decrease of corrosion rate with an increase in the number of layers is due to suppression hydrogen evolution reaction. The exchange current density (i_0) equivalent to the reversible rate at equilibrium for reaction, $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ is found to be decreased as the number of layers increased. The CMMA coating having $(Fe\text{-}Ni)_{2/4/6/300}$ configuration is found to exhibit about 57 times higher corrosion resistance than monolayer

$(Fe\text{-}Ni)_{4.0}$ alloy coating, developed from same bath. The improved corrosion resistance of the CMMA coatings may be explained in terms of the failures like pores and crevices occurring in the single layer will be covered by the successively deposited coating layers, and thus the corrosion process is blocked, or extended [11]. Hence, as the number of the layers increased, the corrosive agent needs more time to penetrate through the coating, and then into the substrate material than in the case of monolithic coating.

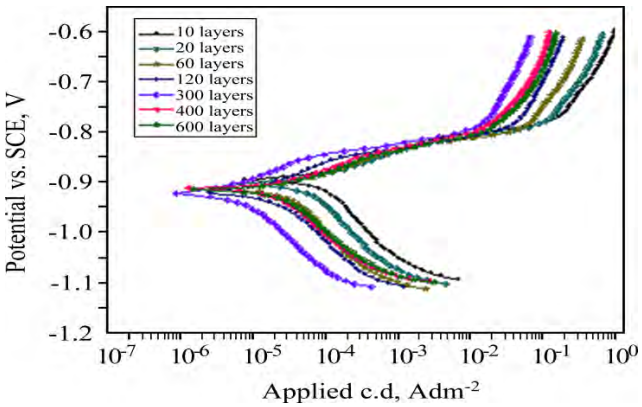


Fig. 2. Potentiodynamic polarization plots of CMMA Fe-Ni alloys deposited using triple square current pulse.

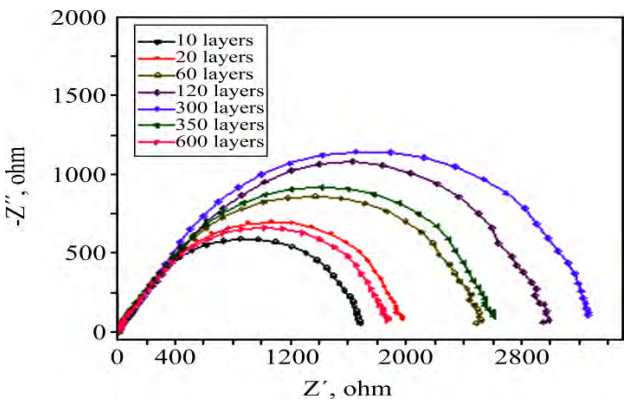


Fig. 3. Nyquist plots of CMMA Fe-Ni alloys deposited using triple square current pulse.

2.4. Electrochemical impedance study

EIS is one of the most powerful techniques for investigation and prediction of corrosion protection. EIS could provide information about the changes in coating and metal interface performance long before the visual changes can be observed using traditional exposure test [12]. The impedance behavior of CMMA Fe-Ni alloys, deposited using triple square current pulses is shown in Fig. 3. Impedance diagrams with only one depressive loop over the whole frequency range indicate that the capacitance of the double layer is responsible for improved corrosion protection of the deposits. Nyquist response of multilayer coatings indicated that the decrease of corrosion rate with layering is due to decrease of charge transfer resistance, R_{ct} between metal and medium.

Fitting the EIS plots of CMMA Fe-Ni alloy coating has attempted using different electrochemical equivalent circuits. The best agreement between experimental and fitting data was obtained with the equivalent circuit shown in Table 4 and Fig. 4. Two (*RQ*) parallel circuit combinations are used to represent the electrochemical activities of the oxide layer and the coating/solutions interface. In Fig. 4, R_{ct} and constant phase element (CPE) Y_{01} are the charge transfer resistance and the oxide layer capacitance. R_c and Y_{02} are the coating resistance and capacitance, or the resistance and capacitance of the space charge layer. The time constant at high-frequency range originated from the R_{ct} Y_{01} combination, while at low-frequency range, it initiated from the R_c Y_{02} combination. A CPE replaced the capacitance of the double layer (C_{dl}).

$$Z_{CPE}(\omega) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-1} \tag{1}$$

where, Y_0 is a constant that is independent of frequency, ω is the angular frequency, $j = \sqrt{-1}$, and n is the exponential index which represents a dispersion of relaxation. When n equals 1, CPE represents an ideal capacitor; when n equals 0, CPE acts as a pure resistor. The mathematic expression of the impedance of the electrode system can be described by the following equation [12]:

$$Z_{CPE}(\omega) = j\omega L + R_s + \\ + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Y_{01}(j\omega)^{n1}} + \frac{1}{\frac{1}{R_c} + Y_{02}(j\omega)^{n2}}. \tag{2}$$

The oxide layer resistance, R_c increased with the increase in number of layers and reached the maximum of 1709 Ω cm^2 for $(Fe\text{-}Ni)_{2.0/4.0/6.0/300}$ then began to fluctuate. Increased R_c indicating the good corrosion protection properties. In addition, according to the following equation [13]:

$$c = \frac{\varepsilon\varepsilon^0}{d} \tag{3}$$

where, ε is the dielectric constant, ε^0 is the permittivity of free space, and d is the thickness of the film. A decrease in the capacitance (C) may result from either an increase in the film thickness or a decrease in the dielectric constant. A decrease in the dielectric constant was consistent with a decrease in the defect density within the film [13]. Within the course of EIS test, the changes in the capacitance (C), accompanied by a fluctuation in film resistance R_c, may result from the different variation extent in the film thickness and defect density.

2.5. Morphological studies

Surface morphology and formation of layers are shown in Fig. 5(A) and 5(B) respectively. The high

Table 4. Equivalent circuit fitment data of CMMA Fe-Ni with different number of layers

Coating configuration	L (Hcm^2) $\times 10^{-6}$	R_s (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	Y_{01} ($\Omega^{-1}cm^{-2}S^{-n}$) $\times 10^{-6}$	$n1$	R_c (Ωcm^2)	Y_{02} ($\Omega^{-1}cm^{-2}S^{-n}$) $\times 10^{-5}$	$n2$
CMMA coatings using dual pulse deposited at 2/4 Adm^{-2}								
$(Fe\text{-}Ni)_{10}$	0.166	16.42	793.4	0.206	0.7	141.9	1.501	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{20}$	7.001	5.76	1135	0.200	0.8	136.5	1.370	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{/60}$	7.461	7.28	1673	0.145	0.8	188.9	1.029	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{120}$	1.138	9.69	1746	6.844	0.8	225.0	0.823	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{300}$	1.518	12.92	2218	5.156	0.8	306.2	0.764	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{400}$	7.465	8.09	1174	6.751	0.9	33.0	1.917	0.7
$(Fe\text{-}Ni)_{600}$	4.447	2.95	841.8	0.267	0.8	55.1	1.808	0.8
CMMA coatings using triple pulse deposited at 2/4/6 Adm^{-2}								
$(Fe\text{-}Ni)_{10}$	6.545	5.81	1616	0.218	0.8	88.05	1.341	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{20}$	6.906	6.22	1862	0.141	0.8	130.1	0.944	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{60}$	1.188	10.41	2370	0.116	0.8	153.1	0.718	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{120}$	1.757	9.44	3154	0.161	0.8	502.0	0.691	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{300}$	1.271	11.29	3137	0.107	0.8	1709	0.013	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{400}$	9.087	8.18	2449	0.112	0.8	171.4	0.718	0.8
$(Fe\text{-}Ni)_{600}$	8.451	4.37	1979	0.238	0.8	63.6	0.700	0.7

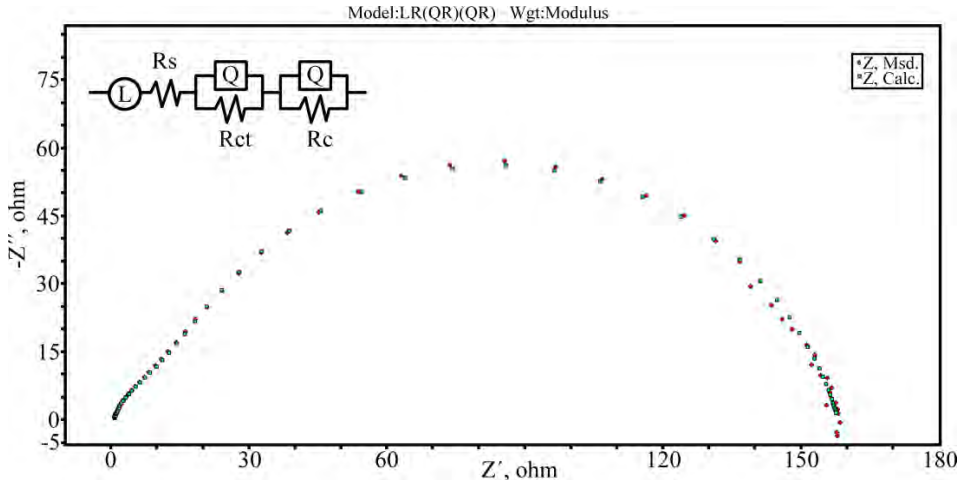


Fig. 4. Equivalent circuit fitment of CMMA Fe-Ni alloys deposited using triple square current pulse.

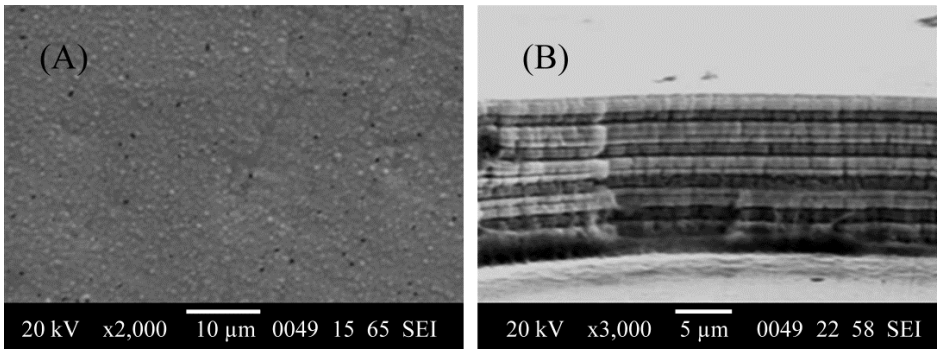


Fig. 5. SEM image showing (A) surface morphology and (B) formation of layers.

corrosion prevention of multilayer coating is due to the fact that one layer of alloy having one type of failures (like pores, crevices or columnar structure), deposited at one c.d. will be covered successively by another layer of alloy having different composition than the previous one, as shown in Fig. 5(B). Thus the coating possesses alternate layers having different degree of failures, and thus the corrosion agents' path is longer or blocked.

3. CONCLUSIONS

1. The multilayer Fe-Ni alloy coating showing excellent corrosion resistance were successfully deposited on copper using dual and triple square current pulse.

2. XRD study of monolayer Fe-Ni alloys revealed that at low c.d. volume fraction of bcc predominates and at high c.d. fcc predominates. There exists an intermittent transitional phase from bcc to

fcc. During this transition, the Fe content tends to decrease and Ni content tends to increase.

3. The corrosion resistances of coatings was found to increase with the number of layers up to a certain degree of layering, and then decreased. The decrease of corrosion resistance at high degree of layering is attributed to the lower relaxation time for redistribution of solutes in the diffusion double layer, during plating.

4. The results of SEM analysis confirm the formation of layers. Further, the corrosion protection of CMMA $(Fe\text{-}Ni)_{2.0/4.0/6.0/300}$ coatings having more number of layers is due to successive deposition of layers having different compositions. Consequently, corrosive agent path is supposedly extended or blocked. However, the decrease of corrosion protection at more number of layers is due to diffusion of layers.

5. The electrochemical corrosion study showed that the corrosion resistance of CMMA $(Fe\text{-}Ni)_{2.0/4.0/6.0/300}$ coating is ~ 57 times higher than that of monolayer Fe-Ni obtained from the same bath for the same time.

REFERENCES

1. Kalantary M.R., Wilcox G.D. and Gabe D.R. Production of Compositionally Modulated Alloys by Simulated High Speed Electrodeposition from a Single Solution. *Electrochim. Acta.* 1995, **40**(11), 1609–1616.
2. Leisner P., Nielsen C.B., Tang P.T., Dorge T.C. and Moller P. Methods for Electrodepositing Composition-modulated alloys. *J. Mater. Process. Technol.* 1996, **58**, 39–44.
3. Brenner A. Electrodeposition of Alloys-principles and Practice. Vol. 1 & 2. *Academic Press,* New York. 1963.
4. Chawa G., Wilcox G.D. and Gabe D.R. Compositionally Modulated Zinc Alloy Coatings for Corrosion Protection. *Trans. Inst. Met. Finish.* 1998, **76**, 117–120.
5. Ivanov I. and Kirilova I. Corrosion Resistance of Compositionally Modulated Multilayered Zn-Ni Alloys Deposited from Single Bath. *J. Appl. Electrochem.* 2003, **33**, 239–244.
6. Cohen U., Koch F.B. and Sard R. Electroplating of Cyclic Multilayered Alloy (CMA) Coatings. *J. Electrohem. Soc.* 1983, **130**, 1987–1995.
7. Sudipta Roy. *Electrochemistry at the Nanoscale.* Springer Publications, Netherlands, 2009. 349–376.
8. Prabhu Ganeshan, Swaminatha P. Kumaraguru and Branko N. Popov. Development of Compositionally Modulated Zn-Ni Multilayer Deposits as Replacement for Cadmium. *Surf. Coat. Technol.* 2007, **201**, 7896–7904.
9. Venkatakrishna K. and A. Chitharanjan Hegde. Electrolytic Preparation of Cyclic Multilayer Zn–Ni Alloy Coating using Switching Cathode Current Densities. *J. Appl. Electrochem.* 2010, **40**, 2051–2059.
10. Nasser Kanani. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. Elsevier Ltd., Germany, Berlin, 2006.
11. Dobrzanski L.A., Lukaszkowicz K., Pakula D. and Mikula J. Corrosion Resistance of Multilayer and Gradient Coatings Deposited by PVD and CVD Techniques. *Arch. Mater. Sci. Eng.* 2007, **28**(1), 12–18.
12. Cao CN, Zhang JQ. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Science Press, Beijing, 2002.
13. Gaberscek M, Pejovnik S. Impedance Spectroscopy as a Technique for Studying the Spontaneous Passivation of Metals in Electrolytes. *Electrochim Acta.* 1996, **41,** 1137–1142.

Received 22.05.12

Реферат

Многослойные Fe-Ni покрытия были получены на меди гальваностатическим способом с применением двойного и тройного квадратного импульса тока из серной кислоты. Плотность циклического катодного тока (ПЦКТ) и количество слоев было оптимизировано в целях повышения устойчивости покрытия к коррозии. Коррозионное поведение покрытий оценивалось методами потенциодинамической поляризациии и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в 1M HCl растворе. Изучение поляризации показало, что покрытия, образованные при тройных квадратных импульсах, являются более коррозионностойкими, чем полученные при двойных квадратных импульсах. Улучшенное коррозионное поведение многослойных покрытий является результатом изменения собственных электрических свойств, что подтверждается ЭИС. При оптимальных условиях покрытия, созданные с использованием двойных и тройных импульсов тока, превышают коррозийную стойкость монолитного слоя примерно в 23 и 57 раз, соответственно. Морфология поверхности и многослойные покрытия были изучены с использованием сканирующей микроскопии (СЕМ). Было обнаружено насыщение коррозионного сопротивления при высокой степени наслаивания, что объяснялось меньшим временем релаксации для перераспределения ионов металла в процессе покрытия.

Ключевые слова: CMMA, Fe-Ni, коррозионная стойкость, собственные электрические свойства.

Влияние физических факторов на поверхностное натяжение воды

Н. А. Мамедов, Г. И. Гарибов, Э. А. Расулов, Ш. Ш. Алекберов

Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика, e-mail: garibovgio@yahoo.com

Экспериментально исследуется влияние различных внешних факторов, таких как облучение электромагнитными волнами, насыщение воздухом и озоном, воздействие электрического разряда на поверхностное натяжение воды σ. Опыты показали, что облучение воды электромагнитными волнами уменьшает поверхностное натяжение, причем это уменьшение зависит от времени облучения. Под воздействием электромагнитных волн сантиметрового диапазона σ уменьшается с $67{,}91\cdot10^{-3}$ до $62{,}61\cdot10^{-3}$ Н/м при 10-минутном и до $57{,}96\cdot10^{-3}$ Н/м при 30-минутном облучении, а численные значения коэффициентов активности исследуемой воды составляют 8,46 и 17,16% соответственно.

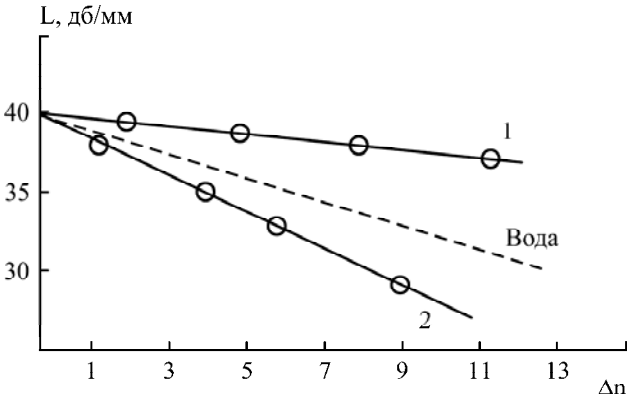
Ключевые слова: вода, поверхностное натяжение, облучение, активность воды.

УДК 621.315.61

В работе экспериментально исследуются влияние на поверхностное натяжение воды σ воздействий слабого электромагнитного поля и электрического разряда, а также насыщения воздухом и озоном. Показано, что наибольшее уменьшение коэффициента σ наблюдается при 30-минутном облучении воды электромагнитными волнами сантиметрового диапазона.

Исследовать влияние электромагнитного излучения СВЧ–диапазона на биологические объекты начали еще в 70-е годы минувшего столетия [1]. Было выявлено, что почти для всех исследованных объектов эффект воздействия в значительной степени зависит от частоты излучения и времени его воздействия на объект и слабо – от изменения плотности мощности.

Получены весьма интересные данные о влиянии взаимодействия аминокислот с молекулами растворителя – воды – на поглощение СВЧ–мощности [2]. Поглощение падает с уменьшением количества воды в растворе, причем в щелочной среде, где аминокислоты находятся в катионной форме. Это падение приблизительно в 3 раза больше, чем в кислой [2] (см. рисунок). Это объясняется прочным связыванием в щелочной среде двух молекул воды молекулой аминокислоты, что качественно согласуется с выводами, сделанными на основе ИК-спектроскопии, а также упругими деформациями молекулярных колебательных систем [3]. Полученные результаты указывают на возможность создания СВЧ–методики измерения степени гидратации биополимеров в растворе при различных температурах. Предлагаемый метод позволяет получить информацию о взаимодействии аминокислот, а также других биологически активных соединений с водой и может быть использован при построении теории резонансного СВЧ–воздействия на биополимеры. Кроме того, прямое определение числа гидратации может быть полезным для понимания как природы реакционной способности органических соединений в жидкой фазе, так и некоторых специфических свойств макромолекул, определяемых взаимодействием макромолекул с водной средой [2].



Зависимость поглощения водного раствора глицина в кислой (1) и щелочной (2) средах в функции от содержания воды в растворе. Δn – убыль воды за счет растворения аминокислоты.

Однако чем больше в воде различных растворенных веществ, тем труднее остановиться на каком-нибудь из представлений резонансного поглощения водой электромагнитных волн (СПЕ-эффект).

Сущность физико-биологического СПЕ-эффекта выявляется при падении на водную поверхность или водосодержащую среду низкоинтенсивных электромагнитных волн в миллиметровом (мм) диапазоне мощностью порядка

© Мамедов Н.А., Гарибов Г.И., Расулов Э.А., Алекберов Ш.Ш., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 90–94.

1–10 мкВт/см^2. При этом могут возникнуть волны, распространяющиеся в среде почти без потерь [4]. Собственно в волновом движении участвуют не отдельные молекулы воды, а молекулярные ассоциаты и клатраты, в которых роль связующих сил играют водородные связи. Причем возбуждение этих волн носит резонансный характер на частотах 50,3; 51,8 и 65 ГГц [4].

Рассеиваясь на структурных неоднородностях, волны теряют свою энергию в виде тепла. В этом случае в соответствии с законом излучения Планка возрастает уровень теплового (электромагнитного) излучения, которое фиксируется в дециметровом диапазоне. Чем меньше длина волны воздействующего электромагнитного поля, тем больше поглощающих факторов. Поэтому, по нашему мнению, прежде всего надо определить степень активности воды, то есть измерить такой ее параметр, который связан с молекулярными силами (например, с силой когезии), создающими условия для жизнедеятельности живых организмов, с одной стороны, и образования или генерации колебаний в водных ассоциатах, с другой. Эти результаты могут быть использованы также для объяснения изменения поверхностного натяжения воды при ее обработке электромагнитными колебаниями.

В последние годы как в научно-популярной, так и в медико-биологической литературе широко обсуждается роль информационно обогащенной или активированной воды в процессах образования биологических откликов. Под активированием подразумевают увеличение проникающей способности воды в отдельные органы и ткани живых организмов. К активирующим воду факторам относят термическую, электрическую и электромагнитную обработки, омагничивание, замерзание–растаивание, механическую обработку (воздействие центробежной силы, создание больших скоростей потока, резкое торможение струи движущейся воды), насыщение воздухом и озоном и т.д.

Во время обработки воды отмеченными факторами каждая единица ее объема получает энергию, в результате чего разрушаются водородные связи [5], что способствует образованию свободных радикалов или изменению свойств и структуры агрегатов – кластеров [6, 7], отвечающих за физико-химические свойства воды. В процессе активирования длинные молекулярные цепочки $(H_2O)_n$ – ассоциаты – разрываются. Это приводит к уменьшению когезии – сил сцепления между молекулами воды и соответственно к уменьшению величины коэффициента поверхностного натяжения σ, который, по-видимому, также причастен к возникновению резонансных частот образующихся колебательных систем.

Для нахождения коэффициента σ мы пользовались методом определения высоты поднятия воды по капиллярным трубкам.

Гидростатическое давление столба жидкости ρgh в трубке, поднятой на высоту h, компенсируется давлением ΔP, создаваемым поверхностным натяжением искривленной поверхности и направленным вверх. Если предположить, что жидкость полностью смачивает стенки капилляра, то радиус кривизны ее мениска можно считать равным внутреннему радиусу капилляра r. Тогда условие равновесия жидкости в капилляре можно записать как

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} = \rho gh, \qquad (1)$$

откуда определяется коэффициент σ:

$$\sigma = \frac{rh}{2}\rho g. \qquad (2)$$

Здесь ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести. Как следует из формулы (2), высота поднятия жидкости h обратно пропорциональна радиусу капиллярной трубки r. Произведение

$$rh = \frac{2\sigma}{\rho g} = a^2 \qquad (3)$$

является физико-химической константой данной жидкости и не зависит от формы прибора, размера трубки и материала её стенок; определение этой константы необходимо для идентификации измерений. Таким образом, определив высоту поднятия жидкости h в капиллярной трубке, зная внутренний радиус капилляра r и плотность жидкости ρ при данной температуре, по формуле (2) можно вычислить коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ.

В наших опытах использовались три капиллярные трубки, имеющие разные внутренние радиусы (которые определялись с помощью оптического микроскопа): 0,193; 0,718 и 1,33 мм. Величина внутреннего радиуса каждого капилляра определялась в нескольких его сечениях. Измерения показали, что для каждого капилляра эти величины в пределах ошибок измерений не отличаются друг от друга, и, следовательно, трубки являются цилиндрическими. Отметим, что для всех трех трубок постоянная a^2, вычисленная для значения σ, найденного нами для дистиллированной воды, удовлетворительно согласуется с данными работы [8].

Капиллярные трубки в общем держателе (в двух параллельно закрепленных плоскостях) устанавливались вертикально и опускались в кювету с исследуемой водой на глубину, на 6–8 см превышающую необходимую для проведения опытов. В этом положении трубки оставляли на

5–6 минут, чтобы стенки их каналов основательно смачивались. Затем трубки приподнимали так, чтобы нижние концы капилляров оставались в воде на глубине около 0,5 см. Закрепив в таком положении капилляры в штативе, с помощью катетометра в них измеряли высоту поднятия воды (по уровню вершины мениска в капиллярах) и к каждому отсчету прибавляли поправку на мениск, равную 1/3 радиуса канала капилляра. В наших опытах использовался катетометр марки В-630. Точность определения уровня жидкости в капиллярах и в кювете (широком сосуде) составляла 0,01 мм. Перед каждым измерением капилляры очищали по известной методике [9].

Во всех экспериментах строго контролировались чистота капилляров, постоянство температуры (t = 24–26°С), высота воды в кювете, глубина погружения капилляров и т.д.

Значения коэффициента поверхностного натяжения питьевой водопроводной воды при различных физических воздействиях

Вода	σ, 10^3 Н/м	α, %
Дистиллированная	71,35	– 4,82
Питьевая водопроводная	62,98	7,82
Отстоянная в течение 24 ч водопроводная	67,91	0
Подвергнутая воздействию электрического разряда	61,8	9,88
Талая	60,43	12,37
Насыщенная воздухом	62,27	9,05
Насыщенная озоном:		
– через 10 мин. после барботирования	58,35	16,38
– через 1,5 часа после барботирования	62,32	8,96
Подвергнутая воздействию СВЧ волн в течение:		
– 10 мин	62,61	8,46
– 30 мин	57,96	17,16

Результаты измерений занесены в таблицу. Во всех случаях физическому воздействию подвергалась водопроводная вода, отстоянная в течение 24 часов.

В таблице приведены средние значения σ, измеренные одновременно тремя капиллярами.

Насыщение воды воздухом и озоном производилось в стеклянной трубке высотой 1 м и диаметром 40 мм. Воздух или озон подавали через мелкодисперсный рассекатель с нижней части трубки в течение 22 минут.

При скорости подачи газа 4 л/мин расход воздуха по объему составлял 88 л. В этом объеме содержание кислорода по объему равно 18,48 л и по массе – 26,4 г, из которого в одном литре воды растворяется 67,88 мг.

При той же скорости подачи смеси воздуха и озона расход последнего по массе составлял 352 мг, из которого в одном литре воды растворяется 9,68 мг. Количество растворенного в воде газа вычислялось по закону Генри [10].

Электрическая обработка воды производилась в стеклянной трубке высотой 7,5 см и диаметром 30 мм. С целью устранения влияния материалов эрозии электродов один из них (спираль из эмалированной меди) находился внутри стеклянной пробирки с диаметром 10 мм, опущенной в трубку с водой, а другой опоясывал эту трубку снаружи. Фактически вода располагалась между двумя барьерами электрического разряда с частотой 20 кГц, напряжением 10 кВ и током 100 мкА, длительность воздействия при этом составляла 1 минуту.

Как видно из таблицы, величина коэффициента σ, найденная нами для дистиллированной воды, достаточно близка к литературным данным [5]. Значение коэффициента σ для пресной воды, взятой из городского водопровода, почти совпадает с σ для воды, насыщенной воздухом. Это совпадение, по-видимому, связано с тем, что вода в водопроводную линию подается мощными насосами, хлорирована, в результате чего она имеет повышенную насыщенность газом. Озонирование воды значительно снижает ее поверхностное натяжение. Видно, что после 22-минутного барботирования озоном (время насыщения воды озоном составляет 22 мин [11]) коэффициент поверхностного натяжения воды уменьшается до $58{,}35\cdot10^{-3}$ Н/м, что на 8% меньше ее поверхностного натяжения до озонирования. Отметим, что нами было измерено поверхностное натяжение той же озонированной воды через 1,5 часа после озонирования (время распада озона в воде ~ 20 мин [6]). Опыты показали, что коэффициент σ для этого случая составляет $62{,}32\cdot10^{-3}$ Н/м, что почти совпадает с коэффициентом поверхностного натяжения исходной воды без озонирования.

Уменьшение величины σ озонированной воды с течением времени связано, по-видимому, с расщеплением молекул озона. Увеличение значения σ с $58{,}35\cdot10^{-3}$ до $62{,}32\cdot10^{-3}$ Н/м объясняется разложением озона уже через 20-минутного отстоя, а через 1,5 часа часть водородных связей восстанавливается и σ растет.

Как видно из таблицы, такой порядок уменьшения поверхностного натяжения наблюдается и для талой воды, а также для воды, подвергнутой электрической обработке.

Опыты показали, что облучение воды электромагнитным излучением то вызывает уменьшение поверхностного натяжения, причем это уменьшение зависит от времени ее обработки. С

другой стороны, при температуре 4°С равно $74{,}70\cdot10^{-3}$ Н/м, а при 80°С – $62{,}3\cdot10^{-3}$ Н/м, то есть каждые 5°С оно меняется на одну единицу. Для устранения в определенной степени процесса нагрева внеклеточной воды во время экспозиции мы предлагаем сантиметровый диапазон излучаемых электромагнитных волн.

В работе волны с выхода генератора, излучающего в сантиметровом диапазоне (в гигагерцовой области), с помощью прямоугольного рупора направляются на поверхность воды. При этом размеры стеклянного сосуда с водой известного объема подобраны строго по размеру рупора – так, чтобы вся излучаемая энергия приходилась на исследуемый объем воды. Известно, что фазовая скорость волны, распространяющейся вдоль волновода, больше скорости света, поэтому волна в волноводе характеризуется и большей длиной [12]. Используя это соотношение, можно вычислить длину волны, распространяющейся в пространстве, по формуле

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_в}{\sqrt{1+\left(\lambda_в/\lambda_{кр}\right)^2}},$$

где $\lambda_в$ – длина волны в волноводе, определяемая методом стоячих волн в измерительной линии; $\lambda_{кр}$ – критическая длина волны, зависящая от формы и размеров волновода. Поскольку в описываемых экспериментах длина волны в волноводе $\lambda_в$ выбиралась равной 4,1 см, а $\lambda_{кр}$ для данного волновода составляет 4,6 см, то из приведенной формулы получаем $\lambda_0 = 3{,}06$ см.

Выделяемую мощность можно определить по известной формуле [12]:

$$P_{выд} = P_{пад}\frac{4k}{(k+1)^2},$$

где $P_{пад}$ – мощность падающей волны, $к$ – коэффициент стоячей волны по напряжению. И, таким образом, находим мощность, приходящуюся на единицу объема воды. В нашем случае выделяемая мощность и мощность, приходящаяся на единицу объема воды, составили соответственно 426 мкВт и 1,29 мкВт/см^3.

Измерения σ отстоянной в течение 24 часов воды производились до и после 10- и 30-минутного облучения.

Результаты показали, что воздействие электромагнитными волнами сантиметрового диапазона уменьшает σ воды с $67{,}91\cdot10^{-3}$ до $62{,}61\cdot10^{-3}$ Н/м при 10-минутном и до $57{,}96\cdot10^{-3}$ Н/м при 30-минутном облучении. На основе этих данных нами рассчитаны коэффициенты физиологической активности воды по формуле [13]:

$$\alpha = \frac{\sigma_{о.в} - \sigma_{и.в}}{\sigma_{и.в}},$$

где $\sigma_{о.в}$ – коэффициент поверхностного натяжения отстоянной контрольной воды, $\sigma_{и.в}$ – коэффициент поверхностного натяжения исследуемой облученной воды.

Эти расчеты показали, что численные значения коэффициентов активности исследуемой воды составляют 8,46% при 10-минутном и 17,16% при 30-минутном воздействии электромагнитными волнами сантиметрового диапазона.

Таким образом, в экспериментах, связанных с биологическими откликами, непременно должны исследоваться начальные показатели самого растворителя, то есть воды, чтобы определить вклад энерго-информационного воздействия на собственные параметры последней или косвенно на показатель её активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девятков Н.Д. Влияние электромагнитного излучения миллиметрового диапазона длин волн на биологические объекты. *УФН*. 1973, (4), 453–468.
2. Гайдук В.Н., Хургин Ю.И., Кудрящева Р.А. Перспективы изучения механизмов нетеплового воздействия ЭМ-излучения и суб. мм-го диапазона на биологические активные соединения. *УФН*. 1973, (4), 461–468.
3. Хургин Ю.И., Чернавский Д.С., Шноль С.Э. Молекула белка-фермента как механическая система. *Труды Всесоюзного симпозиума по колебательным процессам в биологических и химических системах. Пущино-на-Оке, 21-26 марта 1966 г.* М.: Наука, 1967. 42–50.
4. Синицын Н.И., Петросян М.Б., Елкин В.А. Особая роль системы «мм–волны – водная среда» в природе. *Биомедицинская радиоэлектроника*. 1998, (1), 5–23.
5. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. *Химия воды и микробиология*. М.: Стройиздат, 1983. С. 14.
6. *Вода в дисперсных системах*. Под. ред. *Б.В*. Дерягина и др. М.: Химия, 1989. С. 132.
7. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. *Поверхностные силы*. М.: Наука, 1987. С. 359.
8. *Физический энциклопедический словарь*. М.: 1962, т.2, с. 277(608); 1965, т.4, с.56(592).
9. *Физический практикум*. Под ред. В.И. Ивероновой М.: Наука, 1967. т. 1, с. 240.
10. Герасимов Я.И. и др. *Курс физической химии*. М.: Химия, 1987. Т. 1, с. 215.
11. Кожинов В.Ф., Кожинов И.В. *Озонирование воды*. М.: Стройиздат, 1974. С. 18.
12. *Специальный физический практикум*. Под ред. А.А. Харламова М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. Ч. 3, с. 63, 66.
13. И 2008 0015, 24.01.2008. Мамедов Н.А., Гарибов Г.И., Алекберов Ш.Ш. *Способ определения сте-*

пени физиологической активности воды. Патент Азербайджанской Республики.

Поступила 31.05.12
После доработки 28.06.12

Summary

Under experimental investigation is the influence of various external factors such as electromagnetic waves, saturation by air and ozone, electrical discharge on the surface tension of water. Experiments have shown that the irradiation of water by electromagnetic waves causes reduction of the surface tension, the effect being dependent on the time of irradiation. The influence of electromagnetic waves in a centimeter range reduces the water surface tension from $67.91 \cdot 10^{-3}$ N/m to $62.61 \cdot 10^{-3}$ N/m during 10 minutes and to $57.96 \cdot 10^{-3}$ N/m during 30 minutes of radiation. The numerical value of the activity factor of the water under study becomes 8.46% and 17.16% for 10 minutes and 30 minutes of irradiation, respectively.

Keywords: water, surface tension, irradiation, activity of water.

Трансляционная симметрия примесных атомов слабопроводящих органических жидкостей

И. И. Берил, М. К. Болога

Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: mbologa@phys.asm.md

Методом термостимулированного разряда применительно к слабопроводящим органическим жидкостям показана их кластерно-кристаллическая структура. Получены зависимости тока термостимулированного разряда от температуры и времени разрядки, имеющие δ-образный вид. Термоионизация примесных центров происходит при строгих температурах по всему объему предварительно заряженной инжекцией жидкости, что возможно при эквивалентном пространственном расположении примесных центров и окружающих их атомов. Примененный метод позволяет анализировать весь объем жидкости.

Ключевые слова: термостимулированный разряд, органические жидкости, структура, примесные центры, трансляционная симметрия.

УДК 665.347.8

Доказательство трансляционной симметрии примесных атомов слабопроводящих органических жидкостей (растительные нефтяные масла и их фракции) основано на постоянстве энергии термической ионизации при эквивалентном пространственном расположении примесных атомов. В исследованиях использовался метод термостимулированного разряда (ТСР) заряженной суспензии минеральный воск–рафинированное подсолнечное масло (воск – органическое соединение, растворяющееся при 60–65°С в масле, дающее примесные атомы в жидкости). Экспериментальная установка (рис. 1) содержит экранирующую камеру, ячейку с исследуемой средой, камеру нагрева, источник высокого напряжения, сосуд Дьюара с жидким азотом и измерительные приборы. Электрическая схема включает цепь высокого напряжения для инжекции заряда в жидкость и цепь ТСР для регистрации тока и других характеристик.

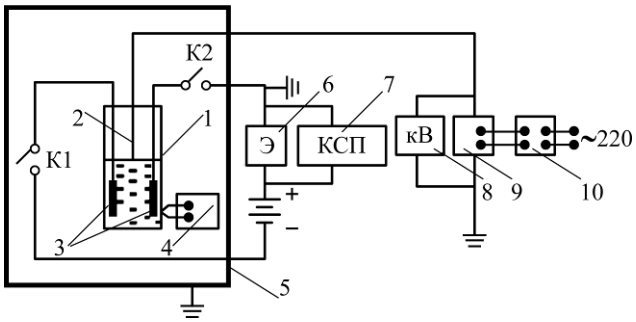


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – ячейка; 2 – высоковольтный электрод; 3 – электроды цепи ТСР; 4 – термопара; 5 – экран; 6 – электрометр; 7 – потенциометр; 8 – киловольтметр; 9 – источник высокого напряжения; 10 – вариатор.

Рабочий участок (рис. 2) состоит из цилиндрического прозрачного сосуда, в котором по центру сквозь фторопластовый изолятор установлен заостренный высоковольтный электрод. Острие расположено на 1 мм над поверхностью исследуемой суспензии. Два электрода цепи ТСР установлены в жидкости в цилиндрическом сосуде.

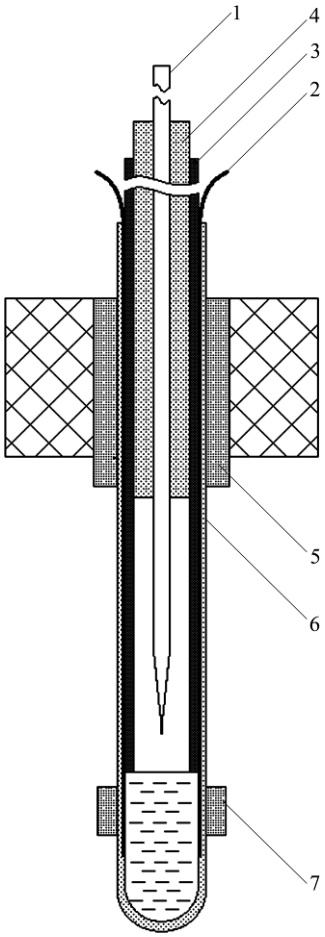


Рис. 2. Рабочий участок. 1 – высоковольтный электрод; 2 – электроды ТСР; 3 – трубка; 4 – держатель; 5 – изолятор; 6 – цилиндрический сосуд; 7 – кольцо.

© Берил И.И., Болога М.К., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 95–97.

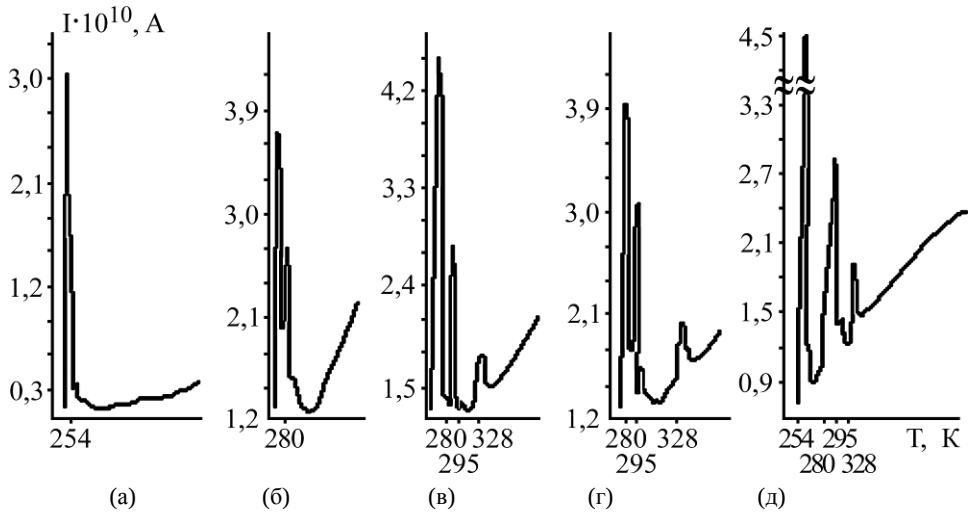


Рис. 3. Термотокограмма ТСР заряженной суспензии, φ: (а) – 0; (б) – 0,001; (в) – 0,004; (г) – 0,006; (д) – 0,01.

Для обеспечения полной релаксации заряда суспензию воск–масло первоначально нагревали до 100°С, затем инжектировали заряд и охлаждали до минус 18°С. После зарядки отключали цепь высокого напряжения, включали цепь ТСР и постепенно нагревали суспензию, регистрируя токи. Темп нагрева сохраняли постоянным.

На термотокограммах (рис. 3) наблюдаются характерные пики, определяющие энергии ионизации примесных центров и пик релаксации ионного заряда (первый), наблюдаемый при различных температурах. При отсутствии примесей или малой их концентрации (рис. 3а,б) количество и высота пиков ионизации электронных ловушек малы. С ростом концентрации дисперсной фазы возрастает количество примесных микроцентров, ответственных за захват инжектируемых электронов. Площади под пиками характеризуют концентрацию зарядов.

Из представленных термотокограмм следует, что при концентрации воска $C > 1\%$ электродный заряд сопоставим или превосходит ионный.

Ранее [1] была получена максимальная плотность инжектированного заряда, составляющая $3{,}6 \cdot 10^{-2}$ Кл/м^3 в постоянном пульсирующем поле отрицательной полярности при средней напряженности поля $E = 3 \cdot 10^5$ В/см. Измерение отношения площади под ионным пиком (первый на рис. 3д) к суммарной площади под двумя электродными пиками на термотокограмме показывает, что отношение ионного заряда к электронному равно 0,8, то есть электронных носителей заряда на 20% больше, чем ионных. Если примесные атомы занимают в жидкости неэквивалентные пространственные положения, то энергия ионизации захваченных ими электронов будет различной. Так как энергии взаимодействия с соседними атомами будут различными, то и примесные атомы ионизируются при различных температурах.

В опытах (рис. 3в–д) наблюдаются пики тока (второй, третий) при одинаковых температурах. Максимумы пиков имеют дельтообразный вид и при наложении пиков температуры совпадают, что свидетельствует о равенстве их энергии ионизации и эквивалентном пространственном положении, то есть выполняется трансляционная симметрия примесных атомов. Так как окружение примесных атомов (ближайшее) одинаково, то выполняется трансляционная симметрия и для ближайших соседних атомов жидкости. Слабопроводящие органические жидкости состоят из мелких кристаллических структур – кластеров, определяющих микро- и макроскопические характеристики вещества. В частности, изотропнность слабопроводящих органических жидкостей по электрофизическим характеристикам можно объяснить ориентацией атомов в кластерах по направлению поля, то есть атомы поляризуются и обладают дипольным моментом.

Экспериментальное доказательство кластерно-кристаллического строения жидкости требует переопределения ее вязкости, меняет механизм электропроводности, по-новому объясняет большинство явлений кинетической теории жидкости, переводя ее из молекулярно-кинетической в кластерно-кинетическую. «Прыжки» в жидкости совершают не атомы и молекулы, а кластеры.

Кластерная структура особенно проявляется в органических жидкостях и полимерах. Рентгеноструктурным анализом исследованы структуры ряда полимерных систем в широком интервале температур (вплоть до превышающих температуру плавления полимера на 100°С и более) [2]. Анализ дифракционных картин и кривых распределения электронной плотности показывает, что при плавлении, например полиэтилена, происходит изменение ромбической упаковки до гексагональной в жидком полимере, то есть кри-

сталличность полимера сохраняется в жидком состоянии.

Для слабопроводящих жидкостей, таких как дистиллированная вода с простыми молекулами, рентгенографическими исследованиями [3, 4] показано, что они имеют тетраэдрическую структуру при температурах до 4°С и ближний порядок кристалличности. С повышением температуры происходят изменение структуры и переход от тетраэдрической к более плотной упаковке молекул. Так как при плотной упаковке тетраэдров кластеры занимают больший объем, чем при плотной упаковке кубов, то плотность воды больше, чем плотность льда.

Кластерно-кристаллическая структура наблюдается и при достаточно высоких температурах. Например, в жидких металлах, относящихся к проводящим жидкостям, что свидетельствует о том, что механизм формирования кристаллических структур одинаков для всех жидкостей [5].

Таким образом, разработана новая методика исследований трансляционной симметрии атомов слабопроводящей жидкости. Получены зависимости тока термостимулированного разряда от температуры и времени в слабопроводящей суспензии воск–подсолнечное масло.

В зависимости от тока разрядки максимумы (пики) электронного тока наблюдаются при одинаковых температурах, что свидетельствует об эквивалентных положениях ионизирующихся примесных атомов, а это возможно только при соблюдении трансляционной симметрии атомов.

Электронный ток сопоставим по величине с ионным и при концентрации воска 1 вес.% он превосходит ионный на 20%.

Введение промежуточной кластерно-кристаллической структуры позволяет адекватно определить микрофизические характеристики жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бологa М.К., Берил И.И., Цуляну К.И. Кинетика зарядки суспензии воски–подсолнечное масло в поле инжектирующих электродов. *Электронная обработка материалов*. 1991, (5), 57–59.
2. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Физическая кинетика*. М.: Наука, 1979.
3. Данилов В.И. *Избранные труды*. Киев: Изд-во УССР, 1971. 600 с.
4. Скрышевский А.Ф. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
5. Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Буданов А.Ю. Акустические свойства жидких металлов в рамках кластерной модели. *Сборник научных трудов Курского госуниверситета «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики»*. 2012, (38), 57–67.

Поступила 06.07.12

Summary

The cluster-crystalline structure of weakly conducting organic liquids has been demonstrated using the thermostimulated discharge (TSD) method. The dependences of the TSD current on the temperature and discharge time are presented in a δ-like shape. The thermal ionization of the impurity centers occurs at the specified temperatures over the entire volume of the liquids charged previously by the charge injection, which is possible only when the impurity centers and adjacent atoms occupy the equivalent space positions. The applied methods allow one to analyse the total volume of the liquid studied.

Keywords: thermostimulated discharge; *organic liquids; structure; impurity centers; translational symmetry.*

Воспроизводство литого микропровода и резистивных элементов из него с электрическими параметрами заданного значения

Н. С. Димитраки

Технический университет Молдовы,
ул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2004, Республика Молдова, e-mail: s_dimitrachi@mail.ru

Рассматривается метод воспроизводства изолированного провода с заданным погонным сопротивлением при его литье и резистивных элементов с заданным сопротивлением при их изготовлении путем измерения упомянутых сопротивлений методом последовательного сравнения. При этом используется измерительная информация в управлении режимом литья микропровода или процессом изготовления упомянутых элементов, когда связь измеряемого объекта с измерительной цепью неомического (негальванического) характера. Описывается принцип метода, приводятся электрические схемы, поясняющие предложенный метод, проводится анализ погрешностей и предварительных его возможностей, даются рекомендации по его применению.

Ключевые слова: микропровод, литье, неомическая связь (гальваническая, резистивная), воспроизводство, сопротивления заданного значения.

УДК 681.2.08

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Литой микропровод в силу специфических особенностей метода его литья [1] отличается сравнительно высокой неоднородностью электрических и физических параметров. Например, погонное сопротивление *резистивного микропровода* на длине не более десяти метров может изменяться до десяти и более раз, а магнитная проницаемость микропровода из *ферромагнитных материалов* может изменяться в единицы раз, не остается постоянной и толщина его изоляционного покрытия [2].

Поэтому промышленная реализация этого метода для широкого использования микропровода в производстве высококачественных изделий из него сопряжена с решением ряда задач, и в первую очередь – с разработкой специальных методов и устройств для измерения при воспроизводстве микропровода заданных электрических и физических параметров непосредственно в процессе его литья.

Сложность измерения микропровода, как и изделия из него, в особенности в процессе их производства, заключается в наличии изоляционного покрытия на проводе и его движении. Это не позволяет объектам иметь омическую связь с измерительным устройством. Она может быть только неомического характера (полностью или частично) [3, 4]. Переходное сопротивление контактов неомической связи значительно больше измеряемого и по отношению к измерительной цепи включено последовательно с измеряемым объектом, вместе составляя одно целое [2].

Классические методы подразумевают наличие омического контакта измеряемого объекта с измерительной цепью, в связи, с чем использовать эти методы для решения поставленной задачи не представляется возможным.

Предложенные ранее методы решения этих задач отличаются низкой точностью, что отрицательно сказывается на качестве самого микропровода и изделий из него. Причина этого – присутствие в составе измеряемого сопротивления переходного сопротивления неомической связи, которое по отношению к измеряемым объектам (сопротивлению) включено последовательно, вместе составляя измеряемый двухполюсник.

ПРИНЦИП И АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОПРОВОДА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО ПРИ ИХ ВОСПРОИЗВОДСТВЕ

В работе рассматривается один из практически возможных методов высокоточного измерения микропровода и резистивных изделий из него при их воспроизводстве сопротивлением заданного значения, где связи указанных объектов с измерительным устройством частично неомического (емкостного) характера.

Метод построен на последовательном сравнении двух гармонических напряжений: $u(t) = U_m \sin\omega t$ и $u_{on}(t) = U_{on.m}\sin\omega t$. Амплитуда U_m первого $u(t)$ пропорциональна сопротивлению определенного участка l микропровода с погонным сопротивлением заданного значения $r_з$($U_m \sim r_з l$), а второго $u_{on}(t)$ пропорциональна сопротив-

© Димитраки Н.С., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(3), 98–101.

лению R ($U_{m.оп} \sim R$) со значением

$$R[\Omega] = Z_б[\Omega]/\delta r[\%], \qquad (1)$$

где $|Z_б| = \sqrt{\frac{r_з}{2\pi fC}}$ – эквивалентное электрическое сопротивление бобины с тянутым микропроводом с погонным сопротивлением заданного значения $r_з$; C – погонная емкость микропровода в бобине; f – частота измерительного сигнала; δr,% – допустимое относительное отклонение реального погонного сопротивления r литого микропровода от его заданного значения $\delta r = (r_з - r)/r_з$.

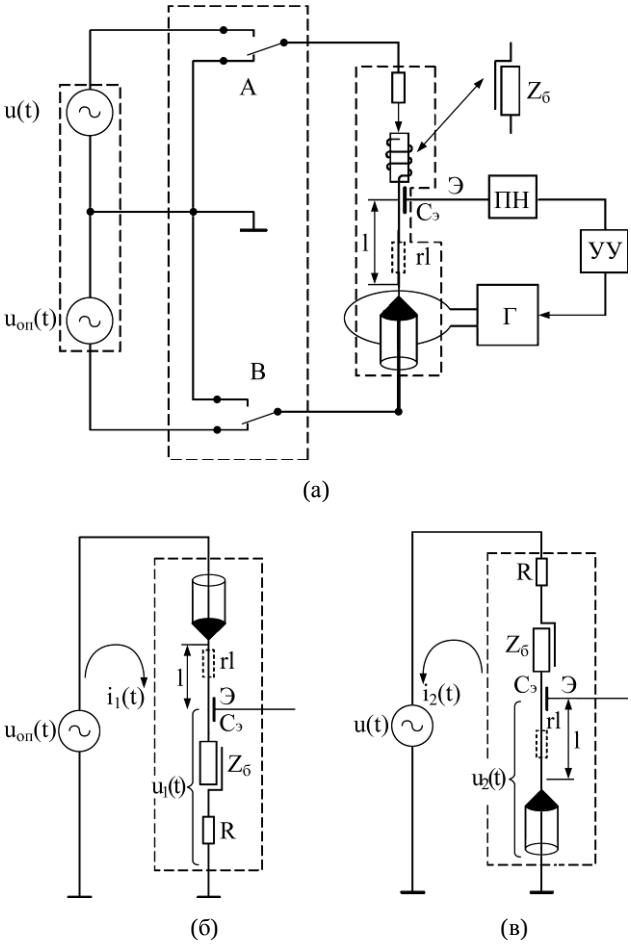


Рис. 1. Общая электрическая схема (а), поясняющая формирование сравниваемых напряжений: (б) – $u_1(t)$; (в) – $u_2(t)$.

Принцип метода поясняется схемами, показанными на рис. 1–2. Последовательная электрическая цепь (рис. 1), образованная измеряемым участком микропровода сопротивлением rl, бобиной с тянутым микропроводом эквивалентным сопротивлением (импедансом) $Z_б$ и добавочным резистором сопротивлением R, поочередно с частотой $\Omega < f$ коммутируется к одному или другому из выходов источника гармонических напряжений со значениями $u_{оп}(t) = U_{m.оп}\sin\omega t$ и $u(t) = U_m\sin\omega t$ соответственно (рис. 1а), где Ω – частота напряжения коммутации упомянутой электрической последовательной цепи. При подключении цепи сопротивлением $R + Z_б + rl$ к выходу с напряжением $u_{оп}(t)$ (рис. 1б) по ней потечет ток

$$i_1(t) = \frac{U_{моп}\sin\omega t}{R + Z_б + rl}, \qquad (2)$$

а при подключении ее к выходу с напряжением $u(t)$ (рис. 1в) потечет ток

$$i_2(t) = \frac{U_m\sin\omega t}{R + Z_б + rl} \qquad (2а)$$

направлением, обратным току $i_1(t)$.

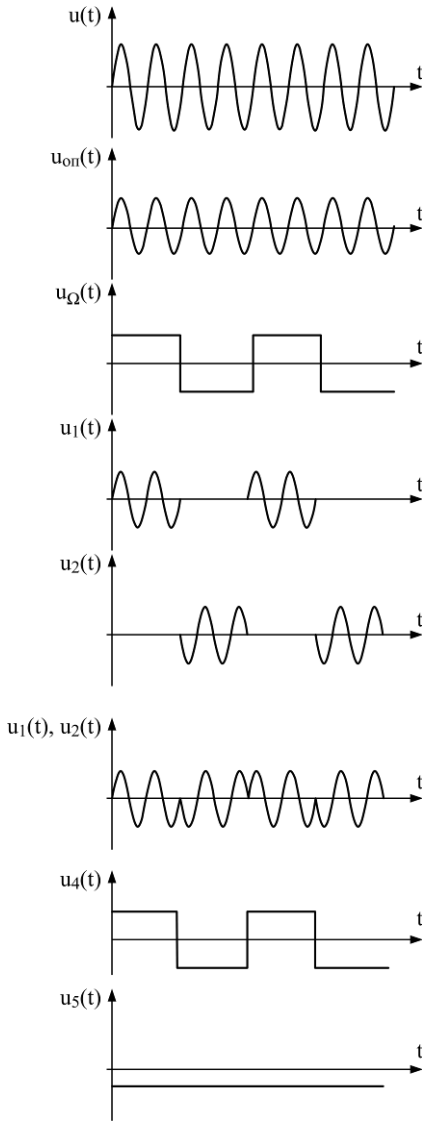


Рис. 2. Осциллограммы напряжения в основных узлах устройства с блок-схемой, показанной на рис. 1.

В первом случае ток $i_1(t)$ на сумме сопротивлений (R+$Z_б$) создает падение напряжения (рис. 1б, 2):

$$u_1(t) = \frac{R + Z_б}{R + Z_б + rl} U_{m.оп}\sin\omega t, \qquad (3)$$

а при подключении к выходу с напряжением $U_m\sin\omega t$ ток $i_2(t)$ на участок микропровода с соп-

Таблица 1. Данные расчета $\delta r = \varphi\left(K\frac{\sqrt{r}}{R},\%\right)$ при $R = 10^6$ Ω, $f = 10^5$ Гц, C = 160 пФ/м, где $K = 1/\sqrt{2\pi fC}$

	$R = 10^6$ Ω, $f = 10^5$ Гц, C = 160 пФ/м						
r, kΩ/м	0,1	1,0	10,0	50,0	100,0	500,0	1000
$Z_б = \sqrt{r/2\pi fC}$, kΩ	0,997	3,154	9,974	22,302	31,540	70,525	99,737
$\delta r = \frac{\lvert Z_б\rvert}{R} = K\frac{\sqrt{r}}{R},\%$ $K = 1/\sqrt{2\pi fC} = \text{const}$	0,0	0,03	0,1	0,2	0,3	0,7	1,0

ротивлением rl создаст следующее падение напряжения (рис. 1в, 2) значением:

$$u_2(t) = \frac{rl}{R + Z_б + rl} U_m \sin\omega t \qquad (4)$$

со знаком, обратным напряжению $u_1(t)$.

Напряжения $u_1(t)$ и $u_2(t)$ (рис. 2) через емкость $C_э$, образованную электродом Э и участком микропровода, что скользит по нем (емкость $C_э$ стабилизирована по значению [2]), поочередно во времени снимаются и подаются на усилитель – преобразователь переменного напряжения в постоянное ПН, входное сопротивление которого должно удовлетворять условию $R_{вх} >> 1/j2\pi fC_Э$ (рис. 1а, 2). Преобразованное напряжение воздействует на устройство управления (УУ) режимом литья микропровода таким образом, что в течение всего процесса сохраняется равенство

$$\frac{R + Z_б}{R + Z_б + rl} U_{m.on} \sin\omega t = \frac{rl}{R + Z_б + rl} U_m \sin\omega t,$$

обеспечивая при этом значение сопротивления r литого микропровода равным заданному значению $r_з$:

$$r = \frac{1}{l}\frac{U_{mоп}}{U_m} R = r_з \cdot \qquad (5)$$

Оценим степень возможного отклонения действительного значения сопротивления r от его заданного значения $r_з$, обусловленного присутствием в измеряемой цепи сопротивления элемента неомической связи (бобины с тянутым микропроводом) значением $Z_б \neq 0$:

1. $R >> |Z_б|$, и тогда согласно (5)

$$r = \frac{1}{l}\frac{U_{m.оп}}{U_m} R \approx r_з, \qquad (5а)$$

2. $R > |Z_б|$, и тогда

$$r = \frac{1}{l}\frac{U_{mоп}}{U_m}\left(R + Z_б\right) = r_X \neq r_з. \qquad (5б)$$

Неравенства (5а) и (5б) приводят к погрешности воспроизводства микропровода по погонному сопротивлению следующими значениями:

– абсолютным:

$$\Delta r = r_з - r_X = -\frac{1}{l}\frac{U_{m.оп}}{U_m}\lvert Z_б\rvert, \qquad (6)$$

– относительным:

$$\delta r = \frac{r_з - r_X}{r_з} = -\frac{\lvert Z_б\rvert}{R} = \sqrt{\frac{r}{2\pi fC}}\Big/R = \frac{1}{2\pi fC}\cdot\frac{\sqrt{r}}{R} = K\frac{\sqrt{r}}{R}, \qquad (7)$$

где $K = 1/2\pi fC$.

На рис. 3 по данным табл. 1 построена зависимость $\delta r = \varphi(\sqrt{r}/R)$ для случая, когда измерение сопротивления r при литье микропровода осуществляется сигналом той же частоты. Например: $f = 10^5$ Гц = const при сопротивлении, $R = 10^6$ Ω независимо от значения $r_з$.

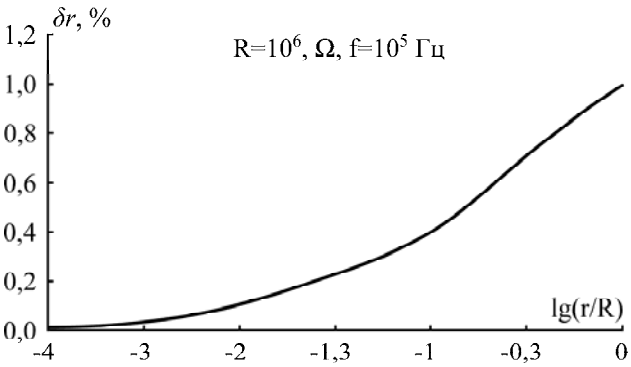


Рис. 3. Зависимость $\delta r = \varphi(\sqrt{r}/R)$ при измерении погонного сопротивления r сигналом той же частоты независимо от значения $r_з$.

Погонную емкость C при укладке микропровода на каркас бобиной «рядовая в навал», как показано в [2], можно принять постоянной и равной 160 пФ/м независимо от значения r.

Из рис. 3 видно, что погрешность δr при f = const и R = const с изменением r меняется, с ростом r – растет.

Для сохранения δr на заданном уровне для всех значений r можно менять либо f при

R = const, либо R при f = const. На рис. 4 приведен график $f = \varphi(r)$, когда δr = 1% и R = const.

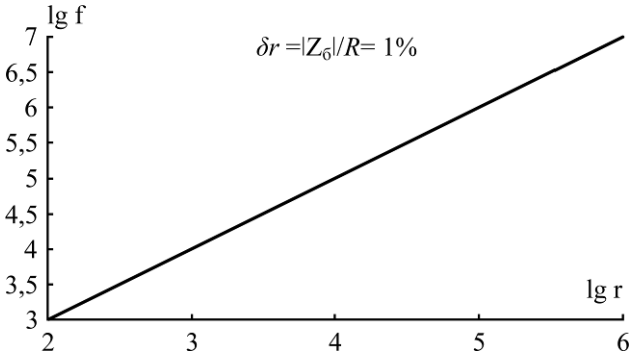


Рис. 4. Зависимость $\lg r = \varphi(\lg r)$ при относительной погрешности δr = 1% и добавочном сопротивлении R постоянного значения.

Таблица 2. Данные расчета $\lg r = \varphi(\lg r)$ при относительной погрешности $\delta r = |Z_б| / R$ = 1%

$\delta r = \lvert Z_б \rvert / R$ = 1,0 %					
r, Ω/м	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
f, Гц	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7

Принцип метода, схема измерения (рис. 1) и основные соотношения (1)–(7) остаются теми же и при воспроизводстве резистивных элементов из провода в изоляции. Разница только в том, что участок микропровода в изоляции сопротивлением rl заменяется изготавливаемым резистивным элементом – сопротивлением R_x.

Отметим, что при воспроизводстве резистивных элементов в отличие от воспроизводства провода в изоляции наряду с погрешностью от несильного выполнения неравенство $R >> Z_б$ присутствует и погрешность воспроизводства $R_з$, обусловленная их реактивными составляющими распределенной индуктивностью L и емкости C в обмотке. На значение этой погрешности δR наряду с L и C влияют также тип обмотки резистивного элемента и его габаритные размеры, например:

– для резистивных элементов с однослойной обмоткой и укладкой провода шагом $h \geq d$, где d – диаметр провода, погрешность δR определяется равенством

$$\delta R = \frac{R_з - R_p}{R_з} = f^2\left[3R_з^2C^2l^2 + 13ClL - 20\frac{L^2}{R_з^2}\right], \qquad (8)$$

а для элементов с обмоткой типа «рядовая в навал» [3], где $h < d$, следующим равенством:

$$\delta R_x = \frac{R_з - R_p}{R_з} = -3a^2 f^2 R_з^4. \qquad (9)$$

Здесь R_p – реальное значение сопротивления воспроизводимого резистивного элемента, $a = C/2r$, $2l$ – длина обмотки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный метод применим для воспроизводства проводов в изоляции погонным сопротивлением заданного значения при непрерывном его литье, а также резистивных элементов из него. Погрешности δr и δR их воспроизводства в заданный номинал сопротивления определяются отношениями $|Z_б|/R$ и $|Z_б|/R_з$ соответственно. Путем выбора частоты f измерительного сигнала погрешности δr может быть сделано сколь угодно малого значения. Что касается δR, то эта погрешность имеет ограниченные значения, в особенности при воспроизводстве резисторов небольших номиналов из высокоомного микропровода.

Метод прост в реализации и может быть внедрен в установках для непрерывного литья провода в изоляции, например микропровода и резистивных изделий из него непосредственно в процессе их воспроизводства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ изготовления литых проводов в сплошной стеклянной изоляции. Красинков В.Г., Реман А.В., Трояновский В.В. Опубл. в Б.И., 1963, № 3 А.С. 149168 (СССР).
2. Шубин В.В., Зимодро А.Ф. Прибор для бесконтактного измерения погонного сопротивления высокоомных микропроводов в стеклянной изоляции. *Микропровод и приборы сопротивления*. Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1970. Вып. VII, с. 51–59.
3. Dimitraki N.S. and Dimitraki S.N. Measurement of a Conductor Cross Sectional Area. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(1), 69–72.
4. Dimitraki N.S. and Dimitraki S.N. Measuring the Resistance of Resistors in the Winding Process with Insulated Wire. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 173–177.

Поступила 11.09.12

Summary

The paper considers the method of production of insulated wire with the specified linear resistance while casting and of the production of resistive elements with the specified resistance at their manufacturing. To this end, the mentioned resistances are measured by successive comparison using the measurement information in the control of either regimes of microwire casting or of the process of manufacture of mentioned elements. This is the case when the relationship between the measured object and the measuring circuit is non-Ohmic (not galvanic). In the paper the principle of the method is described, circuit diagrams are given that illustrate the proposed method, potential errors and limits of the method are analyzed, recommendations for its use are provided.

Keywords: microwire, casting, non-Ohmic relationship, reproduction, resistance of set value, sequential comparison, stress.

Памяти второго президента Академии наук Молдовы Александра Александровича Жученко

(25.09.1935 – 01.06.2013)

Академик А.А. Жученко, специалист в области прикладной генетики и теоретических основ селекции сельскохозяйственных растений, родился 25 сентября 1935 г. в г. Ессентуки Ставропольского края. В 1960 г. с отличием окончил Высший сельскохозяйственный институт им. В. Коларова (Болгария). В 1960–1966 гг. – агроном, директор совхоза, управляющий отделением Министерства сельского хозяйства МССР; 1967–1976 гг. – директор Молдавского НИИ орошаемого земледелия и овощеводства (г. Тирасполь), одновременно (с 1973 г.) – генеральный директор НПО «Днестр»; 1976–1977 гг. – вице-президент и 1977–1989 гг. – президент Молдавской академии наук; основатель и первый директор (1980–1989) Института экологической генетики АН РМ.

В июне 1977 г. А.А. Жученко был избран президентом АН Молдовы. Благодаря его активной научно-административной деятельности возросла роль академии в координации научных исследований в республике, для первоочередного решения был предложен ряд крупных проблем регионального характера; определены принципы целевого финансирования и создания современной научно-производственной экспериментальной базы. Получили развитие хозрасчетные, проектно-конструкторские и проектно-технологические бюро, опытные предприятия, был создан хозрасчетный академический Центр автоматизации научных исследований и метрологии, организована система коллективного пользования научным оборудованием. Значительные усилия президента А.А. Жученко были направлены на развертывание капитального строительства и собственной современной экспериментальной и опытно-производственной базы. Создано специальное хозрасчетное подразделение – «Академремстрой»; разработан план перспективного развития академии, предусматривающий строительство нового академгородка.

Академиком А.А. Жученко опубликовано 665 научных работ, в том числе 25 монографий. По важнейшим направлениям фундаментальных исследований созданы научные школы, подготовлено 57 кандидатов и докторов наук. Разработанное А.А. Жученко учение об адаптивном потенциале культурных растений широко используется в селекционных программах, зональных системах земледелия, научно-практических руководствах и рекомендациях, методиках, пособиях, концепциях, монографиях и др. В национальной стратегии сохранения биоразнообразия любой страны развитие адаптивного сельского хозяйства является необходимым условием ее реализации.

В 1989–1992 гг. А.А. Жученко – заместитель председателя Государственного комитета СССР по науке и технике; 1992–2009 гг. – вице-президент Российской академии сельскохозяйственных наук, заведующий кафедрой генетики Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева и лабораторией рекомбиногенеза Всероссийского НИИ сельскохозяйственной биотехнологии (1992–2007); 2009–2013 гг. – советник Россельхозакадемии.

Фундаментальные исследования академика А.А. Жученко в области частной и экологической генетики культурных растений, селекции растений, а также стратегии адаптивной интенсификации сельского хозяйства получили мировое признание. Александр Александрович известен не только как выдающийся ученый в области генетики и агроэкологии, но и как талантливый стратег и организатор научных исследований в области агропромышленного комплекса.

Был избран член-корреспондентом Академии наук России, академиком Академии сельскохозяйственных наук России, академиком Академии экологических наук России. Заслуженный деятель науки Российской Федерации (1995). Награжден орденами Ленина (1966), Октябрьской революции (1973), тремя орденами Трудового Красного Знамени (1971, 1981, 1985), «За заслуги перед Отечеством» IV степени (2006), медалями СССР, России и Болгарии, Золотой медалью им. Н.И. Вавилова (1974), Большой Золотой медалью Словацкой академии наук (1982), тремя Золотыми медалями ВДНХ.

Широкий кругозор, профессиональная эрудиция, незаурядные организаторские способности, доброта и отзывчивость снискали А.А. Жученко заслуженный авторитет и глубокое уважение ученых и коллег по совместной работе.

Светлая память об Александре Александровиче навсегда сохранится в наших сердцах.

Редколлегия журнала

Памяти Фархада Хикматовича Бурумкулова

15 марта 2013 года после продолжительной болезни ушел из жизни заведующий лабораторией № 11, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники России Фархад Хикматович Бурумкулов.

Фархад Хикматович в 1965 году окончил конструкторско-механический факультет МВТУ им. Н.Э. Баумана.

В 1966 году успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование неустановившихся колебаний трансмиссий машин».

Дальнейшая трудовая деятельность Фархада Хикматовича проходила во Всесоюзном институте стандартизации и метрологии Госстандарта: старший преподаватель, заведующий кафедрой, заместитель директора по учебно-методической работе.

В 1980 году Фархад Хикматович переходит на работу в ВНПО «Ремдеталь» на должность заведующего лабораторией № 11 «Оценка работоспособности и долговечности восстановленных деталей», где трудился и после объединения «Ремдетали» с ГОСНИТИ. Именно в это время в полной мере проявились его организаторские способности. Им была организована лаборатория по исследованию работоспособности соединений и надежности деталей машин.

В 1987 году Ф.Х. Бурумкулов защитил докторскую диссертацию на тему «Совершенствование методов и средств испытаний машин». В 1989-м ему было присвоено звание профессора.

Продолжая трудиться в ВНПО «Ремдеталь», профессор Ф.Х. Бурумкулов обобщил выполненные исследования и выпустил книгу «Работоспособность соединений и деталей машин». Работая над проблемами методов и средств испытаний, он параллельно творчески и грамотно решал вопросы восстановления деталей машин.

Под руководством и при непосредственном участии Ф.Х. Бурумкулова была выполнена работа по созданию ресурсосберегающих абразивных инструментов на основе вторичного сырья для обработки трещин, фасок отверстий, галтельных переходов восстанавливаемых деталей. Проведены теоретические исследования, обоснованы технологии получения абразивных инструментов из изношенных абразивных кругов, разработаны технология и средства для ее реализации, которые успешно внедрены на ремонтных предприятиях Мордовии.

Более 20 лет профессор Ф.Х. Бурумкулов активно трудился над созданием эффективных технологий восстановления деталей электроискровым легированием и комбинированными методами, а также ремонтных технологий применительно к агрегатам автотракторной техники, основанных на использовании восстановленных деталей и обеспечивающих 100% ресурс. Накопленный опыт представлен в книге авторского коллектива под руководством Фархада Хикматовича «Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика)», вышедшей в 2003 году и высоко оцененной специалистами в России и во многих зарубежных странах.

Ф.Х. Бурумкулов – автор более 200 научных трудов, в том числе семи монографий, сорока пяти изобретений.

Результаты научных достижений профессора Ф.Х. Бурумкулова признаны научно-технической общественностью как важнейшие в совершенствовании техники. Он награжден почетными знаками «За заслуги в стандартизации», «За заслуги в изобретательстве», двенадцатью золотыми и серебряными медалями ВДНХ и ВВЦ, дипломом 1-й степени и тремя почетными грамотами ВДНХ СССР и ВВЦ.

Научные разработки профессора Ф.Х. Бурумкулова широко внедрены для практического применения через Государственные стандарты и отраслевые руководящие документы, а также непосредственно в производство ряда отраслей промышленности.

Созданная под руководством и при непосредственном участии Ф.Х. Бурумкулова специальная научно-исследовательская лаборатория на базе Мордовского государственного университета, основные разработки которой базируются на использовании электроискрового метода обработки металлических поверхностей, широко известна в России как школа для подготовки высококвалифицированных специалистов, в том числе докторов и кандидатов наук. Под руководством ученого успешно защитили докторские и кандидатские диссертации десять специалистов.

Ф.Х. Бурумкулов вел важную научно-организационную работу, являясь членом двух ученых советов по защите докторской и кандидатской степеней.

В 1995 году доктор технических наук, профессор Ф.Х. Бурумкулов награжден почетным званием «Заслуженный деятель науки и техники РФ».

Коллектив ГНУ ГОСНИТИ выражает искреннее соболезнование семье покойного.

Светлая память о Фархаде Хикматовиче Бурумкулове навсегда останется в наших сердцах.

Коллектив ГНУ ГОСНИТИ
Россельхозакадемии